

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LYANE MARISE MOREIRA ROCHA COSTA

MATRIZES VÍTREAS DE TELURITO NÃO LINEAR
DOPADO COM NEODÍMIO PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS

JUIZ DE FORA

2016

LYANE MARISE MOREIRA ROCHA COSTA

MATRIZES VÍTREAS DE TELURITO NÃO LINEAR
DOPADO COM NEODÍMIO PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Física.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria José Valenzuela
Bell

Co-orientador: Prof.Dr.Virgílio C. Anjos
Coordenador: Prof.Dr.Fernando Sato

JUIZ DE FORA

2016

LYANE MARISE MOREIRA ROCHA COSTA

MATRIZES VÍTREAS DE TELURITO NÃO LINEAR
DOPADO COM NEODÍMIO PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Física.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria José Valenzuela
Bell

Co-orientador: Prof.Dr. Virgílio C. Anjos
Coordenador: Prof.Dr. Fernando Sato

JUIZ DE FORA

2016

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Costa, Lyane Marise Moreira Rocha.

Matrizes Vítreas de Telurito Não Linear Dopado com Neodímio para Aplicações Ópticas / Lyane Marise Moreira Rocha Costa. -- 2016.

181 f.

Orientadora: Maria José Valenzuela Bell

Coorientador: Virgílio Carvalho dos Anjos

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, ICE/Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

1. Laser de estado sólido. 2. Óptica não linear. 3. Emissão laser do neodímio. 4. Telurito dopado com Nd . I. Bell, Maria José Valenzuela, orient. II. Anjos, Virgílio Carvalho dos , coorient. III. Título.

À minha mãe Regina Rocha, que me apoiou
em todos os momentos durante esta jornada...

Dedico.

AGRADECIMENTOS

- Colaborações:
 - CIMaP (Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique), Universidade de Caen, Baixa Normandia, França.
 - Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos, Faculdade de Tecnologia de São Paulo.
- Agências de Fomento:
 - CAPES
 - CNPq
- Laboratório de Espectroscopia de Materiais, UFJF
- Orientação: Prof^a. Dr^a. Maria José V. Bell

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	II
LISTA DE TABELAS	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
1 INTRODUÇÃO	10
1.1 INTRODUÇÃO	10
1.2 BREVE REVISÃO HISTORICA SOBRE DESENVOLVIMENTO DE LASERS DE ESTADO SÓLIDOS.....	10
1.3 MOTIVAÇÃO.....	22
1.4 OBJETIVOS	23
2 MATERIAIS.....	26
2.1 MATERIAIS VÍTREOS	26
2.1.1 Definição	26
2.1.2 Comparativo de Cristais e Vidros Dopados como Meio Ativo Laser	28
2.2 VIDROS TELURITO	29
2.2.1 Dióxido de Telúrio (TeO ₂).....	29
2.2.2 Vidro Telurito Misto (TeO ₂ -ZnO).....	30
2.3 NEODÍMIO	34
2.4 NANOPARTICULAS METALICAS	36
3 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDRO TELURITO MISTO	40
3.1 INTRODUÇÃO	40
3.2 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS	40
4 METODOLOGIA PARA ANÁLISE.....	43
4.1 INTRODUÇÃO	43
4.2 ABSORÇÃO ULTRA-VIOLETA E VISÍVEL (U-VIS)	43
4.2.1 Interação da Radiação com a Matéria.....	43
4.2.2 Absorção Óptica.....	44
4.2.3 Aparato experimental	45
4.3 ANÁLISE NA TEORIA DE JUDD-OFELT	46
4.4 FOTOLUMINESCÊNCIA	49
4.4.1 Emissão induzida e emissão espontânea	49
4.4.2 Aparato experimental	51

4.5	FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO E TEMPO DE VIDA RADIATIVO	52
4.5.1	Tempo de Vida	52
4.5.2	Aparato experimental	53
4.6	ESCTROSCOPIA DE ÓPTICA NÃO LINEAR VIA VARREDUR A EM Z	55
4.6.1	Introdução	55
4.6.2	Modelo teórico para a Varredura em Z.....	58
4.6.3	Absorção Não Linear e Absorção Saturável.....	60
4.6.4	Montagem de Espectroscopia de Varredura em Z	70
4.7	CAVIDADE LASER E EMISSÃO EM MODO CONTÍNUO	74
4.7.1	Inversão de População e Equações de Taxa	74
4.7.2	Cavidade laser	76
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1	PROPRIEDADE ESPECTROSCÓPICAS E DE LUMINESCÊNCIA	81
5.1.1	Absorção UV-Vis-NIR e Parâmetros de Judd-Ofelt.....	81
5.1.2	Luminescência, Tempo de Vida, Eficiência Quântica e Equações de Taxa ..	83
5.2	PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES	88
5.2.1	Refração Não Linear	89
5.2.2	Absorção Não Linear.....	91
5.3	EMISSÃO LASER EM MODO CONTÍNUO	98
6	CONCLUSÃO	103
	REFERÊNCIAS.....	105
	ANEXO A - SIMULAÇÃO EM MATHCAD DA TEORIA DE JUDD-OFELT PARA O ÍON ND ³⁺	A1
	ANEXO B - PROGRAMA DE CONTROLE Z-SCAN EM LABVIEW.....	B1
	ANEXO C - SIMULAÇÃO EM MATHCAD DAS EQUAÇÕES DE TAXA	C1
	ANEXO D - ARTIGOS PRODUZIDOS.....	D1
	ANEXO E - FOTO DA CAVIDADE RESSONANTE EM DESENVOLVIMENTO NO LEM.....	E1

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - PRIMEIRO PROTÓTIPO MASER DE AMÔNIA E INVENTOR CHARLES H. TOWNES. BOCAL DE AMÔNIA À ESQUERDA NA CAIXA, AS QUATRO BARRAS DE BRONZE NO CENTRO SÃO O SELETOR DE ESTADO QUADRUPOLO E A CAVIDADE RESSONANTE ESTÀ À DIREITA.	10
FIGURA 2 – (ACIMA) ESQUEMA DO PRIMEIRO DISPOSITIVO LASER DE RUBI. (ABAIXO) FOTO DE UM DISPOSITIVO LASER DE RUBI. ERA COMPOSTO POR UM CRISTAL DE RUBI ROSA (SAFIRA COM IMPUREZAS DE CR ³⁺), OPTICAMENTE BOMBEADO POR UMA LÂMPADA FLASH HELICOIDAL QUE CERCAVA O CRISTAL CILÍNDRICO DO LASER. AS EXTREMIDADES PARALELAS DO CRISTAL RUBI FORAM PRATEADAS, COM UM PEQUENO ORIFÍCIO EM UMA DELAS PARA EMITIR RADIAÇÃO. AS SUPERFÍCIES REFLETORAS FORMAVAM O RESSONADOR ÓPTICO. O COMPRIMENTO DE ONDA DE SAÍDA FOI 694NM. [4]	11
FIGURA 3 - EM 1984, QUANDO COMEÇOU A OPERAR, NOVA ERA O LASER MAIS PODEROSO DO MUNDO. OS PULSOS LASER ERAM GERADOS COM 10 FEIXES (ACIMA), QUE ERAM DIRECIONADOS A UMA CAMARA DE 5M DE DIAMETRO (ESQUERDA), DENTRO DA CAMARA A LUZ LASER ERA FOCADA EM ALVOS DA ORDEM DE 70MM (DIREITA). [6]	13
FIGURA 4 – CONFIGURAÇÃO OSCILADOR PARAMÉTRICO ÓTICO UNITÁRIO RESSONANTE GERANDO LUZ EM INFRA-VERMELHO MÉDIO. TODOS OS ESPELHOS SÃO ALTAMENTE REFLEXIVOS NO COMPRIMENTO DE ONDA DO SINAL E TRANSPARENTES AO FEIXE OCIOSO E AO BOMBEIO. [7]	15
FIGURA 5 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UMA CAVIDADE LASER ND:YAG BOMBEADA LÂMPADA FLASH. [9]	16
FIGURA 6 - A - LASER PULSADO TI:SAFIRA AUTO MODO TRAVADO. ATUALMENTE UMA DAS FONTES DE EXCITAÇÃO LASER PREFERIDA NA MAIORIA DAS INVESTIGAÇÕES DE MICROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MULTIFOTON. LASERS MODO TRAVADOS TI:SAFIRA FORNECEM UMA LARGA BANDA DE EMISSÃO, DE 690 À 1050NM, COM LARGURAS DE PULSO APROXIMADAMENTE 100 FS. PARA GARANTIR A REFRIGERAÇÃO ADEQUADA E CONTROLE DE UMIDADE DO CRISTAL DO LASER, GÁS NITROGÊNIO É BOMBEADO PARA A CAVIDADE LASER SELADA, QUE É MANTIDA A UMA TEMPERATURA CONSTANTE POR UM CHILLER EXTERNO. [11] B- PARTE DE UM LASER DE TI-SAFIRA; A LUZ VERMELHA À ESQUERDA É O CRISTAL DE TI:SAFIRA; A LUZ VERDE É A LUZ DE BOMBEIO ESPALHADA POR UM ESPELHO. NA FOTO APARECE O OSCILADOR DO SPECTRA PHYSICS TI:SAFIRA TSUNAMI, BOMBEADO PELO MILLENIA EM 532 NM. [12]	20
FIGURA 7- ILUSTRAÇÃO DA ESTRUTURA DE UM DIODO LASER SIMPLES DE ARSENETO DE GALIO. [13].....	22
FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO COMPARATIVA ENTRE AS ESTRUTURAS AMORFA (B) E CRISTALINA (A) DE UM MESMO COMPOSTO. [40]	26
FIGURA 9 – VARIAÇÃO DO VOLUME ESPECÍFICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. [41].....	27
FIGURA 10 - DIAGRAMA DE FASE DOS VIDROS ZINCO TELURITOS (LINHA SÓLIDA (A), CORRESPONDE À TAXA DE RESFRIAMENTO ~ 1 K/MIN E A LINHA PONTILHADA CORRESPONDE À TAXA DE RESFRIAMENTO ~ 10 K/S) [57].	31
FIGURA 11 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA DE VIDROS ZINCO TELURITO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ZNO, DE 0 A 40% MOL [57,59].	33
FIGURA 12 – VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VITREA NOS VIDROS ZNO-TEO ₂ [57,59].	34

FIGURA 13 - ÍONS DE NEODÍMIO EM VÁRIOS TIPOS DE CRISTAIS IÔNICOS E TAMBÉM EM VIDROS, ATUAM COMO UM MEIO ATIVO LASER, NORMALMENTE EMITEM LUZ DE 1064NM ATRAVÉS UMA TRANSIÇÃO ATÔMICA PARTICULAR DO ÍON DE NEODÍMIO, APÓS SER "BOMBEADO" PARA UM ESTADO EXCITADO POR UMA FONTE EXTERNA. [60].....	35
FIGURA 14 - PLACAS DE VIDRO DOPADO COM NEODÍMIO USADAS EM LASERS EXTREMAMENTE DE ALTA POTÊNCIA PARA FUSÃO DE CONFINAMENTO INERCIAL. [61]	36
FIGURA 15 – APARENCIA FINAL DAS AMOSTRAS DE VIDRO MISTO TZO. A COMPOSIÇÃO INDIVIDUAL ESTA INDICADA NA FIGURA, SEMPRE EM %WT.....	41
FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO DA INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA. O FEIXE LUMINOSO INCIDENTE DE INTENSIDADE I_0 É PARCIALMENTE REFLETIDO (I_R), ABSORVIDO (I_A), TRANSMITIDO (I) E ESPALHADO (I_{ES}). A ENERGIA ABSORVIDA DO FEIXE PODE GERAR AINDA EMISSÃO DE RADIAÇÃO DE INTENSIDADE (I_{EM}). [65].....	44
FIGURA 17 – ESQUEMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA O NEODÍMIO TRIVALENTE. AS SETAS REPRESENTAM A AS TRANSIÇÕES DE ABSORÇÃO. [69].....	46
FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE NÍVEIS ATÔMICOS HIPOTÉTICOS EM PARALELO AOS MODOS DE RADIAÇÃO. O ÁTOMO DECAI DO ESTADO 2 PARA O ESTADO 1 DEVIDO A INTERAÇÃO COM O MODO DE RADICAÇÃO DO MEIO ÓPTICO, L. AO MESMO TEMPO, O MODO FAZ UMA TRANSIÇÃO DO ESTADO $ N_L >$ PARA O ESTADO $ N_{L+1} >$	49
FIGURA 19 – ESQUEMA DO APARATO DE FOTOLUMINESCÊNCIA UTILISADO NA UNICAEN. O LASER DE TITÂNIO-SAFIRA (TI:SI) SPECTRA-PHYSICS MODELO 3900S É FONTE DE EXCITAÇÃO. O FEIXE É FOCALIZADO NA AMOSTRA COM UMALENTE DE DISTÂNCIA FOCAL DE 8CM. A LUZ EMITIDA PELA AMOSTRA É COLETADA COM UM DETECTOR DE FIBRA ÓPTICA E ESTE SINAL É ANALISADO COM O AUXÍLIO DE UM ANALISADOR DE ESPECTRO ÓPTICO (OSA) YOKOGAWA AQ-6315.....	51
FIGURA 20 – APARATO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DO LEM. A AMOSTRA EXCITADA COM UM DIODO LASER EMITINDO EM 532 NM E MODULADO POR UM “CHOPPER” EM 100 HZ. O SINAL DE LUMINESCÊNCIA COLETADO E DISPERSO POR UM MONOCROMADOR TZERNY-TURNER (MODELO ESPECTRAL PRODUTOS TK488). DETECTADO POR UM DETECTOR DE PGTO928 E ANALISADO POR UM AMPLIFICADOR 555 SRS ACOPLADO A UM COMPUTADOR. [65]	52
FIGURA 21 – EQUIPAMENTO DISPONIVEL NA UNICAEN PARA O EXPERIMENTO DE FOTOLUMINESCENCIA RESOLVIDA NO TEMPO. O FEIXE EMITIDO PELO OPO É FOCADO SOBRE A AMOSTRA COM AUXÍLIO DE UMALENTE APROPRIADA. ENTÃO A LUZ PRODUZIDA PELA AMOSTRA É RECOLHIDA COM UMA NOVALENTE PARA O FOTOMULTIPLICADOR E FINALMENTE ATINGE O DETECTOR QUE ENVIA O SINAL PARA O OSCILOSCÓPIO. UM FILTRO É COLOCADO ANTES DO FOTOMULTIPLICADOR PARA CORTAR O FEIXE DE EXCITAÇÃO E DEIXAR APENAS A LUMINESCÊNCIA DA AMOSTRA PASSAR.....	54
FIGURA 22 – ESQUEMA DA MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA FOTOLUMINESCENCIA RESOLVIDA NO TEMPO NO LEM. PARA A MEDIDA DE A MEDIDA DE TEMPO DE VIDA O LASER DE DIODO FOI OPERADO NO MODO PULSADO UTILIZANDO UM MODULADOR EXTERNO. DEVE-SE USAR FILTROS APROPRIADOS PARA BLOQUEAR A PASSAGEM DA LUZ DO LASER PARA O DETECTOR. O SINAL DO DETECTOR É MEDIDO POR UM OSCILOSCÓPIO DA TEKTRONIX MODELO TDS-2020, E ENVIADO AO MICROCOMPUTADOR. [62,65]	55
FIGURA 23 - O EFEITO KERR EM FORMA LONGITUDINAL (A); EM FORMA TRANSVERSAL (B), UMALENTE NÃO-LINEAR SURGE CENTRO DO PERFIL DO FEIXE INCIDENTE. [82]	56
FIGURA 24 - ESQUEMA DO EXPERIMENTO Z-SCAN ONDE D É O DETECTOR, Z A DISTÂNCIA AO PLANO FOCAL DALENTE E R, O RAI DO FEIXE LASER.....	59

- FIGURA 25 – ESQUEMA DA MONTAGEM Z-SCAN. O FEIXE DE EXCITAÇÃO É UM SPECTRA-PHYSICS MAI TAI HP. NA SAÍDA DO FEIXE FOI POSICIONADO UM POLARIZADOR FOI POSICIONADO UM POLARIZADOR LINEAR GLAN-LASER (GL-5) COMO ATENUADOR. O FEIXE É FOCALIZADO NA AMOSTRA POR UMA LENTE. O PORTA AMOSTRAS FOI MONTADO SOBRE UM ESTÁGIO DE DESLOCAMENTO ILS250CCL CONTROLADO POR UM DISPOSITIVO SMC100CC LIGADO AO COMPUTADOR. O FEIXE DE EXCITAÇÃO ATRAVESSA A AMOSTRA, E ENTÃO PASSA PELA ÍRIS PARA DEPOIS SER FOCALIZADO EM UM DETECTOR DE SILÍCIO POR UMA LENTE DE 10CM DE FOCO.71
- FIGURA 26 – FOTO DA MONTAGEM Z-SCAN DO LEM. O FEIXE DE EXCITAÇÃO É UM SPECTRA-PHYSICS MAI TAI HP. NA SAÍDA DO FEIXE FOI POSICIONADO UM POLARIZADOR FOI POSICIONADO UM POLARIZADOR LINEAR GLAN-LASER (GL-5) COMO ATENUADOR. O FEIXE É FOCALIZADO NA AMOSTRA POR UMA LENTE. O PORTA AMOSTRAS FOI MONTADO SOBRE UM ESTÁGIO DE DESLOCAMENTO ILS250CCL CONTROLADO POR UM DISPOSITIVO SMC100CC LIGADO AO COMPUTADOR. O FEIXE DE EXCITAÇÃO ATRAVESSA A AMOSTRA, E ENTÃO PASSA PELA ÍRIS PARA DEPOIS SER FOCALIZADO EM UM DETECTOR DE SILÍCIO POR UMA LENTE DE 10CM DE FOCO. O DETECTOR ESTÁ LIGADO A UMA PLACA DE AQUISIÇÃO DE DADOS (NI-DAQ) LIGADA AO COMPUTADOR.71
- FIGURA 27 – INTERFACE DO PROGRAMA DE CONTROLE E AQUISIÇÃO DE DADOS. INICIAL (ACIMA) E AO FIM DO EXPERIMENTO (ABAIXO).73
- FIGURA 28 – NIVEIS DE ENERGIA DO ION DE NEODIMIO (ESQUERDA). APROXIMAÇÃO PARA UM SISTEMA DE 4 NIVEIS LASER (DIREITA).[94,95]76
- FIGURA 29 – ESQUEMA DO EXPERIMENTO DE EMISSAO LASER EM CAVIDADE. O ESPELHO DE ENTRADA (ESPELHO PLANO DICROICO) TEM TRANSMISSÃO ELEVADA EM 808NM (COMPRIMENTO DE ONDA DE BOMBEIO) E 100% DE REFLETIVIDADE NO 1064NM (COMPRIMENTO DE ONDA DE EMISSÃO ESPERADO). O ESPELHO DE SAÍDA (ESPELHO PLANO-CÔNCAVO) TEM ALTA REFLETIVIDADE (>90%) E BAIXA TRANSMISSÃO (<10%) EM 1064NM E TRANSMISSÃO ELEVADA EM 808NM. O SISTEMA É BOMBEADO COM O MESMO LASER DE TI:SI EM 808NM, MODULADO COM O AUXÍLIO DE UM “CHOPPER” A 10 HZ. O FEIXE DE BOMBEIO É FOCALIZADO COM UMA LENTE (F=10CM E REVESTIMENTO ANTIRREFLEXO INFRAVERMELHO) NA AMOSTRA QUE É COLOCADA TÃO PRÓXIMO QUANTO POSSÍVEL AO ESPELHO DE ENTRADA. DEPOIS DE ATRAVESSAR A CAVIDADE, O FEIXE PASSA POR DETECTOR (DETECTOR PDA 100A-EC THORLABS) LIGADO AO OSCILOSCÓPIO.77
- FIGURA 30 – FOTO DA CAVIDADE LASER UTILIZADA PARA O EXPERIMENTO NA UNICAEN. O ESPELHO DE ENTRADA (ESPELHO PLANO DICROICO) TEM TRANSMISSÃO ELEVADA EM 808NM (COMPRIMENTO DE ONDA DE BOMBEIO) E 100% DE REFLETIVIDADE NO 1064NM (COMPRIMENTO DE ONDA DE EMISSÃO ESPERADO). O ESPELHO DE SAÍDA (ESPELHO PLANO-CÔNCAVO) TEM ALTA REFLETIVIDADE (>90%) E BAIXA TRANSMISSÃO (<10%) EM 1064NM E TRANSMISSÃO ELEVADA EM 808NM. O SISTEMA É BOMBEADO COM O MESMO LASER DE TI:SI EM 808NM, MODULADO COM O AUXÍLIO DE UM “CHOPPER” A 10 HZ. O FEIXE DE BOMBEIO É FOCALIZADO COM UMA LENTE (F=10CM E REVESTIMENTO ANTIRREFLEXO INFRAVERMELHO) NA AMOSTRA QUE É COLOCADA TÃO PRÓXIMO QUANTO POSSÍVEL AO ESPELHO DE ENTRADA. DEPOIS DE ATRAVESSAR A CAVIDADE, O FEIXE PASSA POR DETECTOR (DETECTOR PDA 100A-EC THORLABS) LIGADO AO OSCILOSCÓPIO.78
- FIGURA 31 – ESPECTRO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO UV-VIS-NIR DOS VIDROS TZO. AS BANDAS CORRESPONDENTES AS TRANSIÇÕES DE ABSORÇÃO PRINCIPAL DO ND⁺³ DO SEU NÍVEL FUNDAMENTAL ⁴I₉₂ PARA SUA ⁴F₃₂ (890 NM), ⁴F₅₂+ ²H₉₂ (808 NM), ⁴F₇₂ +⁴S₃₂ (750 NM), ⁴F₉₂ (690 NM), ⁴G₅₂+²G₇₂ (580 NM) E ⁴G₇₂+ ⁴G₉₂+ ²K₁₃₂(530NM) FORAM IDENTIFICADAS NA FIGURA.....82

FIGURA 32 – ESPECTRO INFRAVERMELHO PRÓXIMO LUMINESCÊNCIA DAS AMOSTRAS TZO:ND OBTIDA POR EXCITAÇÃO EM 807NM DENTRO DA BANDA DE ABSORÇÃO $^4I_{92} \rightarrow ^4F_{52} + ^2H_{92}$. CONSISTE DE TRÊS EMISSÕES DE BANDA LARGA, $^4F_{32} \rightarrow ^4I_{92}$ (882NM), $^4F_{32} \rightarrow ^4I_{112}$ (1062NM) E $^4F_{32} \rightarrow ^4I_{132}$ (1335.5 NM).	84
FIGURA 33 – LUMINESCENCIA PARA A AMOSTRA TZO:ND:AG. ESPECTRO CORRESPONDENTE A EXCITAÇÃO EM 532NM PARA A BANDA DE ABSORÇÃO $^4I_{92} \rightarrow ^4G_{72} + ^4G_{92} + ^2K_{132}$ DA AMOSTRA TZO:1%ND:1%AG. ELES SÃO ATRIBUÍDOS ÀS TRÊS HABITUAIS TRANSIÇÕES DE EMISSÃO DO ND ³⁺ , $^4F_{32} \rightarrow ^4I_{92}$ (882NM), $^4F_{32} \rightarrow ^4I_{112}$ (1062NM) E $^4F_{32} \rightarrow ^4I_{132}$ (1335.5 NM).	85
FIGURA 34 - OS SINAIS DE FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO ASSOCIADOS COM A TRANSIÇÃO DE EMISSÃO $^4F_{32} \rightarrow ^4I_{112}$ EM TORNO DE 1062NM, POSSUEM DECAIMENTO TOTALMENTE EXPONENCIAL.....	87
FIGURA 35 – TEMPO DE VIDA DOS VIDROS TZO:ND CALCULADOS A PARTIR DOS DADOS FOTOLUMINESCENCIA RESOLVIDA NO TEMPO POR SIMULAÇÃO BASEADA NO MODELO CONSTRUÍDO NA SEÇÃO 4.7 E COM O SISTEMA DE EQUAÇÕES (4.7.1).....	88
FIGURA 36 – SINAL DE Z-SCAN FENDA FECHADA PARA AS AMOSTRAS TZO. TRANSMITÂNCIA NORMALIZADA EM 0.7GW/CM ² PARA TODAS AS AMOSTRAS. TRÊS DELAS FORAM EXCITADAS EM 800NM. APENAS A AMOSTRA TZO:2%ND AMOSTRA FOI EXCITADA EM 790NM.	90
FIGURA 37 – A) SINAL Z-SCAN FENDA ABERTA PARA TZO:1%ND QUE MOSTRA COMPORTAMENTO DE ABSORÇÃO SATURAVEL. B) RAZÃO ENTRE A INTENSIDADE DE SATURAÇÃO E A INTENSIDADE INSIDENTE EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE INSIDENTE QUE PERMITE CALCULAR A INTENSIDADE DE SATURAÇÃO	96
FIGURA 38 –A) SINAL Z-SCAN FENDA ABERTA PARA TZO:1%ND:1%AG QUE MOSTRA COMPORTAMENTO DE ABSORÇÃO SATURAVEL COM ABSORÇÃO SATURAVEL REVERSA. B) VARIÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO EM FUNÇÃO EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE INSIDENTE QUE PERMITE CALCULAR A INTENSIDADE DE SATURAÇÃO E A SEÇÃO DE CHOQUE DE ABSORÇÃO DE ESTADO EXCITADO.....	97
FIGURA 39 – (DIREITA) RAMPAS DE EFICIÊNCIA LASER COM A POTÊNCIA DE SAÍDA VERSUS A POTÊNCIA ABSORVIDA BOMBA OBTIDAS APÓS O BOMBEAMENTO DA AMOSTRA TZO:1%ND EM 806 NM. POTÊNCIAS DE BOMBEIO LIMIAR DE 17, 8 E 85 MW E EFICIÊNCIAS DE INCLINAÇÃO DE 14,5%, 21% E 16% FORAM OBTIDAS PARA AS TRANSMISSÕES DE SAÍDA DO ACOPLADOR DE 0,8%, 2,7% E 8%, RESPECTIVAMENTE. (ESQUERDA) RAMPAS DE EFICIÊNCIA PARA A TZO:0.5%ND. POTENCIAS DE BOMBEIO LIMIAR DE 53MW E 70MW E EFICIÊNCIAS DE INCLINAÇÃO DE 6,6% E 8,2% FORAM OBTIDAS PARA AS TRANSMISSÕES DE SAÍDA DO ACOPLADOR DE 0,8% E 4%, RESPECTIVAMENTE.	100

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DENSIDADES, TG (TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA), (TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO) TC, ÍNDICE DE REFRAÇÃO E AS FASES CRISTALINAS EM SISTEMA VÍTREO $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ [57,58].	32
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO E ESPESSURA DAS AMOSTRAS TZO.	41
TABELA 3 – COEFICIENTE DE ABSORÇÃO E ESPESSURAS DAS AMOSTRAS.	82
TABELA 4 – PARAMETROS J.O. DAS AMOSTRAS.	83
TABELA 5 – PARAMETROS OBTIDOS PELA ANÁLISE DE J.O. AS AMOSTRAS.	83
TABELA 6 – “BRANCHING RATIOS” DAS AMOSTRAS CALCULADAS A PARTIR DAS FIG.32 E 33.	85
TABELA 7 – TEMPO DE VIDA E EFICIÊNCIA QUANTICA DAS AMOSTRAS.	87
TABELA 8 – ÍNDICES DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR DAS AMOSTRAS.	90
TABELA 9 – ÍNDICES DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR PARA OUTROS VIDROS LASER DOPADOS COM ND EM 1064NM. [101]	91
TABELA 10 – RESULTADOS DE ABSORÇÃO NÃO LINEAR PARA AS AMOSTRAS TZO.	98
TABELA 11 – RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA RAMPA DE EFICIÊNCIA PARA A AMOSTRA TZO:1%ND.	100
TABELA 12 – RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA RAMPA DE EFICIÊNCIA PARA A AMOSTRA TZO:0,5%ND.	100
TABELA 13 - PARAMETROS DE CAVIDADE LASER DOS VIDROS TZO: Nd^{3+}	101
TABELA 14 - PARAMETROS DE CAVIDADE LASER PARA OUTROS VIDROS TELURITO: Nd^{3+} .	101

RESUMO

Materiais laser dopados com Nd são muito atraentes e extensivamente estudados para uma ampla variedade de aplicações por causa de seu fácil modo de operação em 4 níveis laser e geralmente altas seções de choque de emissão. A busca de novas matrizes laser de estado sólido dopadas com Nd tendo propriedades térmicas, mecânicas e ópticas específicas ainda é muito atrativa. A fim de minimizar relaxações não radiativas multifônon e otimizar a eficiência quântica da emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd, é apropriado trabalhar com matrizes dopadas com Nd de baixas frequências máximas de fônon e baixos teores de impurezas OH. O vidro de TeO₂-ZnO, combina boa estabilidade mecânica, durabilidade química, altos índices de refração lineares e não lineares, juntos a baixas energias baixas fônon ($\sim 750\text{cm}^{-1}$), uma janela de transmissão ampla (0,4–6 μm) e uma alta solubilidade de terras raras. Os grandes índices de refração lineares ($1.8 < n < 2.3$) dos vidros telurito implicam grande seções de choque de emissão estimulada. Suas altas propriedades ópticas não-lineares podem ser usadas vantajosamente para o desenvolvimento de lasers pulsados subpicosegundo modo travados por lente Kerr.

As características do vidro misto de telurito e óxido de zinco (TeO₂-ZnO) motivaram a pesquisa apresentada neste trabalho, em que foram estudadas as características ópticas não lineares, espectroscópicas e de emissão estimulada para vidros TeO₂-ZnO dopados com Nd somente e codopado com nanopartículas de prata. Os parâmetros obtidos pelos espectros de absorção foram analisados de acordo com a teoria de Judd-Offelt. Também foram realizados experimentos de fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo. De onde foram obtidas as bandas de emissão das amostras e o tempo de vida da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Os altos parâmetros não lineares foram mensurados através da varredura em Z. Por fim, as amostras foram submetidas a testes em cavidade ressonante com eficiência de emissão em regime contínuo de até 21%.

Os resultados obtidos foram encorajadores. Fato que mostra que o TeO₂-ZnO:Nd merece maiores investigações e mesmo melhorias como cobertura antirreflexiva.

Palavras-chave: Laser de Neodímio, vidro laser, propriedades não lineares.

ABSTRACT

Nd-doped laser Materials are very attractive and extensively studied for a wide variety of applications because of its easy operation in 4 level mode and generally high gain cross sections. The search of new solid-state laser hosts doped with Nd having specific thermal, optical and mechanical properties is still very attractive. In order to minimize nonradiative multiphonon relaxations and optimizing quantum efficiency of the Nd transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, is suitable to work with hosts with low maximum phonon frequencies and low levels of OH impurities. The $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ glass, combines good mechanical stability, chemical durability, high linear and nonlinear refraction, together with low phonon energies ($\sim 750\text{cm}^{-1}$), a wide transmission window (0.4-6 μm) and a high solubility of rare earth ions. The large linear refractive indices ($1.8 < n < 2.3$) of tellurite glasses involve large cross sections of stimulated emission. Their high nonlinear optical properties can be used advantageously for the development of subpicosecond mode-locked pulsed lasers through Kerr lens effect.

The characteristics of the mixed tellurite glass and zinc oxide ($\text{TeO}_2\text{-ZnO}$) motivated the research presented in this work, in which the nonlinear optical and spectroscopic characteristics, the stimulated emission properties for $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ glasses doped with Nd only and codoped with silver nanoparticles were studied. The absorption spectra results were analyzed according to the Judd-Ofelt framework. Photoluminescence and lifetime experiments were also carried out. From these, the emission bands were identified and the lifetime of the transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ for each sample. The high nonlinear parameters were measured with the aid of z-scan experiments. Finally, the samples were subjected to resonant cavity tests with CW laser action efficiency up to 21%.

The results were encouraging. This shows that the $\text{TeO}_2\text{-ZnO:Nd}$ deserve further investigation and even improvements like anti reflective cover.

Key words: Neodymium glass laser, laser, nonlinear properties.

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Nesta seção inicial será apresentada uma breve revisão da história do material desta pesquisa, lasers de estado sólido. Além disso, serão também mostrados a motivação central e os objetivos deste trabalho ao final desta seção.

1.2 BREVE REVISÃO HISTORICA SOBRE DESENVOLVIMENTO DE LASERS DE ESTADO SÓLIDOS

Historicamente, a pesquisa sobre lasers iniciou-se como uma extensão de técnicas de amplificação estimulada empregadas na região de microondas. Maser, de Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation (amplificação de microondas por emissão estimulada de radiação), serviram como pré-amplificadores sensíveis em receptores de microondas. Em 1954, o primeiro maser (fig.1) foi construído por C. Townes e utilizado a inversão de população entre dois níveis moleculares de amônia para amplificar a radiação no comprimento de onda de cerca de 1,25 cm. Em 1955, um regime de excitação óptica para maser foi simultaneamente proposto por N. Bloembergen, A.M. Prokhorov e Jaki Basov. [1,2]

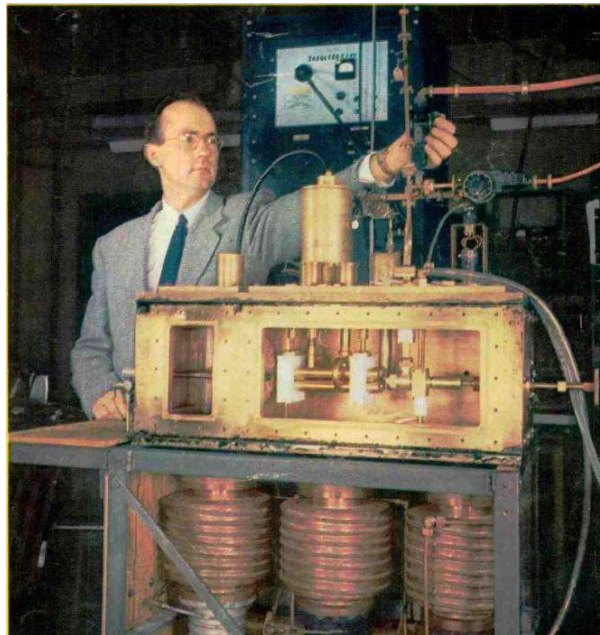


FIGURA 1 - PRIMEIRO PROTÓTIPO MASER DE AMÔNIA E INVENTOR CHARLES H. TOWNES. BOCAL DE AMÔNIA À ESQUERDA NA CAIXA, AS QUATRO BARRAS DE BRONZE NO CENTRO SÃO O SELETOR DE ESTADO QUADRUPOLO E A CAVIDADE RESSONANTE ESTÁ À DIREITA.

Mais tarde, masers foram construídos usando principalmente cristais de rubi bombeados opticamente. Em 1958, R.Schawlow e C.Townes propuseram estender o princípio maser de para frequências ópticas e o uso de um ressonador de Fabry-Perot para retorno. No entanto, eles não encontraram um material adequado ou os meios de excitação necessários para obter grau de inversão de população necessário. [1,2] O objetivo de obter emissão de luz coerente foi atingido primeiramente por T. Harold Maiman. Ele construiu o primeiro laser em 1960. A figura 2 mostra um esquema do dispositivo, era composto por um cristal de rubi rosa (safira com impurezas de Cr^{3+}), opticamente bombeado por uma lâmpada flash helicoidal que cercava o cristal cilíndrico do laser. As extremidades paralelas do cristal rubi foram prateadas, com um pequeno orifício em uma delas para emitir radiação. As superfícies refletoras formavam o ressonador óptico. O comprimento de onda de saída foi 694nm. Foi T.Harold Maiman que adotou o nome "laser," em analogia ao maser, como abreviatura de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (amplificação luminosa por emissão estimulada de radiação). [1,2,4]

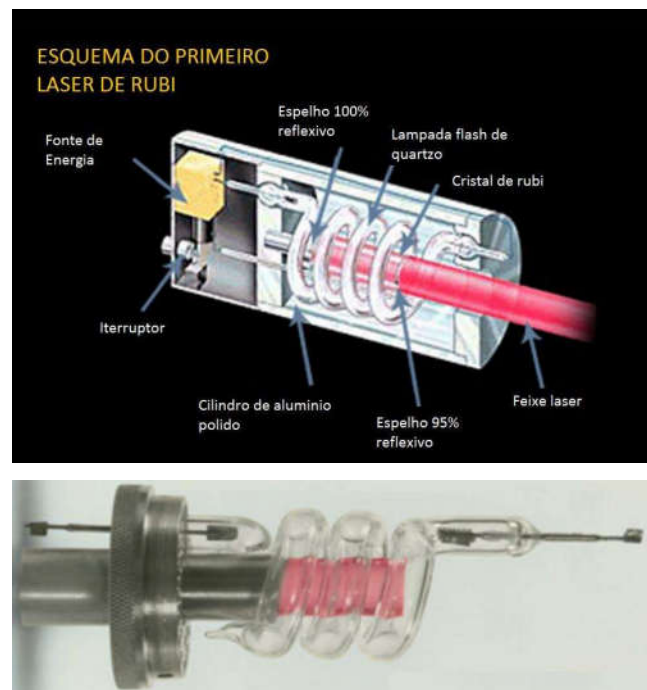


FIGURA 2 – (ACIMA) ESQUEMA DO PRIMEIRO DISPOSITIVO LASER DE RUBI. (ABAIXO) FOTO DE UM DISPOSITIVO LASER DE RUBI. ERA COMPOSTO POR UM CRISTAL DE RUBI ROSA (SAFIRA COM IMPUREZAS DE Cr^{3+}), OPTICAMENTE BOMBEADO POR UMA LÂMPADA FLASH HELICOIDAL QUE CERCAVA O CRISTAL CILÍNDRICO DO LASER. AS EXTREMIDADES PARALELAS DO CRISTAL RUBI FORAM PRATEADAS, COM UM PEQUENO ORIFÍCIO EM UMA DELAS PARA EMITIR RADIAÇÃO. AS SUPERFÍCIES REFLETORAS FORMAVAM O RESSONADOR ÓPTICO. O COMPRIMENTO DE ONDA DE SAÍDA FOI 694NM. [4]

Inicialmente, em dispositivos laser de rubi, a saída consistia de uma série de picos irregulares, estendendo-se ao longo da duração do pulso da bomba. Entretanto, R.W Hellwarth desenvolveu em 1961, um método para concentrar a saída do laser rubi em um único pulso, o Q-switching (comutação Q). Este método consistia de um obturador óptico que impede a ação do laser durante o pulso da lâmpada de flash, portanto, a inversão de população pode atingir valores altos. Se o obturador abrir repentinamente, a energia armazenada será liberada em um período caracterizado por alguns ciclos de ida e volta entre os espelhos do ressonador. Hellwarth propôs, inicialmente, uma célula de Kerr, um dispositivo que gira o plano de polarização quando uma voltagem é aplicada. Este Q-switch, formado por uma cela cheia de nitrobenzeno, necessitava de altas tensões para comutação Q e foi logo substituído por um espelho giratório no ressonador. Um aperfeiçoamento foi a inserção de um prisma giratório entre os espelhos fixos da cavidade ressonante. [1,2,5]

A primeira aplicação do laser foi na telemetria ativa, medindo o tempo de voo de um pulso laser refletido do alvo. Investigações neste sentido começaram imediatamente após a descoberta do laser de rubi. Quatro anos mais tarde, telêmetros militares contendo um laser de rubi com Q-switch de prisma giratório e bombeado por uma lâmpada flash pulsada começaram a ser fabricados. Por dez anos, telêmetros com laser de rubi foram fabricados. Posteriormente, o laser de rubi foi substituído por outro dispositivo laser mais eficiente tendo como meio ativo o cristal YAG (ítrio-alumínio-granada) dopado com neodímio (Nd: YAG). Além do uso em telêmetros, o laser de rubi era basicamente uma ferramenta de pesquisa e, durante os próximos 15 anos, lasers rubi tornaram-se a fonte de radiação de alta potência padrão na região visível para a pesquisa universitária, governamental e industrial. Aplicações em ambiente industrial eram raras, em grande parte devido à baixa taxa de repetição do pulso do laser de rubi (um pulso a cada poucos segundos), alto custo do equipamento e o desconhecimento da indústria sobre esta nova fonte de radiação. Algumas das aplicações especializadas incluíam a abertura de furos em diamantes. [1,2]

Outra aplicação foi a análise de estresse através da holografia de pulso duplo, em que a deformação da superfície devido ao estresse ou a temperatura é medida interferometricamente entre dois pulsos. A descoberta do laser de rubi desencadeou uma busca intensiva por outros materiais que apresentassem ação laser com sucesso, fato que foi rapidamente demonstrado em outros materiais sólidos, gasosos,

semicondutores e líquidos. Após a descoberta do laser de rubi, o próximo meio ativo em estado sólido foi fluoreto de cálcio dopado com urânio que mostrou atividade laser no fim de 1960. O primeiro laser de estado sólido com neodímio foi tungstato de cálcio dopado com íons de neodímio. Este laser, descoberto em 1961, foi usado em instalações de pesquisa durante alguns anos até aluminato de ítrio granada ser utilizado como material matriz para o neodímio. [1,2]

Em 1961, E. Snitzer desenvolveu o primeiro laser de vidro dopado com neodímio. Como o laser Nd:vidro poderia ser feito em dimensões muito maiores e com melhor qualidade que o de rubi, ele poderia atingir valores de energia muito superiores. Rapidamente percebeu-se que os pulsos curtos e de alta energia gerados a por grandes lasers Nd:vidro poderiam elevar a temperatura a valores termonucleares, gerando energia em pequenas explosões controladas. Grandes recursos foram dedicados ao desenvolvimento e instalação de enormes lasers Nd:vidro que se tornaram os sistemas de preferência mundial para pesquisa em fusão e simulação bélica. O mais poderoso destes sistemas, o laser Nova (fig.3), concluído em 1985, produziu 100 kJ de energia em um pulso de 2,5ns. Sistemas com energia dez vezes maior estão atualmente em construção. [1,2,6]



FIGURA 3 - EM 1984, QUANDO COMEÇOU A OPERAR, NOVA ERA O LASER MAIS PODEROSO DO MUNDO. OS PULSOS LASER ERAM GERADOS COM 10 FEIXES (ACIMA), QUE ERAM DIRECIONADOS A UMA CAMARA DE 5M DE DIAMETRO (ESQUERDA), DENTRO DA CAMARA A LUZ LASER ERA FOCADA EM ALVOS DA ORDEM DE 70MM (DIREITA). [6]

Usando um laser de rubi, A.A. Franken demonstrou a geração de segundo harmônico em cristal de quartzo em 1961. Geração de segundo harmônico é causada pelo comportamento não linear do índice de refração na presença de um campo eletromagnético de alta intensidade. A conversão de comprimento de onda fundamental em segundo harmônico era extremamente pequena, porque o comprimento de interação dos feixes era somente de alguns comprimentos de onda e a não linearidade do quartzo é muito baixa. Logo após as primeiras experiências de óptica não linear percebeu-se que interações não lineares eficientes requerem meios de alcançar a velocidade de fase correspondente a das ondas interagindo por uma distância de muitos comprimentos de onda. Dentro de um ano, duas abordagens básicas para alcançar a geração eficiente de segundo harmônico foram publicadas na literatura. Uma dessas abordagens consiste na utilização de birrefringência para compensar a dispersão e é o método preferido e ainda em uso. A geração eficiente de segundo harmônico foi alcançada com birrefringência compensada com cristais de dihidrogênio fosfato de potássio (KDP), um cristal que ainda é empregado para a geração de terceiro harmônico em grandes lasers Nd:vidro. O outro método, é a utilização de uma modulação periódica do sinal do coeficiente não linear para restaurar a fase óptica, e só poderia ser realizado 30 anos mais tarde. No início de 1990, técnicas de processamento litográficas permitiram a fabricação de cristais pequenos de fase-quase-casada usando o campo elétrico do niobato de lítio. [1,2]

Em 1962 foi concebida a ideia de amplificação paramétrica e geração de luz sintonizável, e alguns anos mais tarde o primeiro experimento demonstrando ganho paramétrico foi alcançado. Osciladores Paramétricos (fig.4) comerciais baseados em niobato de lítio foram introduzidos em 1971. A deterioração do material não linear e a aparência dos lasers de corantes sintonizáveis conduziram a um declínio no interesse por Osciladores Paramétricos Ópticos (OPOs) por quase 20 anos. A descoberta de cristais não lineares resistentes a danos e com coeficientes não lineares grandes no início de 1990 reavivou o interesse por OPOs, e hoje lasers sintonizáveis de estado sólido, cobrindo o intervalo de comprimento de onda do visível ao infravermelho próximo encontraram aplicações generalizadas em espectroscopia, sensoriamento remoto, e onde quer que uma fonte de radiação sintonizável seja necessária. [1,7]

foi drasticamente reduzido. Isto permitiu a transição de uma unidade de tripé, do tamanho de uma mala, para um dispositivo portátil de apenas um pouco maior que um binóculo. Continuamente bombeado e passando repetidamente por comutação Q, os lasers Nd:YAG foram os primeiros lasers de estado sólido que encontraram aplicações em um ambiente de produção, principalmente na indústria de semicondutores para aparar resistores e marcação em silício. [1,8]. Os primeiros sistemas foram bombeados por lâmpadas de filamento de tungstênio e o Q-switch de prisma rotativo. [1,8] Confiabilidade foi um grande problema, porque a vida útil da lâmpada era curta — da ordem de 40 horas — e os rolamentos dos motores de alta velocidade empregados nos Q-switches rotativos desgastavam frequentemente. Os Q-switches mecânicos foram eventualmente substituídos por Q-switches opto-acústicos, e lâmpadas de criptônio substituindo as lâmpadas de filamento de tungstênio. [1,8]

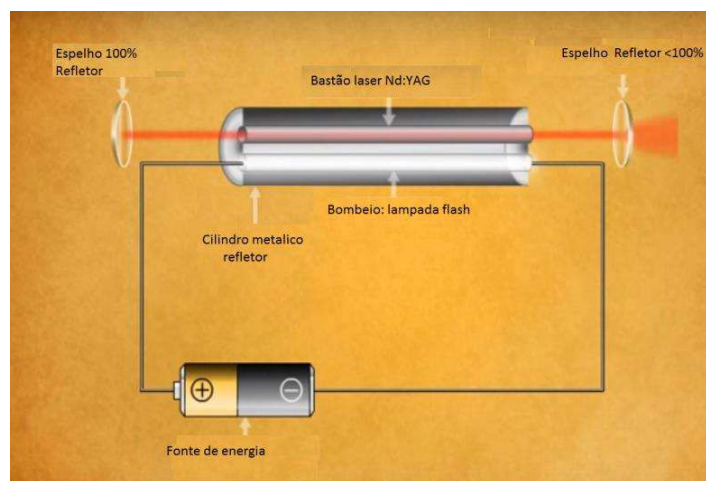


FIGURA 5 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UMA CAVIDADE LASER ND:YAG BOMBEADA LAMPADA FLASH. [9]

Até então, lasers de estado sólido eram capazes de gerar valores de potência de pico impressionantes, mas a potência média era ainda limitada a alguns watts ou no máximo de algumas dezenas de watts. No entanto, no final da década de 1960, lasers Nd:YAG de bombeio contínuo e potência de saída de algumas centenas de watts tornaram-se comercialmente disponíveis. Durante os primeiros anos da pesquisa em laser, um esforço especial foi direcionado para a geração de pulsos curtos por lasers de Nd:vidro e de rubi. Com o Q-switch, várias viagens eram necessárias para radiação se acumular. Dado o comprimento da cavidade e ganho

disponível destes sistemas de início, os pulsos foram da ordem de 10 a 20ns. O próximo passo em direção a pulsos mais curtos foi uma técnica chamada esvaziamento de cavidade, por meio da qual a radiação no ressonador, que atingiu seu pico, era rapidamente liberada por um Q-switch. Pulsos com duração da ordem de uma viagem (alguns nano segundos) no ressonador podem ser gerados com este método. Em 1965, foi criada a técnica denominada "mode-locking" (travamento de modo). Travamento de modo é um grupo de métodos para obter pulsos ultracurtos de lasers, que são então chamados de lasers de modo travados. Aqui, o ressonador do laser contém um elemento ativo (um modulador óptico) ou um elemento passivo não linear (um absorvedor saturável), que provoca a formação de um pulso ultracurto circulando no ressonador laser. No estado estacionário, os diversos efeitos que influenciam a circulação do pulso estão em equilíbrio tal que os parâmetros do pulso são inalterados após cada viagem na cavidade concluída, ou muitas vezes até mesmo quase constante ao longo de cada viagem. Cada vez que o pulso atinge o espelho acoplador de saída, é emitido um pulso utilizável, de forma que um trem de pulsos regular deixe o laser. Normalmente, os pulsos são da ordem de 20 a 100ps.[1]

No final da década de 1960, a maioria das invenções importantes no que diz respeito a tecnologia de laser já havia sido desenvolvida. Nd:YAG e Nd:vidro provaram claramente sua superioridade sobre muitos outros materiais laser de estado sólido; geração de pulsos curtos por meio de Q-switches e travamento de modo, bem como a conversão de frequência com geradores de harmônicos e osciladores paramétricos, já eram bem compreendidos. Lâmpadas flash preenchidas com xenônio e lâmpadas de criptônio foram desenvolvidas como fontes de bombeio e diodos laser foram reconhecidos como fonte de bombeio ideal, mas devido à falta de dispositivos adequados, a tecnologia não pôde ser implementada. Para obter uma maior aceitação em processos de fabricação, a confiabilidade dos sistemas laser necessitava de melhorias e a operação dos lasers precisava de ser simplificada. Durante a década de 1970, esforços se concentraram na engenharia de melhorias, tais como um aumento de vida útil e confiabilidade dos componentes e do sistema. Os primeiros lasers geralmente funcionavam mal e tiveram severos problemas de confiabilidade. A nível de componentes, revestimentos ópticos resistentes a danos e cristais laser de alta qualidade foram desenvolvidos; e a vida útil das lâmpadas flash deveria ser drasticamente melhorada. Já para o sistema, os problemas que exigiam soluções

foram associados com vazamentos de água, corrosão de peças metálicas pelo fluido de arrefecimento, deterioração da selagem e outras peças na cavidade da bomba devido a radiação ultravioleta das lâmpadas flash, arcos voltaicos dentro da seção de alta tensão do laser e contaminação de superfícies ópticas causadas pelo ambiente. A aplicação de lasers de estado sólido para sistemas táticos militares continuou, já que não há alternativa para telêmetros, iluminadores de alvo e designadores. Ao mesmo tempo, a construção de grandes lasers Nd:vidro começou em muitas instalações de pesquisa. Também lasers de estado sólido foram prontamente aceitos como ferramentas de pesquisa versáteis em muitos laboratórios. [1,2,10]

Inicialmente, a aceitação dos lasers de estado sólido para aplicações industriais e médicas foi muito difícil e mesmo frustrante. Apesar da melhoria do desempenho e da confiabilidade dos sistemas, demorou mais de duas décadas de desenvolvimento e melhorias de engenharia antes de lasers de estado sólido terem aplicação expressiva fora do laboratório e em produção ou em instrumentos utilizados em procedimentos médicos. Muitas vezes os equipamentos que mostraram a viabilidade técnica em laboratório não eram adequados para a produção devido a razões econômicas, tais como custos elevados ou velocidades de processamento limitadas. A entrada de lasers de estado sólido em processos de fabricação iniciados com dispositivos muito especializados, trabalhando com materiais difíceis, tais como o titânio, ou para operações de usinagem difíceis, tais como fazer furos em superfícies inclinadas; por exemplo, em bocais de combustível para jatos, ou para remoção precisa de material exigida na indústria de semicondutores e eletrônica. [1,10]

No final da década de 1970 e até a década de 1980, foram descobertos lasers sintonizáveis, como alexandrita, safira dopada com titânio e cristais de fluoreto dopados com cromo. [1] O mais importante laser sintonizável, Ti:safira (fig.6), descoberto em meados da década de 1980, é ajustável entre 980 e 660nm. Este laser deve ser bombeado com outro laser na região de comprimento de onda azul-verde. Laser de alexandrita, desenvolvido em 1979, tem uma saída ajustável de menor banda de emissão, mas pode ser bombeado por lâmpada flash. Cristais de fluoreto dopado com cromo, como fluoreto de alumínio, lítio e estrôncio e fluoreto de alumínio, cálcio e lítio são interessantes porque podem ser bombeados com diodos laser. Na década de 1980, a combinação de lasers sintonizáveis de banda larga em combinação com técnicas de modulação ultrarrápida, tais como lente de Kerr e travamento de modo,

levaram ao desenvolvimento de lasers de modo travado com larguras de pulso da ordem femto segundos. O limite de largura de pulso de um laser de modo travado é inversamente proporcional à largura de banda do material do laser. Para lasers baseados em neodímio, o limite inferior para a largura de pulso é alguns pico segundos. A mídia laser com uma maior de largura de banda, tais como Ti:safira, pode produzir pulsos muito mais curtos em comparação com lasers de neodímio. Ao longo dos anos, o desempenho dos lasers de diodo foi constantemente melhorado com novas estruturas laser e foram desenvolvidos novos métodos de crescimento do material ativo e técnicas de processamento. Isto levou a dispositivos com maiores potências de saída, limiares de bombeio inferiores e vida útil mais longa. Além disso, ainda na década de 1970, desenvolveram-se lasers de diodo capazes de operação contínua à temperatura ambiente, facilitando o bombeio de lasers sintonizáveis. [1,10,11,12]

A) Spectra Physics Tsumani® Ti:Sapphire Mode-Locked Laser

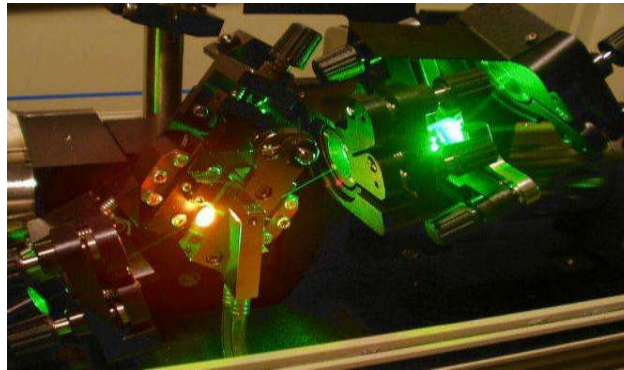
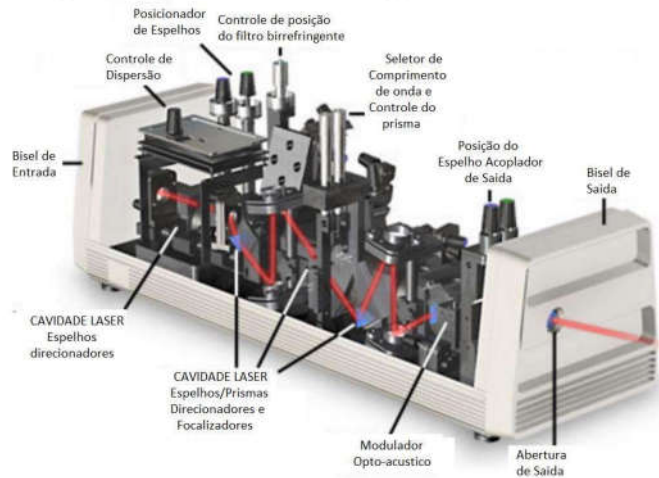


FIGURA 6 - A - LASER PULSADO TI:SAFIRA AUTO MODO TRAVADO. ATUALMENTE UMA DAS FONTES DE EXCITAÇÃO LASER PREFERIDA NA MAIORIA DAS INVESTIGAÇÕES DE MICROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MULTIFOTON. LASERS MODO TRAVADOS TI:SAFIRA FORNECEM UMA LARGA BANDA DE EMISSÃO, DE 690 À 1050NM, COM LARGURAS DE PULSO APROXIMADAMENTE 100 FS. PARA GARANTIR A REFRIGERAÇÃO ADEQUADA E CONTROLE DE UMIDADE DO CRISTAL DO LASER, GÁS NITROGÊNIO É BOMBEADO PARA A CAVIDADE LASER SELADA, QUE É MANTIDA A UMA TEMPERATURA CONSTANTE POR UM CHILLER EXTERNO. [11] B- PARTE DE UM LASER DE TI-SAFIRA; A LUZ VERMELHA À ESQUERDA É O CRISTAL DE TI:SAFIRA; A LUZ VERDE É A LUZ DE BOMBEIO ESPALHADA POR UM ESPELHO. NA FOTO APARECE O OSCILADOR DO SPECTRA PHISICS TI:SAFIRA TSUNAMI, BOMBEADO PELO MILLENIA EM 532 NM. [12]

Em meados de 1980, com a introdução de processos epitaxiais e uma maior sofisticação na estrutura da junção de dispositivos de GaAs (fig.7), diodos laser tornaram-se comercialmente disponíveis e com potências de saída de vários watts. Estes dispositivos tinham potência suficiente para torná-los úteis para o bombeamento de lasers Nd:YAG. A coincidência espectral da emissão do diodo laser com a absorção dos lasers de neodímio resulta em um aumento dramático na eficiência do sistema e uma redução do aquecimento do material ativo no laser de estado sólido. Aplicações militares e o financiamento associado da pesquisa e desenvolvimento forneceu a base

para explorar esta nova tecnologia. Inicialmente, diodos laser eram muito caros, seu uso como fontes de bombeio só poderia ser justificado onde permitissem o desenvolvimento de novas tecnologias. Portanto, as primeiras aplicações para lasers Nd:YAG bombeados por diodos laser foram para pesquisa aeroespacial e plataformas aéreas, onde a compactidade e consumo de energia são de particular importância. [1]

Como diodos laser tornaram-se mais baratos, essas fontes de bombeio foram incorporadas a lasers de estado sólido comerciais menores. Neste ponto, lasers de estado sólido com bombeio por diodo laser começaram sua rápida evolução que continua até hoje. Diodos de bombeio oferecem melhorias significativas na compactidade, confiabilidade e eficiência geral dos sistemas. Além disso, os diodos de bombeio adicionaram considerável variedade às possibilidades de design de lasers de estado sólido. Em muitos casos, matrizes para diodo laser não eram apenas um substituto para lâmpadas flash ou de arco, mas forneceram meios para projetar configurações completamente novas de laser. Eles também levaram à exploração de diversos novos materiais laser. Radiação de diodos laser pode ser colimada, isso fornece grande flexibilidade de concepção de lasers de estado sólido, no que diz respeito a forma do meio do laser e a orientação do feixe de bombeio. Em lasers com bombeio por uma extremidade, o eixo do feixe de bombeio e do ressonador são colineares, o que levou a lasers altamente eficientes, com qualidade de feixe excelente. Em lasers monolíticos, o cristal ativo também fornece a estrutura de ressonador levando a laser com a saída de alta estabilidade e excelentes qualidades parcial e temporal de feixe. Além disso, existem novos materiais de laser, tais como Yb:YAG e Nd:YVO₄, que só podem ser bombeados eficientemente por diodo laser. [1,10,13]

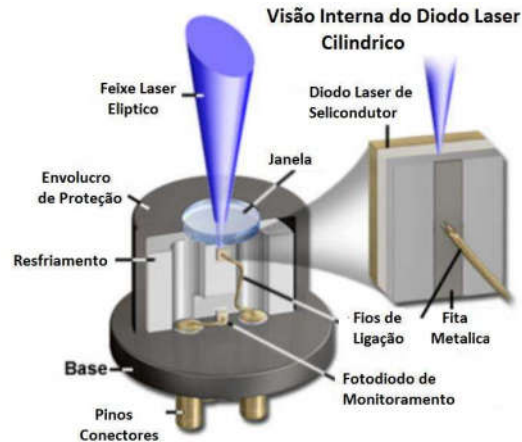


FIGURA 7- ILUSTRAÇÃO DA ESTRUTURA DE UM DIODO LASER SIMPLES DE ARSENETO DE GALIO. [13]

Nesta breve revisão histórica, foram analisados apenas brevemente esses desenvolvimentos que tiveram um profundo impacto sobre a tecnologia de lasers de estado sólido. Emissão laser foi obtida de centenas de materiais de estado sólido, cristais e vidros. No entanto, a maioria destes lasers são de interesse puramente acadêmico. A maioria dos lasers que não deixou o laboratório era ineficiente, de baixa potência, operação trabalhosa, ou, simplesmente, menos prática de usar do que sistemas já estabelecidos.[1]motivação

Materiais laser dopados com Yb se tornaram fonte de interesse para aplicações como sistemas laser de alta potência de pico e pulsos curtos. Entretanto, os materiais do laser dopados com Nd permanecem muito atraentes e extensivamente estudados para uma ampla variedade de aplicações por causa de seu fácil modo de operação em 4 níveis laser e geralmente altas seções de choque de emissão. Isto é, embora a emissão laser de Nd já tenha sido demonstrada em um grande número de cristais e vidros, a busca de novas matrizes laser de estado sólido dopadas com Nd tendo propriedades térmicas, mecânicas e ópticas específicas ainda é muito ativa. Este é o caso por exemplo do cristal do laser de CaF_2 recentemente desenvolvido codopado com íons Nd e Lu ou Y, devido à conjunção de boas propriedades termomecânicas, típicas dos cristais, e propriedades espectrais banda larga, típicas de vidros. Este é também o caso para alguns vidros não lineares de telurito dopados com Nd, por causa de uma combinação muito interessante de grande índice de refração não linear (25 vezes maior que a de sílica) e larga banda de transmissão e

também por causa de uma baixa frequência máxima de fônon que permite emissões de laser de íons de terras raras em um largo espectro [14-23].

Geralmente, matrizes laser cristalinas levam a maiores seções de choque de absorção e emissão, enquanto vidros podem ser produzidos em volumes maiores com melhor qualidade óptica. A fim de minimizar relaxações não radiativas multifônon e otimizar a eficiência quântica da emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd, é também apropriado trabalhar com matrizes dopadas com Nd de baixas frequências máximas de fônon e baixos teores de impurezas OH. Nesse sentido, a emissão laser de Nd em vidros tem sido relatada em fluoretos, calcogenetos, alumínio silicatos, germanatos e, como já mencionado, teluritos. Entre oxi-teluritos, o vidro de 85%TeO₂-15%ZnO, combina boa estabilidade mecânica, durabilidade química, altos índices de refração lineares e não lineares, juntos a baixas energias máximas de fônon ($\sim 750\text{cm}^{-1}$), uma janela de transmissão ampla (0,4–6 μm) e uma alta solubilidade de terras raras. Os grandes índices de refração lineares ($1.8 < n < 2.3$) dos vidros telurito implicam grande seções de choque de emissão estimulada, até mesmo maiores do que para vidros fosfato. Suas altas propriedades ópticas não-lineares podem ser usadas vantajosamente para o desenvolvimento de lasers pulsados subpicosegundo modo travados por lente Kerr. Propriedades espectroscópicas e termo ópticas destes vidros telurito foram também estudadas recentemente a possibilidade do uso de filmes finos para a fabricação de guias de onda para a possibilidade de aumentar a eficiência quântica da luminescência dos íons terras raras, em geral, por codopagem dos materiais com nanopartículas de prata. [16-20,24-37]

Como mencionado anteriormente, o vidro misto de telurito e óxido de zinco (85%TeO₂-15%ZnO) apresenta características favoráveis à sua aplicação como material ativo para laser pulsado de pulsos curtos subpicosegundo. Esse fato motivou a pesquisa apresentada neste trabalho, em que foram estudadas as características ópticas, espectroscópicas e de emissão estimulada para vidros 85%TeO₂-15%ZnO dopados com Nd somente e codopado com nanopartículas de prata.

1.3 OBJETIVOS

Os materiais laser dopados com Nd são muito atraentes devido ao fácil modo de operação em 4 níveis laser, altas seções de choque de emissão e a uma ampla

variedade de aplicações. Por isso, a busca de novas matrizes laser de estado sólido dopadas com Nd tendo propriedades térmicas, mecânicas e ópticas específicas é muito ativa. É interessante ter uma conjunção de boas propriedades termomecânicas, típicas dos cristais, e propriedades espectrais banda larga, típicas de vidros. Este é o caso para alguns vidros não lineares de telurito dopados com Nd, por causa de uma combinação muito interessante de grande índice de refração não linear (25 vezes maior que a de sílica) e larga banda de transmissão e também por causa de uma baixa frequência máxima de fônon que permite emissões de laser de íons de terras raras em um largo espectro [14-23].

Entre oxi-teluritos, o vidro de 85%TeO₂-15%ZnO, combina boa estabilidade mecânica, durabilidade química, altos índices de refração lineares e não lineares, juntos a baixas energias máximas de fônon ($\sim 750\text{cm}^{-1}$), uma janela de transmissão ampla (0,4–6 μm) e uma alta solubilidade de terras raras. Os grandes índices de refração lineares ($1.8 < n < 2.3$) dos vidros telurito implicam grande seções de choque de emissão estimulada, até mesmo maiores do que para vidros fosfato. Suas altas propriedades ópticas não-lineares podem ser usadas vantajosamente para o desenvolvimento de lasers pulsados subpicosegundo modo travados por lente Kerr. As propriedades espectroscópicas e termo ópticas destes vidros teluritos dopados com íons terras raras poderiam ser melhoradas por codopagem dos materiais com nanopartículas de prata. [16-20,24-37]

Dessa forma, o vidro misto de telurito e óxido de zinco (85%TeO₂-15%ZnO) apresenta características favoráveis à sua aplicação como material ativo para laser pulsado de pulsos curtos subpicosegundo. Todas essas características serão abordadas em maior detalhe no próximo capítulo.

O foco principal deste trabalho foi estudar as propriedades espectroscópicas e de absorção e refração ópticas não lineares do vidro misto 85%TeO₂-15%ZnO dopado com Nd e verificar as modificações geradas pela codopagem com nanopartículas de Ag. Isso, visando verificar a aplicabilidade do material como meio ativo laser dopado com Nd. Finalmente, foi também feito o teste de emissão laser modo contínuo em cavidade ressonante.

2 MATERIAIS

2.1 MATERIAIS VÍTREOS

2.1.1 Definição

Vidros são sólidos não cristalinos, ou seja, falta-lhes um arranjo sistemático e regular dos átomos relativamente a grandes distâncias atômicas. São também chamados amorfos, ou líquidos super-resfriados, na medida em que sua estrutura atômica se assemelha ao de um líquido. Se um sólido cristalino ou amorfo se forma depende da facilidade com que uma estrutura atômica aleatória no líquido pode transformar-se em estado ordenado durante a solidificação. Materiais amorfos, portanto, são caracterizados por estruturas atômicas ou moleculares que são relativamente complexas e tornam-se ordenadas somente com alguma dificuldade. A figura 8 mostra a estrutura cristalina (a) e vítrea (b) para um mesmo material. Além disso, a refrigeração rápida até a temperatura de solidificação favorece a formação de um sólido não cristalino, já que pouco tempo é dedicado ao processo de reorganização atômica ou molecular. [38,39]

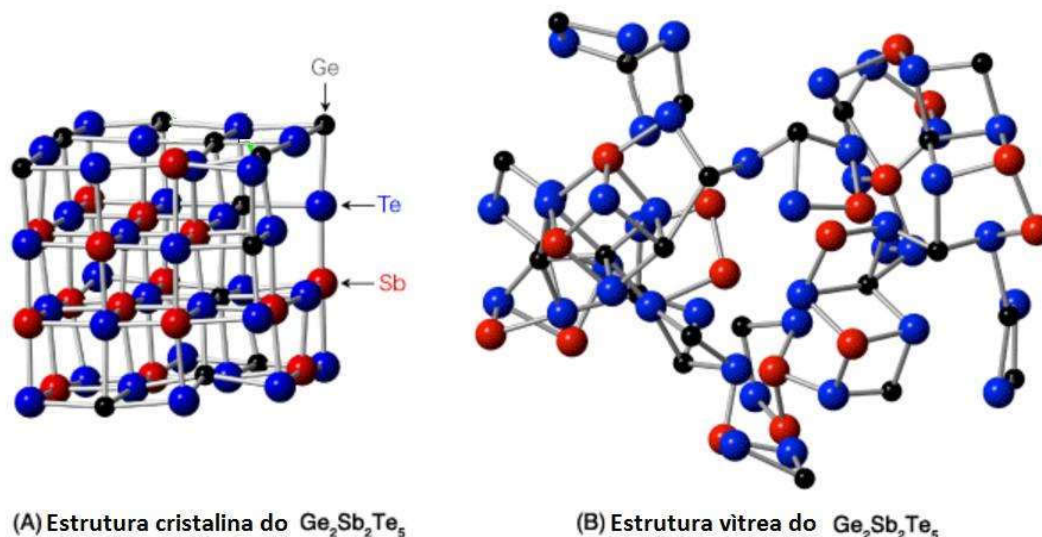


FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO COMPARATIVA ENTRE AS ESTRUTURAS AMORFA (B) E CRISTALINA (A) DE UM MESMO COMPOSTO. [40]

Materiais vítreos, ou não cristalinos, não se solidificam da mesma forma que aqueles que são cristalinos. Durante o resfriamento, um vidro torna-se mais viscoso de forma contínua com a diminuição da temperatura; não há nenhuma temperatura bem definida em que o líquido se transforma em um sólido como ocorre com materiais cristalinos. Na verdade, uma das distinções entre materiais cristalinos e amorfos situa-se na dependência do volume específico com a temperatura. Para materiais cristalinos, há uma diminuição descontínua do volume à temperatura de fusão. No entanto, para materiais vítreos, o volume diminui continuamente com redução de temperatura; uma ligeira diminuição da inclinação da curva ocorre no que é chamado de faixa de temperatura de transição vítrea, ou temperatura fictícia. Abaixo desta temperatura, o material é considerado um vidro; acima, primeiro é um líquido super-resfriado e finalmente um líquido. O diagrama da figura 9 mostra a variação do volume específico em função da temperatura. [38,39]

Volume específico em função da temperatura

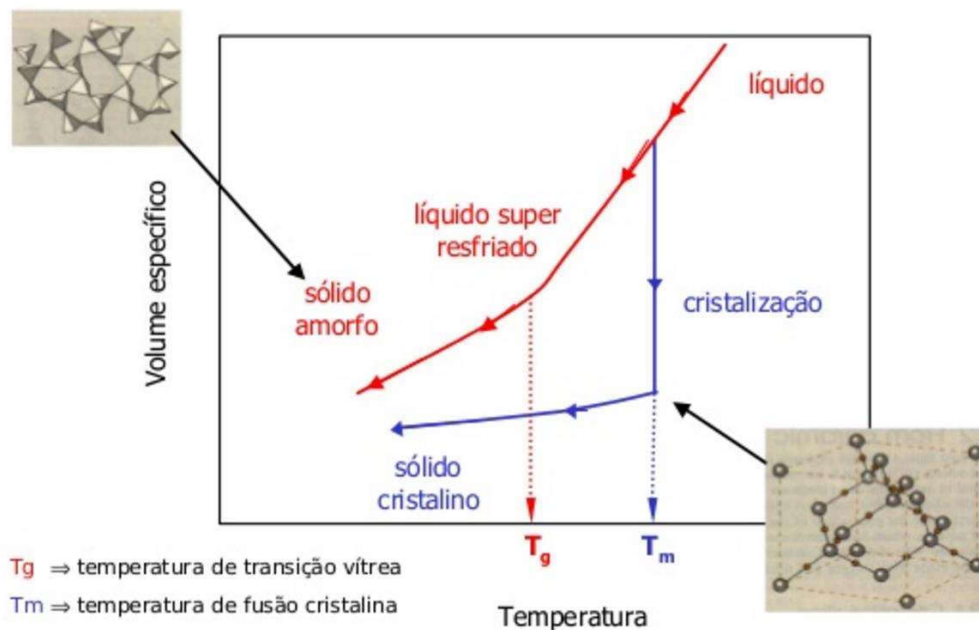


FIGURA 9 – VARIAÇÃO DO VOLUME ESPECÍFICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. [41]

Os vidros inorgânicos comuns que são usados para recipientes, janelas e assim por diante são vidros de sílica, ao qual foram adicionados outros óxidos como CaO e Na_2O . Estes óxidos não formam redes poliédricas. Do ponto de vista prático, a adição desses modificadores e intermediários reduz o ponto de fusão e a viscosidade de um vidro e torna mais fácil para formar a baixas temperaturas. [38,39]

2.1.2 Comparativo de Cristais e Vidros Dopados como Meio Ativo Laser

Materiais ativos em lasers de estado sólido são geralmente opticamente bombeados e baseados em cristais ou vidros ou às vezes de cerâmica. Estes materiais podem ser dopados com íons de terras raras trivalente de laser ativos (Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+}) ou com íons de metais de transição (Ti^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+}). [1,40]

Cristais laser dopados com íons terras raras frequentemente apresentam bandas de bombeio e de transições do laser finas e muito bem definidas, que têm tipicamente uma largura de alguns nanômetros ou menos. Em contraste, vidros têm tipicamente muitas bandas de transição muito mais largas, da ordem de dezenas de nanômetros. Essa diferença surge do fato de que, em muitos cristais laser os íons ativos, ocupam apenas um sítio específico na rede cristalina, de forma que todos os íons ativos interagem com os mesmos arredores. Em contrapartida, os vidros oferecem muitos ambientes diferentes para estes íons, que resulta uma forte ampliação não homogênea. [41,42,43]

No entanto, cristais dopados com íons de metais de transição também apresentam larguras de banda de transição bastante ampla devido a interação forte destes íons com componentes vizinhos. Em cristais dopados com terras raras, os elétrons que são responsáveis para as transições laser e bombeio são relativamente bem protegidos contra seus arredores por níveis eletrônicos completamente preenchidos abaixo dos quais podem esconder. Outra possibilidade é usar cristais que oferecem uma variedade de sítios diferentes na estrutura para os íons dopantes; por exemplo, existem cristais de apatita altamente desordenados dopados com itérbio. [44,45]

Em qualquer caso, amplas larguras de linha de transições do laser são boas para comprimento de onda sintonizável e geração de pulsos ultracurtos, considerando uma ampla largura de banda de transições de bombeio ajuda a reduzir a tolerância de comprimento de onda da fonte de bombeio. [1]

Como as forças de oscilador das transições laser são geralmente semelhantes para cristais e vidros com os mesmos íons dopantes, as larguras de banda de transição mais amplas dos vidros implicam menores secções de choque efetivas. Isto conduz a uma maior potência de bombeio limiar, uma forte tendência a

comportamento instável até atingir a estabilidade e (para lasers de modo travado passivamente) uma maior tendência a comutação Q instável. [46,47,48]

Ao se considerar as características térmicas, a desordem microscópica em materiais vítreos leva a uma reduzida condutividade térmica. Isto é prejudicial para lasers de alta potência, principalmente porque pode levar à ruptura térmica e à fortes efeitos de lente térmica. Este último torna mais difícil conseguir um feixe de alta qualidade. [49,50]

Se analisada a produção, cristais laser são geralmente monocristalinos, porque os limites entre os cristaltos de meios poli cristalinos geralmente levam a perdas de forte dispersão. Há, no entanto, meios ativos de cerâmica que tem cristaltos suficientemente pequenos para evitar perdas significativas. Como os cristais são mais difíceis de produzir (por exemplo, através do crescimento Czochralski) e processar, eles geralmente são significativamente mais caros do que os vidros, e o tamanho com o qual eles podem ser produzidos é limitado. Os vidros do laser, no entanto, podem ser produzidos em dimensões muito grandes, com boa qualidade óptica. [1,42,43]

Outra característica importante é a birrefringência, alguns cristais laser apresentam forte birrefringência, que pode ser benéfico, por exemplo, para evitar perda de despolarização. Vidros exibem apenas birrefringência térmica induzida, que é geralmente indesejável. A anisotropia de cristais também pode incluir perdas e ganho óptico dependente de direção e da polarização. [51,52]

Ademais, os vidros podem ser transformados em fibras ópticas, e isso abre muitas possibilidades, como desenvolvimento de lasers de fibra óptica dopada com íons terra rara. Há também fibras cristalinas, que geralmente são hastes finas e longas (e bastante rígidas), que tem propriedades interessantes, mas não podem oferecer a versatilidade de fibras de vidro. [43,52]

2.2 VIDROS TELURITO

2.2.1 Dióxido de Telúrio (TeO_2)

O dióxido de telúrio (TeO_2) é um óxido sólido do telúrio, encontrado em duas formas diferentes. Uma telurito mineral ortorrômbico amarelo, $\beta\text{-TeO}_2$, a outra é o

óxido sintético, tetragonal e incolor (paratelurito), α -TeO₂. O TeO₂ é pouco solúvel em água, mas solúvel em ácidos fortes e hidróxidos de metais alcalinos. É uma substância anfótera, portanto, pode atuar tanto como um ácido ou como uma base, dependendo da solução da qual faz parte. [53,54,55]

É usado como um material acústico-óptico. Também um é um material formador vítreo condicional, o que significa que vai formar um vidro com adições de pequena porcentagem molar de um segundo composto como outro óxido ou um haleto. Vidros de TeO₂ tem altos índices de refração e transmitem até meados da região infravermelha do espectro eletromagnético, logo são de interesse tecnológico para guias de ondas ópticas. Vidros telurito também apresentam ganho Raman até 30 vezes maior que o da sílica, útil para a amplificação em fibra óptica. [53,56]

2.2.2 Vidro Telurito Misto (TeO₂-ZnO)

O sistema TeO₂-ZnO mostra a capacidade de formação de vidro bom e estável com uma ampla possibilidade de concentração para o componente modificador (9-40 mol% de ZnO). No entanto, esta formação vítrea depende fortemente a taxa de resfriamento e o tamanho do fundido, especialmente quando mais rico em TeO₂ [57]. Zinco-teluritos são vidros Flint (vidros ópticos de alto índice de refração e baixa dispersão) superdensos com boa transmitância espectral, densidade, expansão térmica linear e transmitância no UV-visível e regiões NIR [57,58]. TeO₂ em combinação com modificadores como ZnO forma vidros estáveis em uma taxa de resfriamento de 1 – 10 K/min, típico de preparação de vidro [57]. Diagrama de fase de vidros TeO₂-ZnO como relatado por Burger e colaboradores é mostrado na figura 10 [57].

No diagrama de fase observa-se duas transformações de fase peritética, onde o material se transforma de uma fase sólida/fundida em sólido. A primeira transformação ocorre a 700°C em 50-mol % de TeO₂, enquanto a segunda ocorre a 644°C em 60-mol% de TeO₂. A transformação eutética ocorre a 596°C com TeO₂ a 79-mol%. Dois componentes de linha também aparecem, um com 50% TeO₂ onde o composto ZnTeO₃ se forma, e o outro em 60% TeO₂ onde o Zn₂Te₃O₈ se forma. A formação de cada um destes dois compostos não provém de uma única fase de fusão, mas de uma combinação de uma fase fundida e uma fase sólida. [57]

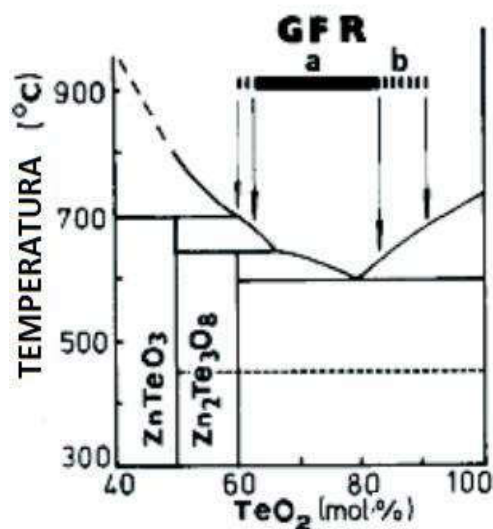


FIGURA 10 - DIAGRAMA DE FASE DOS VIDROS ZICO TELURITOS (LINHA SÓLIDA (A), CORRESPONDE À TAXA DE RESFRIAMENTO ~ 1 K/MIN E A LINHA PONTILHADA CORRESPONDE À TAXA DE RESFRIAMENTO ~ 10 K/S) [57].

Determinou-se a coordenação das ligações Te-O e Zn-O em vidros zinco telurito por medidas de espalhamento de raios-x e de nêutrons. Concluíram da análise da função distribuição radial de dados de dispersão de nêutrons que com aumento da concentração de ZnO, há uma diminuição na coordenação de Te-O devido a conversão de unidades estruturais TeO_4 em TeO_3 [57]. Anteriormente, concluiu-se por DTA (análise térmica diferencial) e estudos XRD (difração de raios-X) em alta temperatura de vidros $x\text{ZnO}-(100-x)\text{TeO}_2$ ($x=10,20,30\%$ mol), fases cristalinas TeO_2 e ZnTeO_3 cristalizam-se primeiro em 420°C enquanto $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ cristaliza-se em 470°C . As fases observadas em todos os três vidros foram as mesmas, exceto uma fase cristalina desconhecida que se forma em vidros contendo $\text{ZnO} \geq 30\%$ mol [57]. Chagraoui relatou as densidades, T_g (temperatura de transição vítrea), (temperatura de cristalização) T_c , índice de refração e as fases cristalinas em sistema vítreo TeO_2 -ZnO (tab.1) [57,58].

TABELA 1 - DENSIDADES, TG (TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA), (TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO) TC, ÍNDICE DE REFRAÇÃO E AS FASES CRISTALINAS EM SISTEMA VÍTREO TeO₂-ZnO [57,58].

ZnO (mol%)	TeO ₂ (mol%)	T _g (°C)	T _c (°C)	Índice de Refração	Densidade (g.cm ⁻³)	Fases depois da cristalização
18	82	305	360 410	2,17	5,87	α-TeO ₂ , γ-TeO ₂ , Zn ₂ Te ₃ O ₈
30	70	310	365	2,18	5,93	α-TeO ₂ , Zn ₂ Te ₃ O ₈
38	62	316	368	2,18	5,95	α-TeO ₂ , Zn ₂ Te ₃ O ₈

As propriedades físicas e ópticas de vidros zinco teluritos são geralmente afetadas pelas alterações na composição do vidro. A densidade dos vidros binários zinco telurito aumenta com o aumento da concentração componente ZnO substituindo o TeO₂, enquanto o volume molar diminui, mudanças que pode ser devida à diminuição média do espaçamento inter atômico. O aumento na concentração de ZnO também gera deslocamento das bandas de absorção UV para comprimentos de onda mais curtos, isso corresponde a transições do oxigênio não ligado (fig.11). Os modificadores entram na rede vítrea rompendo as ligações Te-O-Te, gerando defeitos de coordenação nestes vidros [57,59].

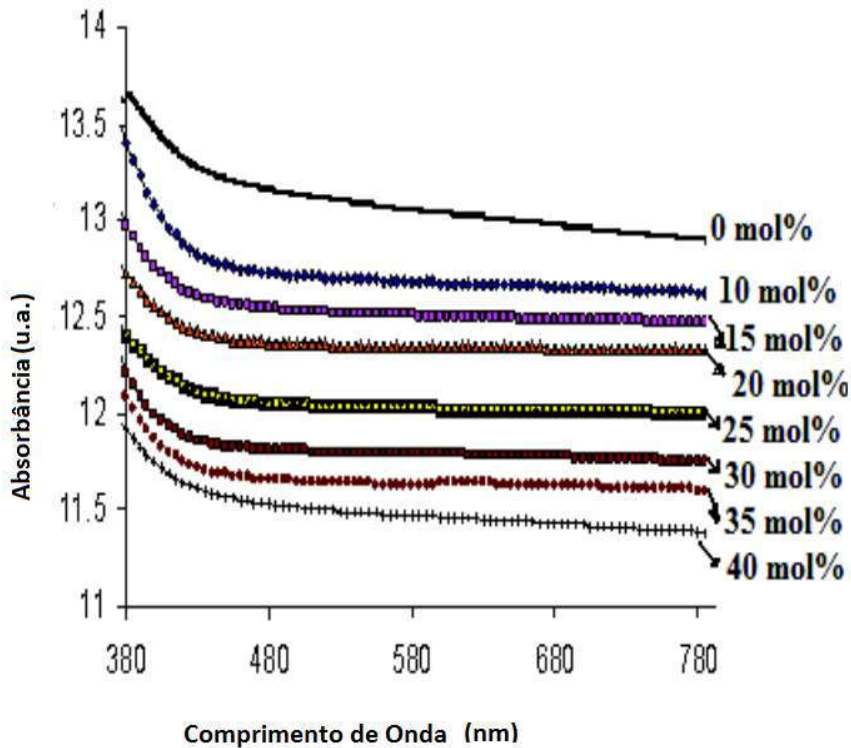


FIGURA 11 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA DE VIDROS ZINCO TELURITO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ZNO, DE 0 A 40% MOL [57,59].

A variação da temperatura de transição vítrea em vidros zinco telurito com a variação da concentração de ZnO como relatado por Rosmawati é mostrada na figura 1.21 [57,60]. Rosmawati relatou ainda a diminuição da velocidade ultrassônica, módulo elástico, temperatura de Debye e temperatura de transição vítrea com o aumento da concentração de ZnO em vidros zinco telurito. Essas mudanças são atribuídas à diminuição na rede de estrutura vítrea e criação de oxigénios não ligados, o que leva para a transformação de unidades estruturais TeO_4 em TeO_3 [57,59].

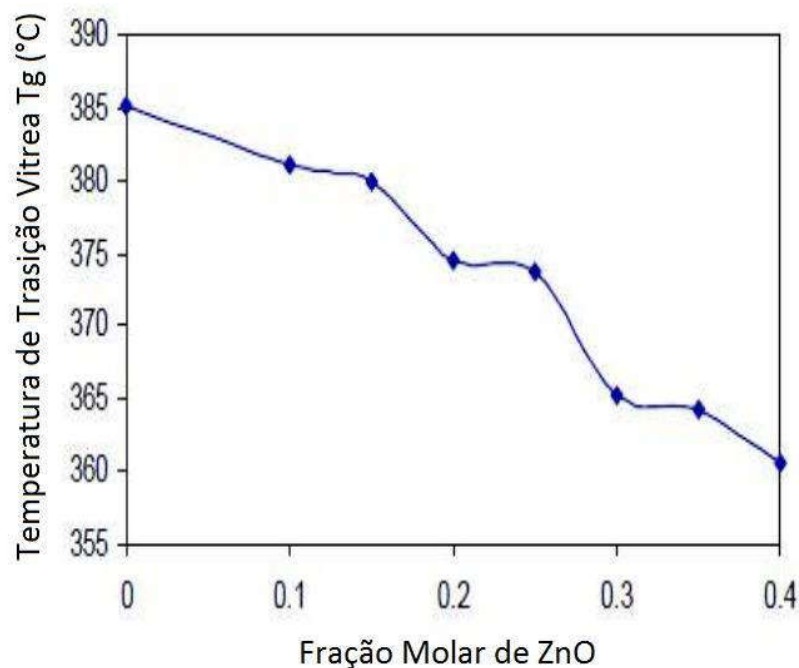


FIGURA 12 – VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VITREA NOS VIDROS ZNO-TEO₂ [57,59].

2.3 NEODÍMIO

O neodímio, é uma metal terra rara, encontrado na forma de mischmetal (mistura de elementos de transição interna) clássica em uma concentração de cerca de 18%. Na forma metálica tem aparência metálica prateada, brilhante. Mas como é um dos mais lantanídios mais reativos entre as metais terras raras, oxida rapidamente se exposto ao ar. A camada de óxido que se forma e, em seguida descama, e isto expõe o metal de a oxidação adicional. Assim, uma amostra de um centímetro se oxida completamente dentro de um ano. [60]

O neodímio comumente existe em duas formas alotrópicas, com a transformação da estrutura hexagonal dupla em cúbica de corpo centrado, ocorrendo em 863 °C. [60]

O metal neodímio queima prontamente a cerca de 150°C para óxido de neodímio (III) da forma: $4 \text{Nd} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Nd}_2\text{O}_3$ [60]

Neodímio é um elemento bastante eletropositivo, e reage lentamente com água fria, mas muito rapidamente com água quente, formando hidróxido de neodímio (III). O metal neodímio reage vigorosamente com todos os halogênios e dissolve-se

prontamente em ácido sulfúrico diluído para formando soluções de cor lilás que contêm o íon Nd(III). Estes existem como complexos da forma $[\text{Nd}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$. Compostos de neodímio incluem halogenetos, óxidos, sulfetos, nitretos, entre outros. [60]

Naturalmente o neodímio é uma mistura de cinco isótopos estáveis, ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd e ^{148}Nd , sendo ^{142}Nd o mais abundante (27,2%) e dois radioisótopos, ^{144}Nd e ^{150}Nd . No total, 31 radioisótopos do neodímio foram detectados a partir de 2010, com os mais estáveis radioisótopos, sendo os que ocorrem naturalmente: ^{144}Nd (decaimento alfa com meia-vida $t_{1/2}=2,29 \times 10^{15}$ anos) e ^{150}Nd (decaimento beta duplo, $t_{1/2}=7 \times 10^{18}$ anos, aproximadamente). Todos os demais isótopos radioativos têm meias-vidas são inferiores a onze dias. [60]

Certos materiais transparentes com uma pequena concentração de íons de neodímio podem ser utilizados em lasers como meio ativo para emissão em comprimentos de onda infravermelhos (1054 – 1064nm) (figs.13 e 14), por exemplo, Nd:YAG (granada, alumínio e ítrio), Nd:YLF (fluoreto de lítio de ítrio), Nd:YVO₄ (ortovanadato de ítrio) e Nd:vidro. Cristais dopados com neodímio geram feixes de laser infravermelho de alta potência que são convertidos em luz laser verde em lasers portáteis comerciais e ponteiros de laser.[60,61]

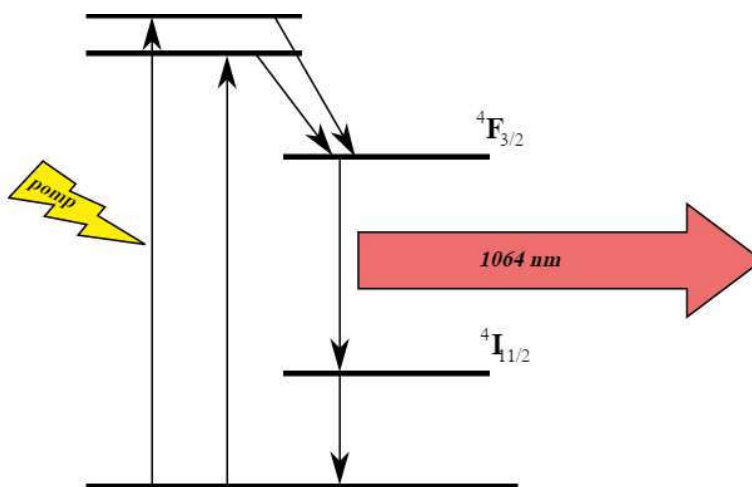


FIGURA 13 - ÍONS DE NEODÍMIO EM VÁRIOS TIPOS DE CRISTAIS IÔNICOS E TAMBÉM EM VIDROS, ATUAM COMO UM MEIO ATIVO LASER, NORMALMENTE EMITEM LUZ DE 1064NM ATRAVÉS UMA TRANSIÇÃO ATÔMICA PARTICULAR DO ÍON DE NEODÍMIO, APÓS SER "BOMBEADO" PARA UM ESTADO EXCITADO POR UMA FONTE EXTERNA. [60]

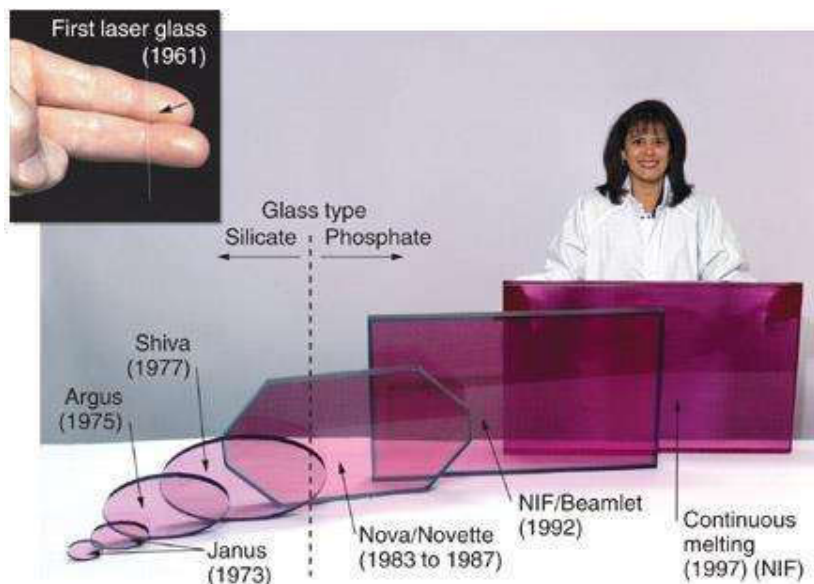


FIGURA 14 - PLACAS DE VIDRO DOPADO COM NEODÍMIO USADAS EM LASERS EXTREMAMENTE DE ALTA POTÊNCIA PARA FUSÃO DE CONFINAMENTO INERCIAL. [61]

No Reino Unido o laser atual no estabelecimento britânico de armas nucleares (AWE), o laser de vidro-neodímio de 1-terawatt “HELEN” (High Energy Laser Embodying Neodymium – laser de alta energia dopado com neodímio), pode acessar os pontos médios das regiões de pressão e temperatura e é usado para adquirir dados para modelagem como densidade, temperatura e pressão interação dentro de ogivas. HELEN pode criar plasmas de cerca de 106K, do qual são medidos a opacidade e a transmissão de radiação. [61]

Lasers de estado sólidos vidro neodímio são usados com potência extremamente alta (escala de terawatt) e alta energia (megajoules) em sistemas de feixes múltiplos para fusão de confinamento inercial. Em dispositivos de fusão a laser a frequência dos lasers Nd:vidro é geralmente triplicada, passando para o terceiro harmônico em 351nm. [61]

2.4 NANOPARTICULAS METÁLICAS

Nanociência foi estabelecida como uma nova ciência interdisciplinar. Pode ser definido como um todo conhecimento sobre propriedades fundamentais dos objetos de tamanho nano. São objetos de estudo fundamenta na área, nanopartículas, são definidas como aglomerados de átomos na faixa de tamanho de 1 a 100nm. Os resultados da nanociência podem ser observados como novos materiais e instalações

funcionais. Frequentemente, partículas metálicas nanométricas mostram propriedades originais físicas, químicas e biológicas consideravelmente alteradas se comparadas àquelas de seus homólogos macroscópicos, devido a sua alta razão entre superfície e volume. Nanopartículas metálicas apresentam tamanho e propriedades dependentes da forma e aplicações variando de catalisadores e detecção óptica a atividade antibacteriana e armazenamento de dados. [63,65]

Por exemplo, a atividade antibacteriana de nanopartículas de metal diferentes tais como coloides de prata está intimamente relacionada com seu tamanho; ou seja, quanto menor os núcleos de prata, maior a atividade antibacteriana. Além disso, a atividade catalítica dessas nanopartículas também é dependente de seu tamanho, bem como sua estrutura, forma, distribuição de tamanho e ambiente químico-físico. Nanopartículas de metal podem ser preparadas por duas rotas, o primeiro é uma abordagem física que utiliza vários métodos tais como a ablação de evaporação/condensação e ablação a laser. A segunda é uma abordagem química na qual os íons metálicos em solução são reduzidos em condições favorecendo a posterior formação de pequenos grupos de metal ou agregados. [63,65]

Além disso, as propriedades eletroquímicas de nanopartículas de prata incorporadas em nano sensores que podem oferecer tempos de resposta mais rápidos e limites de detecção mais baixos. As propriedades ópticas de nanopartículas metálicas dependem principalmente sua ressonância de plasmon de superfície, onde a plasmon refere-se à oscilação do coletiva dos elétrons livres dentro a nanopartículas metálicas. Ademais, os picos de ressonância plasmon e larguras de linha são sensíveis ao tamanho e forma das nanopartículas, a espécie metálica e o meio circundante. [63,65]

Gustav Mie desenvolveu uma teoria para o espalhamento e absorção de radiação eletromagnética por partículas esféricas e obteve os coeficientes de espalhamento e absorção de ondas planas por esferas, conhecidas como funções de Riccati-Bessel [65]. A teoria considera partículas esféricas pequenas, com tamanho comparável ao comprimento de onda. A interação da radiação ocorre essencialmente com excitações coletivas de elétrons quase-livres, conhecidas como plasmons [65]. Logo, partículas metálicas geralmente apresentam cores intensas, que são devidas à combinação de processos ressonantes de absorção e espalhamento. [65]

Com o intuito de otimizar as propriedades ópticas do sistema, são estudados sistemas compostos de partículas metálicas esféricas (nanopartículas) e elementos emissores de radiação (íons fotoluminescentes). A interação entre as interfaces destes elementos vem sendo estudada desde que foram publicados artigos demonstrando que o tempo de vida de sistemas emissores afastados da interface por distâncias da ordem do comprimento de onda apresentavam oscilações no tempo de vida em função dessa distância íon-interface [65]. Este efeito foi explicado considerando a reflexão do campo eletromagnético emitido na interface metálica. Por exemplo, para distâncias abaixo de 20 nm, o tempo de vida diminui expressivamente e observa-se quenching da luminescência. [65]

3 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDRO TELURITO MISTO

3 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDRO TELURITO MISTO

3.1 INTRODUÇÃO

A seguir será descrito o processo de produção das amostras de vidro misto de telurito (85%TeO₂) e óxido de zinco (15%ZnO) – (TZO).

3.2 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de vidro telurito misto com oxido de zinco foram preparadas através do método “melt-quenching” (resfriamento rápido do fundido) no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Opto eletrônicos, Faculdade de Tecnologia de São Paulo. Este é um dos métodos mais antigos estabelecidos de produzir um sólido amorfo. A característica distintiva do método é que o sólido amorfo é formado pelo endurecimento contínuo (ou seja, aumento da viscosidade) do fundido.

Os reagentes foram derretidos a 800° C em um cadinho de platina por 20 min. O fundido foi resfriado em um molde de bronze pré-aquecido a 325°C, recozido a 325°C por 2h e arrefecido à temperatura ambiente durante 2h para evitar tensões internas. Após o resfriamento, a amostra TZO:1,0%Nd:1,0%Ag foi recozida por 24h para reduzir os íons Ag⁺ para Ag⁰, a fim de nuclear as nanopartículas de prata. Finalmente, as amostras são cortadas e polidas. [62,63]

A aparência final das amostras pode ser conferida na figura 15. A composição em peso por cento (wt.%) e espessura das amostras se encontra na tabela 1. As amostras TZO:0,5%Nd, TZO:1,0%Nd e TZO:1,0%Nd:1,0%Ag apresentam melhor homogeneidade, planicidade e transparência a olho nu. Já as amostras TZO:2,0%Nd e TZO:3,0%Nd apresentam visivelmente faces não paralelas e menor homogeneidade e transparência.



FIGURA 15 – APARENCIA FINAL DAS AMOSTRAS DE VIDRO MISTO TZO. A COMPOSIÇÃO INDIVIDUAL ESTA INDICADA NA FIGURA, SEMPRE EM %WT.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO E ESPESSURA DAS AMOSTRAS TZO.

Amostra	Componente (%wt.)				Espessura (cm)
	TeO ₂	ZnO	Nd ₂ O ₃	AgO ₃	
TZO:0,5%Nd	85	15	0,5	-	0,195
TZO:1,0%Nd	85	15	1,0	-	0,165
TZO:2,0%Nd	85	15	2,0	-	0,320
TZO:3,0%Nd	85	15	3,0	-	0,310
TZO:1,0%Nd:1,0%Ag	85	15	1,0	1,0	0,298

4 METODOLOGIA PARA ANÁLISE

4 METODOLOGIA PARA ANÁLISE

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão descritas as técnicas de análise das amostras de vidro misto de telurito (TeO_2) e óxido de zinco (ZnO) – (TZO). Foram obtidos importantes parâmetros ópticos, espectroscópicos e de emissão laser através dos métodos aqui mostrados. Devido ao enfoque aplicado deste trabalho a teoria será apresentada de forma superficial, mostrando apenas os resultados mais relevantes.

4.2 ABSORÇÃO ULTRA-VIOLETA E VISÍVEL (U-VIS)

4.2.1 Interação da Radiação com a Matéria

A radiação eletromagnética incidente em determinado material pode interagir de diversas formas, representadas na figura 16. O feixe luminoso incidente de intensidade I_0 é parcialmente refletido (I_R), absorvido (I_A), transmitido (I) e espalhado (I_{Es}). A energia absorvida do feixe pode gerar ainda emissão de radiação de intensidade I_{Em} . A refletância (R), absorção (A) e transmitância (T) são definidas de acordo com as relações entre as intensidades a seguir [64]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.2.1)$$

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (4.2.2)$$

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (4.2.3)$$

$$R + T + A = 1 \quad (4.2.4)$$

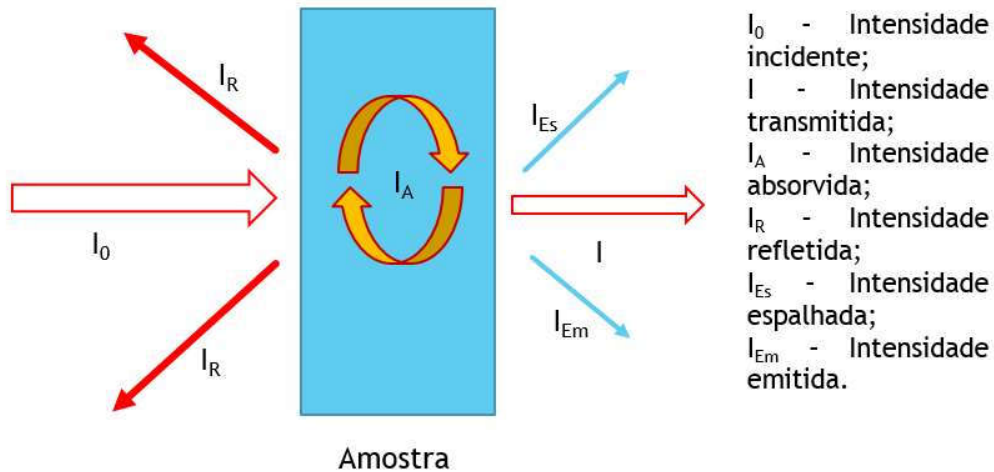


FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO DA INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA. O FEIXE LUMINOSO INCIDENTE DE INTENSIDADE I_0 É PARCIALMENTE REFLETIDO (I_R), ABSORVIDO (I_A), TRANSMITIDO (I) E ESPALHADO (I_{Es}). A ENERGIA ABSORVIDA DO FEIXE PODE GERAR AINDA EMISSÃO DE RADIAÇÃO DE INTENSIDADE (I_{Em}). [65]

4.2.2 Absorção Óptica

De acordo com a lei de Lambert – Beer a intensidade da luz incidente (I_0) sofre decréscimo exponencial de acordo com espessura (l) e coeficiente de absorção linear (α) do material. Desse modo a intensidade de luz transmitida (I) é dada por [66]:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)l} \quad (4.2.5)$$

Onde,

$$\alpha(\lambda) = \frac{\log(I_0/I)}{l \log e} = \frac{Ab}{l \log e} \quad (4.2.6)$$

Em (4.2.6), Ab é a absorbância ou densidade óptica da amostra. Essa quantidade pode ser obtida diretamente através de um espectrômetro.

A partir da absorbância é possível calcular, ainda, a seção de choque diferencial de absorção ($\sigma_a(\lambda)$):

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{Ab(\lambda)}{Nl \log e} \quad (4.2.7)$$

Onde é a seção de choque diferencial de absorção em 10^{-20}cm^2 , $Ab(\lambda)$ é a absorbância, N a concentração de centros absorvedores (íons) em 10^{20}cm^{-3} e l a espessura da amostra em cm.

A seção de choque de absorção total (σ_{aT}) e o comprimento de onda médio (λ_m) para uma determinada banda de absorção podem ser determinadas através das expressões [66]:

$$\sigma_{aT} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_a(\lambda) \lambda d\lambda \quad (4.2.8)$$

$$\lambda_m = \frac{\sigma_{aT}}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_a(\lambda) d\lambda} \quad (4.2.9)$$

Onde é a seção de choque total de absorção em $10^{-20}\text{cm}^2.\text{nm}$, seção de choque diferencial em 10^{-20}cm^2 , λ é o comprimento de onda em nm.

4.2.3 Aparato experimental

Os espectros de absorção das amostras TZO:Nd foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer LAMBDA 9, na Universidade de Caen, Baixa Normandia, França. O espectrômetro tem um intervalo de comprimento de onda de 185 a 3200nm e opera com uma lâmpada de deutério na U.V. e lâmpada de halogêneo para o comprimento de onda visível e infravermelho e monocromadores de feixe duplo. Cada feixe é enviado como alternativa para um canal de referência ou passa através da amostra. A relação entre a intensidade do feixe de referência e o feixe que atravessa a amostra dá a densidade óptica (absorbância) do material. [67]

Já para a amostra TZO:1%Nd:1%Ag foi utilizado um Shimadzu modelo 2445 UV-VIS-NIR Monochromator, Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM). Este equipamento opera no intervalo de comprimento de onda entre 190 e 1100nm. O princípio básico de funcionamento em comparação daquele descrito anteriormente difere apenas quanto ao feixe de referência, cujo sinal é coletado antes de posicionar a amostrar no interior do dispositivo. [68]

A absorção de fótons incidentes promove os elétrons dos íons terras raras do nível fundamental para um nível excitado. O diagrama de níveis de energia com os níveis eletrônicos mais relevantes do Nd^{3+} é representado na figura 17.

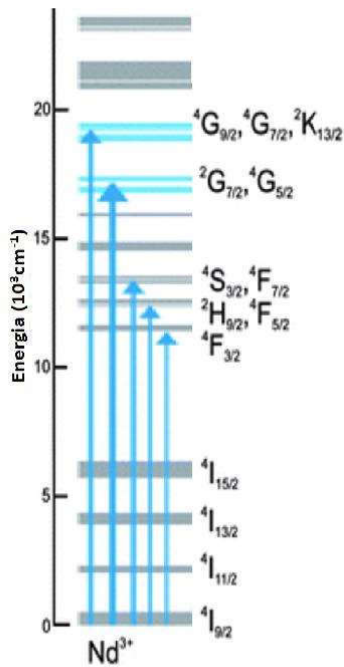


FIGURA 17 – ESQUEMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA O NEODÍMIO TRIVALENTE. AS SETAS REPRESENTAM A AS TRANSIÇÕES DE ABSORÇÃO. [69]

Os espectros de absorção foram registrados entre cerca de 300 e 1000nm, considerando as bandas de absorção correspondentes às principais transições do Nd^{3+} do nível fundamental $4I_{9/2}$ para níveis excitados.

4.3 ANÁLISE NA TEORIA DE JUDD-OFELT

A análise de Judd-Ofelt é um formalismo teórico desenvolvido simultaneamente por Judd e Ofelt cujo objetivo é descrever e interpretar transições ópticas entre níveis de energia de íons trivalente terra rara da configuração $4f^n$ em uma matriz sólida. De posse do espectro de absorção de um íon dopante em uma dada matriz é possível calcular os parâmetros de Judd-Ofelt. Esses parâmetros refletem a interação entre o íon dopante e o campo cristalino (ou vítreo dependendo do caso) e permitem calcular probabilidades de transições radiativas entre níveis de energia dos íons terra rara. De posse das probabilidades é possível obter tempos de vida radiativos esperados e as “branching ratios” (razões de ramificação). Neste

trabalho o enfoque se concentra apenas nos resultados desde formalismo utilizados para o cálculo do tempo de vida radiativos e “branching ratios”. [70,71,72,73]

A razão de ramificação é definida como a razão entre o número átomos que decaem de um nível excitado específico para um nível inferior específico e o número total de átomos que decaem de mesmo nível superior para qualquer nível inferior. Razões de ramificação podem ser determinadas a partir de medições de intensidade relativa das linhas espectrais de emissão. Para maiores detalhes sobre teoria de Judd-Ofelt devem ser consultados os trabalhos presentes nas referências. [70,71,72,73]

No formalismo de Judd – Ofelt, a força de oscilador teórico $P_{cal}[(S,L)J;(S',L')J']$ de uma transição na aproximação de dipolo-elétrico do estado inicial $|(S,L)J\rangle$, para um estado final $|(S',L')J'\rangle$, é dependente dos três parâmetros de Judd-Ofelt Ω_t ($t=2,4,6$) como segue [70,71,72]:

$$P_{cal} [(S,L)J;(S',L')J'] = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S,L)J \| U^{(t)} \| (S',L')J' \rangle \right|^2 \quad (4.3.1)$$

Onde P_{cal} a força de oscilador teórico ou calculada, λ é o comprimento de onda médio da transição, m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, n é o índice de refração, h é a constante de Planck, J o número quântico de momento angular total do estado fundamental; J' o número quântico de momento angular total do estado excitado, $U^{(t)}$ o operador tensorial unitário (os elementos da matriz U podem ser encontrados na referencia [74]); $(n^2+2)^2/9n$ é o fator de correção de Lorentz. Ω_t são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, com t valendo 2, 4 e 6. Esses parâmetros podem ser determinados experimentalmente, através das forças de oscilador obtidas a partir do espectro de absorção. Isto é, igualar a equação (4.3.1) à expressão de força de oscilador experimental dada por [70,71,72]:

$$P_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (4.3.2)$$

Onde m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, e é a carga do elétron, N é a concentração de íons na amostra e $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção linear definido pela lei de Lambert – Beer na equação (4.2.6), e $\nu=c/\lambda$.

O significado físico dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ainda hoje é não é bem compreendido. Alguns autores consideram que tais parâmetros representam a interação entre o campo ligante e os estados eletrônicos do íon terra

rara, já outros afirmam que eles não têm significado físico. [70,73]. Apesar disso, muitos autores atribuem as variações nos valores dos parâmetros às mudanças no ambiente ao redor do íon. [70,74]

Os parâmetros Ω_t dependem da matriz hospedeira dos íons em questão e permitem calcular as probabilidades de transições radiativas por dipolo elétrico ($W^{de}_{J,J'}$) por unidade de tempo entre os vários níveis do sistema usando a expressão [70,71,72]:

$$W^{de}_{J,J'} = \frac{64\pi^4 e^2}{2h\lambda^3 (2J+1)} \frac{n(n+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle \right|^2 \quad (4.3.3)$$

Onde os termos são os mesmos das expressões (4.3.1) e (4.3.2), lembrando que nessa situação o estado inicial é o excitado e o final é o estado fundamental.

Além da transição considerada em aproximação de dipolo elétrico, é igualmente importante considerar a aproximação em dipolo magnético. S^{dm} é a força de dipolo-magnético da transição, e é definida por [65,70,71,72]:

$$S^{dm}_{J,J'} = \left(\frac{eh}{4\pi mc} \right)^2 \left| \langle (S, L)J \| L + 2S \| (S', L')J' \rangle \right|^2 \quad (4.3.4)$$

Como o nível de origem pode apresentar transições devido à interação de dipolo-elétrico e dipolo-magnético, a taxa de transição total desse nível será dada por [65,70,71,72]:

$$W_J^T = \left(\sum_{J'} W_{J,J'}^{de} \right) + \left(\sum_{J'} W_{J,J'}^{dm} \right) \quad (4.3.5)$$

Onde

$$W_{J,J'}^{dm} = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3 (2J+1)} n^3 S^{dm} \quad (4.3.6)$$

é a taxa de transição da interação por dipolo-magnético.

Com base no formalismo de Judd-Offelt foi desenvolvido na plataforma Mathcad uma diretriz para cálculo dos parâmetros, branching ratios e tempo de vida radiativo do nível $^4F_{3/2}$ do íon Nd^{3+} . Essa diretriz é apresentada no anexo A.

4.4 FOTOLUMINESCÊNCIA

4.4.1 Emissão induzida e emissão espontânea

Devido ao enfoque deste trabalho ser majoritariamente experimental e aplicado, nesta seção é feita apenas uma descrição superficial teórica apresentando apenas os resultados mais relevantes. Uma apresentação mais detalhada do assunto pode ser encontrada nas referências [75,76].

Emissão espontânea se caracteriza pela ação de um átomo inicialmente em estado excitado fazer uma transição para um nível de energia inferior emitindo um fóton. Considerando a situação inicial de um átomo no nível 2 que cai para o nível 1 emitindo um fóton, na figura 18 temos uma representação dos níveis atômicos em paralelo aos modos de radiação.

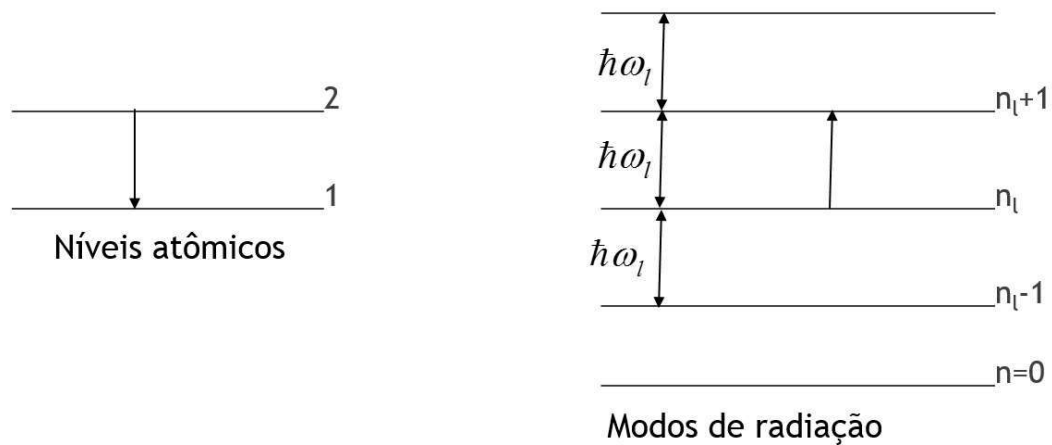


FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE NÍVEIS ATÔMICOS HIPOTÉTICOS EM PARALELO AOS MODOS DE RADIAÇÃO. O ÁTOMO DECAI DO ESTADO 2 PARA O ESTADO 1 DEVIDO A INTERAÇÃO COM O MODO DE RADIAÇÃO DO MEIO ÓPTICO, l. AO MESMO TEMPO, O MODO FAZ UMA TRANSIÇÃO DO ESTADO |n_l > PARA O ESTADO |n_l+1>.

O átomo decai do estado 2 para o estado 1 devido a interação com o modo de radiação do meio óptico, l. Ao mesmo tempo, o modo faz uma transição do estado |n_l > para o estado |n_l+1>. O Hamiltoniano total para o elétron interagindo com o campo eletromagnético, escolhendo o gauge de Coulomb é [75,76]:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e}{m} (\vec{A} \cdot \vec{p}) + V(\vec{r}) \tag{4.4.1}$$

Onde $\vec{A}(\vec{r},t)$ é o potencial vetor, o operador momento e e é a carga do elétron e m sua massa.

O Hamiltoniano de interação, sendo o modo I uma onda plana propagando-se ao longo de \vec{k} com polarização λ [75,76]:

$$H' = ie\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2V\epsilon}} \left[a_{\vec{k},\lambda}^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} - a_{\vec{k},\lambda} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] \hat{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r} \quad (4.4.2)$$

A taxa de transição do estado inicial $|2, n_k\rangle$ para o estado final $|1, n_{k+1}\rangle$ é obtida a partir da teoria de perturbação dependente do tempo, utilizando (4.4.2) e considerando a aproximação dipolo-dipolo [75,76]:

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V\epsilon} \left| \langle 1 | \hat{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r} | 2 \rangle \right|^2 (n_k + 1) \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\vec{k}}) \quad (4.4.3)$$

Essa é a taxa de transição total para o modo (\vec{k}, λ) .

A eq. (4.4.3) pode ser dividida em dois termos, taxa induzida e taxa espontânea [75,76]:

$$W_{\text{induzida/modo}} = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V\epsilon} \left| \hat{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r}_{12} \right|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\vec{k}}) n_k \quad (4.4.4)$$

$$W_{\text{espontanea/modo}} = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V\epsilon} \left| \hat{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r}_{12} \right|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\vec{k}}) \quad (4.4.5)$$

$$W_{\text{modo}} = W_{\text{induzida/modo}} + W_{\text{espontanea/modo}} \quad (4.4.6)$$

Onde $\vec{r}_{12} = \langle 1 | \vec{r} | 2 \rangle$.

Repetindo os cálculos para estado final $|2, n_k\rangle$ e o estado inicial $|1, n_{k+1}\rangle$, obtemos [75,76]:

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V\epsilon} \left| \langle 2 | \hat{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r} | 1 \rangle \right|^2 n_k \delta(E_1 - E_2 + \hbar\omega_{\vec{k}}) \quad (4.4.7)$$

A eq. (4.4.7) é a taxa de transição induzida e mostra que $W_{\text{espontanea}} = 0$. Isto é, o sistema atômico não faz transição para um nível de maior energia espontaneamente.

Já a eq. (4.4.5) representa a taxa de transição para um único modo de radiação. Para obter a taxa de transição espontânea total é necessário somar sobre todos os modos de radiação e finalmente obtém-se [75,76]:

$$W_{\text{espontanea}} = \frac{e^2 \omega_0^2 n^3}{3\pi\epsilon c^3 \hbar} |\vec{r}_{12}|^2 \quad (4.4.8)$$

Onde $|\vec{r}_{12}|^2 = |\vec{x}_{12}|^2 + |\vec{y}_{12}|^2 + |\vec{z}_{12}|^2$.

4.4.2 Aparato experimental

A fotoluminescência para as amostras TZO:Nd foi realizada na Universidade de Caen (UniCaen), Baixa-Normandia, França. O laser de titânio-safira (Ti:Si) Spectra-Physics modelo 3900S foi escolhido como fonte de excitação. Ele foi ajustado em 808nm e 300mW. Sua potência de saída é controlada através de uma placa $\lambda/2$. Este dispositivo muda a fase do feixe. Então, depois de atravessar a placa, o feixe é mais ou menos absorvido pelo polarizador dependendo da fase do feixe. E, então, o feixe é modulado por um “chopper” a 100Hz e focalizado na amostra com uma lente de distância focal de 8cm. A luz emitida pela amostra é coletada com um detector de fibra óptica e este sinal é analisado com o auxílio de um analisador de espectro óptico (OSA) Yokogawa AQ-6315. O sinal é armazenado no aparelho em um disquete que depois é transferido ao computador onde pode ser analisado. Um esquema do sistema é apresentado na figura 19.

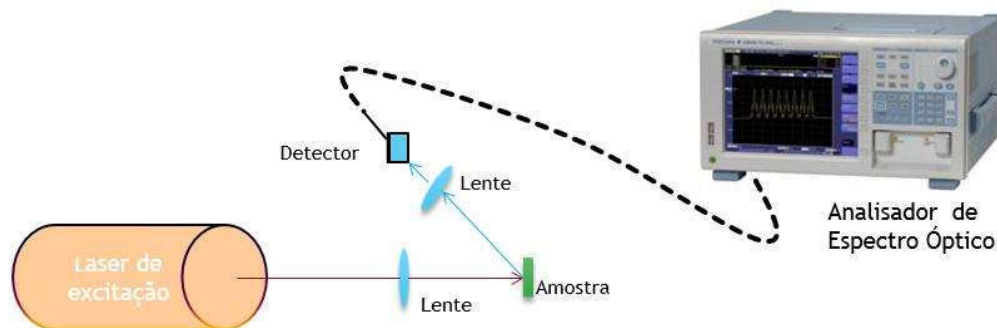


FIGURA 19 – ESQUEMA DO APARATO DE FOTOLUMINESCÊNCIA UTILISADO NA UNICAEN. O LASER DE TITÂNIO-SAFIRA (TI:SI) SPECTRA-PHYSICS MODELO 3900S É FONTE DE EXCITAÇÃO. O FEIXE É FOCALIZADO NA AMOSTRA COM UMALENTE DE DISTÂNCIA FOÇAL DE 8CM. A LUZ EMITIDA PELA AMOSTRA É COLETADA COM UM DETECTOR DE FIBRA ÓPTICA E ESTE SINAL É ANALISADO COM O AUXÍLIO DE UM ANALISADOR DE ESPECTRO ÓPTICO (OSA) YOKOGAWA AQ-6315.

Já o experimento de para a amostra TZO:1%Nd:1%Ag foi realizado no LEM. As medições de espectros de emissão foram realizadas excitando a amostra com um diodo laser emitindo em 532 nm (100 mW) e modulado por um “chopper” em 100 Hz. O sinal de luminescência foi coletado e disperso por um monocromador Tzerny-Turner (modelo espectral produtos TK488). Foi detectado por um detector de PGTO 928 e analisado por um amplificador 555 SRS acoplado a um computador para os dados espectrais. Um esquema do sistema está disponível na figura 20.

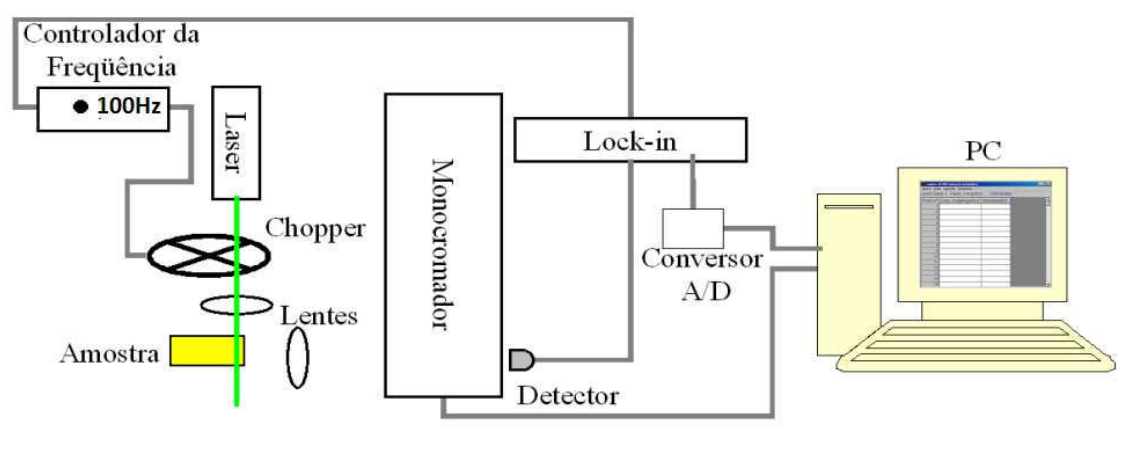


FIGURA 20 – APARATO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DO LEM. A AMOSTRA EXCITADA COM UM DIODO LASER EMITINDO EM 532 NM E MODULADO POR UM “CHOPPER” EM 100 HZ. O SINAL DE LUMINESCÊNCIA COLETADO E DISPERO POR UM MONOCROMADOR TZERNY-TURNER (MODELO ESPECTRAL PRODUTOS TK488), DETECTADO POR UM DETECTOR DE PGTO928 E ANALISADO POR UM AMPLIFICADOR 555 SRS ACOPLADO A UM COMPUTADOR. [65]

4.5 FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO E TEMPO DE VIDA RADIATIVO

4.5.1 Tempo de Vida

A taxa de transição espontânea é relacionada com o inverso do tempo de vida do nível em questão por [65,75,76]:

$$\frac{1}{\tau_J} = |W_J^T|^{-1} \quad (4.5.1)$$

Onde a taxa total deve ser obtida somando sobre todas as possíveis transições, de acordo com a expressão (4.3.5).

A taxa de transição espontânea, e por consequência o tempo de vida radiativo, reporta a situação em que toda a energia absorvida pelo íon, é emitida de forma radiativa no processo de relaxação. Contudo, é possível que o sistema relaxe de forma não radiativa, e com isso, o tempo de vida medido (τ_{exp}) difere do tempo de vida radiativo (τ_{rad}) é calculado por (4.5.1). A relação entre τ_{exp} , τ_{rad} e a taxa de transição não radiativa W_{NR} , é dada por [65,76]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + W_{\text{NR}} \quad (4.5.2)$$

A relação entre os tempos de vida pode ser utilizada para calcular a eficiência quântica (η) do sistema. Isto é, a razão entre número de fótons emitidos e número de fótons absorvidos. Para sistemas contendo íons lantanídios trivalentes, η é igual a razão entre τ_{exp} e τ_{rad} .

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (4.5.3)$$

Meios ativos laser que apresentam alta eficiência quântica, isto é, $\eta \sim 1$, tendem a ser candidatos promissores a exibir emissão laser quando em cavidade ressonante apropriada.

4.5.2 Aparato experimental

Os experimentos de fotoluminescência resolvida no tempo foram realizados em duas etapas. Foram testadas inicialmente as amostras TZO:Nd na UniCaen (França) e posteriormente, a amostra TZO:1%Nd:1%Ag foi testada no LEM (UFJF).

O aparato experimental disponível na UniCaen é representado na Fig. 21. Um oscilador paramétrico óptico (OPO) Continuum Horizon foi utilizado como feixe de excitação. Um OPO é uma fonte de luz semelhante ao laser, também usando um tipo de ressonador de laser baseado no ganho óptico de amplificação paramétrica em um cristal não-linear. O sinal OPO e comprimentos de onda ociosos são determinados por uma condição de correspondência de fase e podem ser variados em amplas faixas. Assim, é possível acessar os comprimentos de onda que são difíceis ou impossíveis de obter de qualquer laser a sintonia de grande faixa de comprimentos de onda é possível. O OPO requer uma fonte de bomba com óptica de alta intensidade e de coerência espacial relativamente alta. [77-79]

No sistema aqui apresentado, o OPO é bombeado com um laser pulsado 5ns. O feixe emitido pelo OPO foi ajustado em 808nm, 7mJ. O procedimento de medida ocorre da seguinte maneira: O feixe emitido pelo OPO é focado sobre a amostra com auxílio de uma lente apropriada. Então a luz produzida pela amostra é recolhida com uma nova lente para o fotomultiplicador e finalmente atinge o detector que envia o sinal para o osciloscópio. Um filtro é colocado antes do fotomultiplicador para cortar o feixe de excitação e deixar apenas a luminescência da amostra passar.

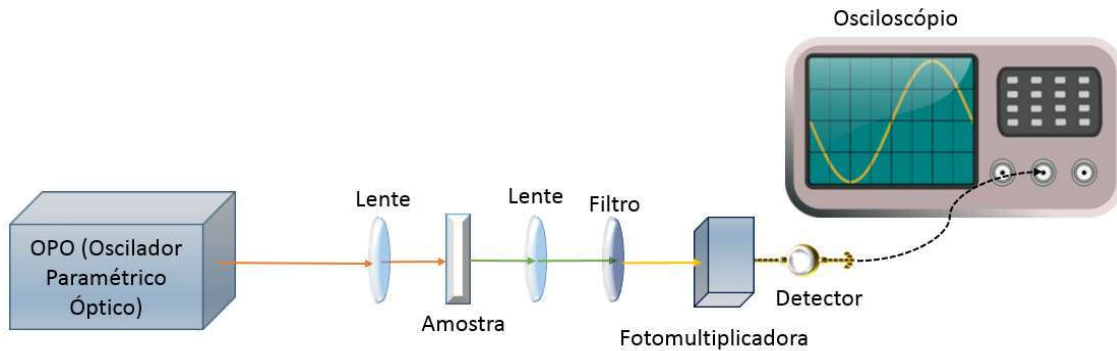


FIGURA 21 – EQUIPAMENTO DISPONÍVEL NA UNICAEN PARA O EXPERIMENTO DE FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO. O FEIXE EMITIDO PELO OPO É FOCADO SOBRE A AMOSTRA COM AUXÍLIO DE UMA LENTE APROPRIADA. ENTÃO A LUZ PRODUZIDA PELA AMOSTRA É RECOLHIDA COM UMA NOVA LENTE PARA O FOTOMULTIPLICADOR E FINALMENTE ATINGE O DETECTOR QUE ENVIA O SINAL PARA O OSCILOSCÓPIO. UM FILTRO É COLOCADO ANTES DO FOTOMULTIPLICADOR PARA CORTAR O FEIXE DE EXCITAÇÃO E DEIXAR APENAS A LUMINESCÊNCIA DA AMOSTRA PASSAR.

A excitação da amostra para a medida do tempo de vida foi feita com o mesmo laser utilizado para a medida de luminescência. Foi utilizado um detector 928 PMT. O laser de bombeio do experimento de tempo de vida permite um funcionamento contínuo ou pulsado. Assim, para a medida de a medida de tempo de vida foi operado no modo pulsado utilizando um modulador externo para o laser. O modulador consiste de um gerador de funções, modelo MFG 4201A da Minipa, que permite a escolha da frequência e tipo de modulação. Deve-se usar filtros apropriados para bloquear a passagem da luz do laser (eventualmente refletido pela amostra) para o detector. Para este fim utilizamos um filtro corta-banda na região do laser. A figura 22 mostra o esquema da montagem. O sinal do detector é medido por um osciloscópio da Tektronix modelo TDS-2020, e enviado ao microcomputador pela porta serial utilizando o software do próprio osciloscópio. [62,65]

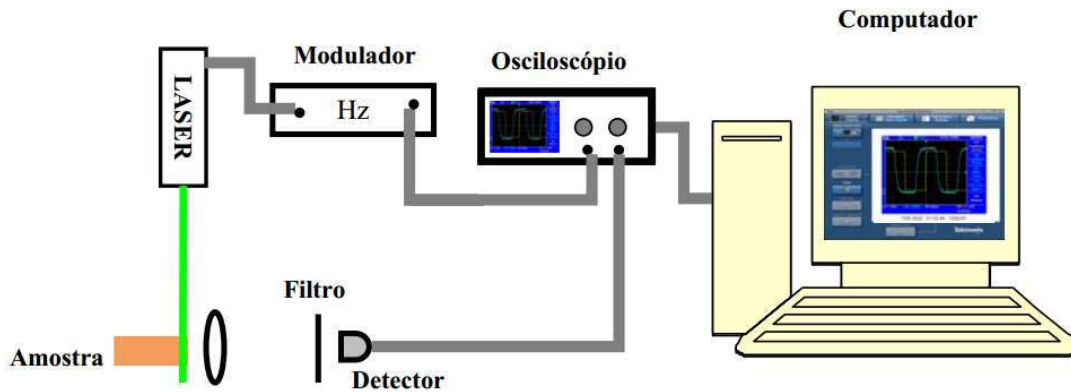


FIGURA 22 – ESQUEMA DA MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA FOTOLUMINESCENCIA RESOLVIDA NO TEMPO NO LEM. PARA A MEDIDA DE A MEDIDA DE TEMPO DE VIDA O LASER DE DIODO FOI OPERADO NO MODO PULSADO UTILIZANDO UM MODULADOR EXTERNO. DEVE-SE USAR FILTROS APROPRIADOS PARA BLOQUEAR A PASSAGEM DA LUZ DO LASER PARA O DETECTOR. O SINAL DO DETECTOR É MEDIDO POR UM OSCILOSCÓPIO DA TEKTRONIX MODELO TDS-2020, E ENVIADO AO MICROCOMPUTADOR. [62,65]

4.6 ESCTROSCOPIA DE ÓPTICA NÃO LINEAR VIA VARREDURA EM Z

4.6.1 Introdução

Introduzida por Sheik-Bahae e colaboradores em 1989 como técnica alternativa para medir propriedades ópticas não lineares, a técnica z-scan tornou-se popular devido a sua simplicidade. A amostra é movida através do foco de um feixe de laser, e a intensidade do feixe é medida em função da posição da amostra. Esta quantidade é afetada pelo efeito de lente Kerr. Da dependência do sinal com a posição da amostra, calcula-se o valor de do coeficiente Kerr (n_2). [80,81]

Efeitos ópticos não lineares foram observados pela primeira vez pelo físico escocês John Kerr em 1875. Quando interagindo com feixes luminosos de alta intensidade, a polarização dentro de um meio dielétrico não segue proporcionalmente ao campo elétrico, e é induzida uma componente não-linear na frequência da onda de excitação, causando uma variação instantânea do índice de refração n proporcional à intensidade (dependente do tempo – t – e do espaço – z) [80,81]:

$$\Delta n = n_2 I(t, z) \quad (4.6.1)$$

Onde I é a intensidade da luz e n_2 o índice de refração não-linear ou coeficiente Kerr.

O efeito Kerr (fig.23) causa uma variação de n com a intensidade, causando um atraso das partes mais intensas de um pulso. Em forma longitudinal (A), o efeito

de Kerr causa a modulação de fase; em forma transversal (B), uma lente não-linear surge centro do perfil do feixe incidente. [82]

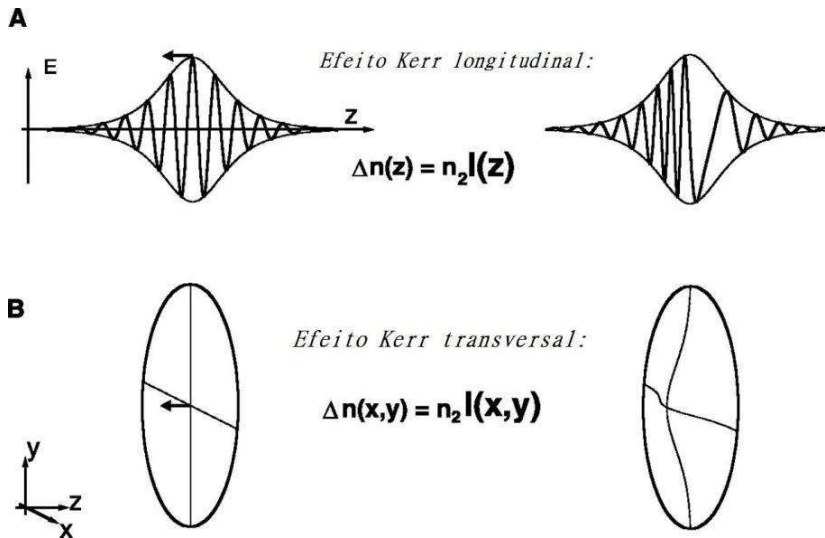


FIGURA 23 - O EFEITO KERR EM FORMA LONGITUDINAL (A); EM FORMA TRANSVERSAL (B), UMALENTE NÃO-LINEAR SURGE CENTRO DO PERFIL DO FEIXE INCIDENTE. [82]

Para melhor entender a óptica não linear, deve-se levar em conta a polarização do meio. Isto é, a diferença de comportamento do campo elétrico frente a interação com feixes eletromagnéticos de alta intensidade. Um meio dielétrico linear é caracterizado por uma relação linear entre a polarização e o campo elétrico incidente.

Para meios lineares a polarização é dada por [64,80,81]:

$$\overline{P(t)} = \chi^{(1)} \overline{E(t)} \tag{4.6.2}$$

Onde $\overline{P(t)}$ é a polarização, $\overline{E(t)}$ o campo elétrico incidente e $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica do meio (constante para meios lineares).

Um meio dielétrico não linear, por outro lado, é caracterizado por uma relação não linear entre $\overline{P(t)}$ e $\overline{E(t)}$ [64,80,81,83]:

$$\overline{P(t)} = \overline{E(t)} \chi(\overline{E(t)}) \tag{4.6.3}$$

$$\chi(\overline{E(t)}) = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} \overline{E(t)} + \chi^{(3)} \overline{E(t)} \overline{E(t)} + \chi^{(4)} \overline{E(t)} \overline{E(t)} \overline{E(t)} + \chi^{(5)} \overline{E(t)} \overline{E(t)} \overline{E(t)} \overline{E(t)} + \dots$$

$$(4.6.4)$$

A não linearidade pode ser de origem microscópica ou macroscópica. A densidade de polarização ($\overline{P(t)} = N \overline{p(t)}$) é um produto do momento de dipolo individual

$\overline{p(t)}$ induzido por campo elétrico aplicado $\overline{E(t)}$ e o densidade em número de momentos de dipolo N . O comportamento não linear pode residir em $\overline{p(t)}$ ou em N . A relação entre $\overline{p(t)}$ e $\overline{E(t)}$ é linear quando $\overline{E(t)}$ é pequeno, mas se torna não linear quando $\overline{E(t)}$ adquire valores comparáveis aos campos elétricos inter atômicos, que são tipicamente da ordem de 10^5 - 10^8 V/m. Se a força elástica de restrição é proporcional ao deslocamento, o deslocamento do equilíbrio é proporcional à $\overline{E(t)}$. Nesse caso, $\overline{P(t)}$ é proporcional à $\overline{E(t)}$ e o meio é linear. [64,80,81,83]

No entanto, se a força de restrição for uma função não linear do deslocamento, o deslocamento de equilíbrio e a densidade de polarização $\overline{P(t)}$ serão funções não lineares de $\overline{E(t)}$ e, conseqüentemente, o meio é não linear. Uma possível origem de uma resposta não linear de um material óptico à luz é a dependência da densidade do número N no campo óptico. Um exemplo é a emissão laser, em que o número de átomos que ocupam os níveis de energia envolvidos na absorção e a emissão de luz é dependente da intensidade da luz absorvida em si. Desde que aplicados externamente campos elétricos ópticos são normalmente pequenos em comparação com campos característicos interatômicas ou cristalinos, mesmo quando a luz de laser focalizado é usada, a não linearidade é geralmente fraca. [64,80,81,83]

A relação entre $\overline{P(t)}$ e $\overline{E(t)}$ dada pela equação (4.6.3) é aproximadamente linear para pequenos valores de intensidade de $\overline{E(t)}$, desviando-se apenas ligeiramente da linearidade conforme aumenta. $\chi(\overline{E(t)})$ é a suscetibilidade elétrica do meio. O primeiro termo, que é linear, domina para pequena intensidade de $\overline{E(t)}$. Onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear, que está relacionada com a constante dielétrica e o índice de refração do material. O segundo termo representa uma não linearidade quadrática ou de segunda ordem, o terceiro termo representa uma não linearidade de terceira ordem e assim por diante. O valor destes termos é característica individual de cada material. [64,80,81,83]

As equações (4.6.3) e (4.6.4) fornecem a caracterização matemática essencial de um meio óptico não linear. Anisotropia, homogeneidade e dispersão não

foram consideradas por razões de simplicidade e permitir-nos focalizar as características essenciais do comportamento óptico não linear. [64,80,81,83]

Em meios que possuem centro de simetria, os termos não lineares de ordem par se anulam ausente porque a polarização se inverte quando o campo elétrico é invertido. As não linearidades dominantes são às de ordem ímpar, principalmente a de terceira ordem e o material é chamado de um meio de Kerr. Meios Kerr respondem a campos ópticos intensos gerando terceiros harmônicos, entre outros efeitos ópticos não lineares. Logo, devido a simetria para meios Kerr $\chi^{(2)} = \chi^{(4)} = 0$. [64,80,81,83]

De (4.6.4):

$$\chi(\overline{E(t)}) = \chi^{(1)} + \chi^{(3)}E^2 + \chi^{(5)}E^4 + \dots \quad (4.6.5)$$

Mas, $I \propto E^2$ e $\chi \propto n$ (I é a intensidade da luz incidente e n o índice de refração do meio). [80,81,83]

Assim, tem-se que:

$$n = n_0 + n_2 I + n_4 I^2 \quad (4.6.6)$$

Onde n_0 é o índice de refração na ausência de $\overline{E(t)}$.

Como é n_2 relacionado a $\chi^{(3)}$ e n_4 a $\chi^{(5)}$ [80,81,83]:

$$\Delta n = n_2 I + n_4 I^2 \quad (4.6.7)$$

4.6.2 Modelo teórico para a Varredura em Z

Muitos métodos foram desenvolvidos para investigar a propagação de feixes de laser de alta intensidade dentro de um material não linear e a consequente auto refração. Entre esses, temos Z-scan (varredura-Z) desenvolvido por Sheike-Bahae et al. em 1989, que é aqui apresentado, considerando a geometria dada na figura 24.[83]

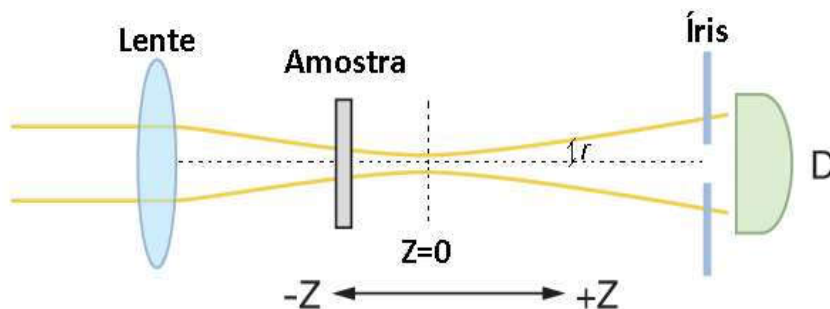


FIGURA 24 - ESQUEMA DO EXPERIMENTO Z-SCAN ONDE D É O DETECTOR, Z A DISTÂNCIA AO PLANO FOCAL DA LENTE E R, O RAIOS DO FEIXE LASER.

Em geral, podem ser consideradas linearidades de qualquer ordem; no entanto, por simplicidade, inicialmente vamos examinar até a quinta ordem de não linearidade onde o índice de refração é expresso por (4.6.6). E é o campo elétrico de pico, e I denota a intensidade do feixe laser na amostra. Supondo que um feixe gaussiano (TEM₀₀) de cintura ω_0 viajando na direção $+z$, podemos escrever E como [83]:

$$E(z, r) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) e^{-i\phi(z)} \quad (4.6.8)$$

Onde $\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + z^2/z_0^2\right)$ é o raio (cintura) do feixe incidente, $R(z) = z \left(1 + z_0^2/z^2\right)$ é o raio de curvatura da frente de onda em z , $z_0 = k\omega_0^2/2$ é o comprimento de difração do feixe, $k = 2\pi/\lambda$ é o número de onda e λ o comprimento de onda do feixe no vácuo. O termo $e^{-i\phi(z)}$ contém todas as variações de fase radialmente uniformes. [83]. Note-se que o fator de tempo $\exp(-i\bar{\omega}t)$ e o perfil temporal do pulso do laser foram omitidos na expressão acima, onde $\bar{\omega}$ é a frequência angular do feixe gaussiano utilizado. Sua intensidade $I(r, z)$ pode ser expressa da seguinte forma [85]:

$$I(r, z) = I_0 \frac{1}{1 + (z/z_0)^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right] \quad (4.6.9)$$

Onde I_0 é a intensidade do campo elétrico do feixe gaussiano no eixo de propagação no foco, $I_0 = I(0, 0)$.

Agora vamos considerar um feixe de laser gaussiano se propagando ao longo do eixo z dentro de um meio não-linear com um coeficiente de absorção linear α , um coeficiente de refração não linear de terceira ordem n_2 e um coeficiente de refração

não linear de quinta ordem n_4 . Sob a aproximação de amostra fina (esta condição é satisfeita facilmente em condições experimentais) e a aproximação de envelope variando lentamente, as equações que descrevem a propagação do campo elétrico dentro da amostra não-linear são regidas por [85]:

$$\frac{d\Delta\phi(r, z)}{dz'} = k [n_2 I(r, z) + n_4 I^2(r, z)] \quad (4.6.10)$$

$$\frac{dI(r, z)}{dz'} = -\alpha I(r, z) \quad (4.6.11)$$

Onde z' é a distância de propagação dentro da amostra.

Por simplicidade, consideramos primeiramente a contribuição de refração não linear apenas para o caso de coexistência dos efeitos de terceira e quinta ordem. Assim, resolvendo as equações (4.6.10) e (4.6.11), o campo complexo no plano de saída da amostra pode ser dado em termos de $E(r, z)$ no plano de entrada da amostra [85]:

$$E_e(r, z) = E(r, z) \exp(-\alpha L/2) \exp \left[ikn_2 I(r, z) L_{eff}^{(1)} + ikn_4 I^2(r, z) L_{eff}^{(2)} \right] \quad (4.6.12)$$

Onde L é a espessura da amostra e $L_{eff}^{(j)} = [1 - j\alpha L] / j\alpha$ é a espessura efetiva com $j=1$ para não linearidade de terceira ordem e $j=2$ para quinta ordem.

A expressão (4.6.12) pode ser simplificada como [85]:

$$E_e(r, z) = E(r, z) \exp(-\alpha L/2) \exp \left[i\Delta\phi_1(r, z) + i\Delta\phi_2(r, z) \right] \quad (4.6.13)$$

Onde,

$$\Delta\phi_j(r, z) = kn_{2j} I^j(r, z) L_{eff}^{(j)} = \phi_j(z) \exp \left[-2jr^2 / \omega^2(z) \right] \quad (4.6.14)$$

$$\phi_j(z) = \Phi_{0j} / \left[1 + (z/z_0)^2 \right]^j \quad (4.6.15)$$

Aqui $\Phi_{0j} = kn_{2j} I_0^j L_{eff}^{(j)}$ é a mudança de fase no eixo de propagação no foco relacionada a refração não linear de ordem $(2j+1)$.

Agora vamos considerar o caso quando a amostra não linear tem apenas a refração não linear de ordem $(2j+1)$; obtemos o seguinte da eq. (4.6.13) [85]:

$$E_e(r, z) = E(r, z) \exp(-\alpha L/2) \exp \left[i\Delta\phi_j(r, z) \right] \quad (4.6.16)$$

A equação (4.6.16) também pode ser expressa como superposição de uma série de feixes gaussianos com cinturas diferentes por expansão de Taylor [85]:

$$E_c(r, z) = E(r, 0) \exp(-\alpha L/2) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\phi_j(z)]^m}{m!} \exp\left[\frac{-(2mj+1)r^2}{\omega^2(z)}\right] \exp\left[\frac{-ikr^2}{R(z)}\right] \quad (4.6.17)$$

Cada feixe gaussiano individual do plano de saída da amostra se propaga independentemente ao longo do eixo z no espaço livre. Depois de retomar todos esses feixes gaussianos individuais, podemos obter o campo elétrico complexo no plano de abertura com uma propagação distância d do plano de saída da amostra [85]:

$$E_a(r) = E(0, z) \exp(-\alpha L/2) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\phi_j(z)]^m}{m!} \frac{\omega_{0m}}{\omega_m} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right) \quad (4.6.18)$$

Alguns parâmetros na eq. (4.6.18) são definidos como na referencia [83]:

$$g = 1 + d/R(z) \quad (4.6.19)$$

$$\omega_{0m}^2 = \frac{\omega^2(z)}{2mj+1} \quad (4.6.20)$$

$$d_m = \frac{1}{2} k \omega_{0m}^2 \quad (4.6.21)$$

$$\omega_m^2 = \omega_{0m}^2 \left(g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right) \quad (4.6.22)$$

$$R_m = d \left(1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right)^{-1} \quad (4.6.23)$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left(\frac{d/d_m}{g} \right) \quad (4.6.24)$$

A transmitância normalizada Z-scan gerada por refração não linear de ordem $2n+1$ pura através da abertura (seu tamanho é caracterizado por sua transmitância linear s) pode ser facilmente calculada como [85]:

$$T_j(z, s, \Phi_{0j}) = \sum_{m, m'=0}^{\infty} \frac{i^{(m-m')}}{m! m'!} \Phi_{0j}^{m+m'} P_{mm'}(z) S_{mm'}(z, s) \quad (4.6.25)$$

Onde,

$$P_{mm'}(z) = \frac{1}{[1 + (z/z_0)^2]^{mj+m'j}} \frac{g^2 + d^2/d_0^2}{(g + id/d_{m'}) (g - id/d_{m'})} \quad (4.6.26)$$

$$S_{mm'}(z, s) = \frac{1 - \exp[A_{mm'}(z) \ln(1-s)]}{A_{mm'}(z) s} \quad (4.6.27)$$

$$A_{mm'}(z) = \frac{(mj + m'j + 1)[1 + (z/z_0)^2]}{[z/z_0 + i(2mj + 1)][z/z_0 - i(2m'j + 1)]} \quad (4.6.28)$$

$S_{mm'}$ reflete a influência do efeito de abertura sobre o rastreamento de Z-scan.

Em princípio, qualquer meio centrossimétrico deve ter simultaneamente não linearidades de ordem ímpar (porque toda não linearidade de ordem par é proibida) [84,85]. Na verdade, no entanto, apenas efeitos de terceira e quinta ordem tem no máximo uma contribuição dominante para as não linearidades, enquanto os outros efeitos de ordem superior podem com segurança ser negligenciados na maioria dos casos. Levando em conta apenas as contribuições simultâneas de refração não linear de terceira e quinta ordens, podemos facilmente obter da eq. (4.6.13) a contribuição do campo elétrico no plano de saída da amostra, baseada no método de decomposição gaussiana, como segue [85]:

$$E_e(r, z) = E(r, 0) \exp(-\alpha L/2) \sum_{m=0}^{\infty} f_{mv} \exp\left[\frac{-(2B_{mv} + 1)r^2}{2R(z)}\right] \quad (4.6.29)$$

Os parâmetros na eq. (4.6.29) são definidos como:

$$f_{mv} = \sum_{v=0}^m \frac{(i\Phi_{01})^v (i\Phi_{02})^{m-v}}{v!(m-v)!} \frac{1}{[1 + (z/z_0)^2]^{B_{mv}}} \quad (4.6.30)$$

$$B_{mv} = 2m - v. \quad (4.6.31)$$

A distribuição do campo elétrico no plano da abertura é:

$$E_a(\mathbf{r}) = E(0, z) \exp(-\alpha L/2) \sum_{m=0}^{\infty} f_{mv} \frac{\omega_{0mv}}{\omega_{mv}} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{mv}^2} - \frac{ikr^2}{2R_{mv}^2} + i\theta_{mv}\right), \quad (4.6.32)$$

Onde,

$$\omega_{0mv}^2 = \frac{\omega^2(z)}{2B_{mv} + 1}, \quad (4.6.33)$$

$$d_{mv} = \frac{1}{2} k \omega_{0mv}^2, \quad (4.6.34)$$

$$\omega_{mv}^2 = \omega_{0mv}^2 \left(g^2 + \frac{d^2}{d_{mv}^2} \right), \quad (4.6.35)$$

$$R_{mv} = d \left(1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_{mv}^2} \right)^{-1}, \quad (4.6.36)$$

$$\theta_{mv} = \tan^{-1} \left(\frac{d/d_{mv}}{g} \right). \quad (4.6.37)$$

A transmitância de Z-scan para os efeitos de refração não linear de terceira e quinta ordem pode ser escrita como [85]:

$$T(z, s, \Phi_{01}, \Phi_{02}) = \sum_{m, m'=0}^{\infty} \frac{f_{mv} f_{m'v}^* (g^2 + d^2/d_{00}^2)}{(g + i d/d_{mv})(g + i d/d_{m'v})} S'_{mm'}(z, s), \quad (4.6.38)$$

Onde

$$S'_{mm'}(z, s) = \frac{1 - [A'_{mm'}(z) \ln(1-s)]}{A'_{mm'}(z)s}, \quad (4.6.39)$$

$$A'_{mm'}(z) = \frac{(B_{mv} + B_{m'v} + 1)[1 + (z/z_0)^2]}{[z/z_0 + i(2B_{mv} + 1)][z/z_0 - i(2B_{m'v} + 1)]} \quad (4.6.40)$$

Agora vamos continuar a análise na condição de campo distante (i.e., $d \gg z_0$, o qual é facilmente satisfeito em geometria experimental prática). Primeiro, vamos discutir as propriedades do efeito de refração não linear de ordem $2n+1$ pura, embora o efeito de refração não linear de alta ordem ímpar como a refração não linear de quinta ordem pura não exista na natureza, é útil para entender essa teoria Z-scan. Em seguida, exploramos um caso prático da coexistência dos efeitos de refração não linear de terceira e quinta ordens, apresentamos também um parâmetro adimensional $x=z/z_0$, que é uma posição relativa da amostra para substituir z extensivamente empregado na literatura [85].

Inicialmente vamos discutir o caso de abertura pequena ($s \rightarrow 0$, mas $s \neq 0$). A eq. (4.6.25) se reduz a [85]:

$$T_j(x, \Phi_{0j}) = \sum_{m, m'=0}^{\infty} \frac{i^{(m-m')}}{m!m'!} \Phi_{0j}^{m+m'} \frac{x^2 + 1}{(x^2 + 1)^{mj+m'j} [x + i(2mj + 1)][x - i(2m'j + 1)]} \quad (4.6.41)$$

A aproximação de primeira ordem (ou seja, a mudança de fase não-linear é muito pequena), a transmitância normalizada Z-scan tem a seguinte forma para eq. (4.6.41) [84]:

$$T_j(x, \Phi_{0j}) = 1 + \frac{4jx\Phi_{0j}}{(x^2 + 1)^j [x^2 + (2j + 1)^2]} \quad (4.6.42)$$

Da expressão (4.6.42), pode-se ver que o sinal de Z-scan fechado sempre exhibe a configuração de pico – vale (ou vale-pico) simétrica em relação ao plano focal ($z=0$ ou $x=0$). No entanto, esta simetria já não permanece como mostrado na análise em ref. [83] quando a mudança de fase não-linear não é pequena. Na verdade, as contribuições destes mesmos termos de Φ_0 como mostrado no resultado da eq.

(4.6.42) na assimetria dos sinais Z-scan. Sob a aproximação de segunda ordem a transmitância normalizada deve ser [85]:

$$T_j(x, \Phi_{0j}) = 1 + \frac{4jx\Phi_{0j}}{(x^2+1)^j [x^2+(2j+1)^2]} + \frac{4j^2[3x^2-(4j+1)]\Phi_{0j}^2}{(x^2+1)^{2j} [x^2+(2j+1)^2][x^2+(4j+1)^2]} \quad (4.6.43)$$

Note-se que para o efeito de refração não linear de terceira ordem puro (j=1), a transmitância normalizada é degenerada na forma existente conhecido na literatura [85]:

$$T_1(x, \Phi_{01}) = 1 + \frac{4x\Phi_{01}}{(x^2+1)[x^2+9]} + \frac{4[3x^2-5]\Phi_{01}^2}{(x^2+1)^2 [x^2+9][x^2+25]} \quad (4.6.44)$$

Para o efeito de refração não linear puro de quinta ordem (j=2), a transmitância normalizada é dada por [85]:

$$T_2(x, \Phi_{02}) = 1 + \frac{8x\Phi_{02}}{(x^2+1)^2 [x^2+25]} + \frac{48[x^2-3]\Phi_{02}^2}{(x^2+1)^4 [x^2+25][x^2+81]} \quad (4.6.45)$$

Até agora, lidamos com os casos de refração não linear de ordem 2j+1 pura. A refração não linear de terceira ordem pura é possível (pelo menos, os efeitos de ordem superior podem ser negligenciados), contudo, materiais exibindo efeitos não lineares de quinta ordem ou superior não existem na natureza [86]. Conseqüentemente, é interessante voltarmos a tratar um caso mais prático de coexistência de refração não linear de terceira e quinta ordens. Também consideraremos o caso de pequena abertura e obtemos prontamente da eq. (4.6.38) [85]:

$$T(x, \Phi_{01}, \Phi_{02}) = \sum_{m,m'=0}^{\infty} f_{mv} f_{m'v'}^* \frac{x^2+1}{[x+i(2B_{mv}+1)][x-i(2B_{m'v'}+1)]} \quad (4.6.46)$$

Se tomar a aproximação de segunda ordem, temos a partir da expressão acima [85]:

$$T(x, \Phi_{01}, \Phi_{02}) = -1 + T_1(x, \Phi_{01}) + T_2(x, \Phi_{02}) + \frac{48\Phi_{01}\Phi_{02}(x^4+14x^2-35)}{(x^2+1)^3 (x^2+9)(x^2+25)(x^2+49)} \quad (4.6.47)$$

onde $T_1(x, \Phi_{01})$ e $T_2(x, \Phi_{02})$ são dadas pelas equações (4.6.44) e (4.6.45), respectivamente. Pode-se ver que a transmitância total normalizada T não é uma combinação linear de T_1 (para o efeito de terceira ordem puro) e T_2 (para o efeito de

quinta ordem puro), mas contém um termo de acoplamento entre Φ_{01} e Φ_{02} na presença de efeitos simultâneos de terceira e quinta ordens. [85]

4.6.3 Absorção Não Linear e Absorção Saturável

Para analisar a absorção não linear através do modelo mostrado na figura 24 é necessário verificar novamente a descrição matemática para o sinal transmitido que atinge o detector. Voltando às equações (4.6.9) e (4.6.10) e resolvendo novamente, obtém-se a distribuição da irradiância (I_e) e a mudança de fase de fase ($\Delta\phi$) na superfície de saída de uma amostra exibindo um índice de refração não linear: [84]

$$I_e(z, r, t) = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha L}}{1 + q(z, r, t)} \quad (4.6.48)$$

E

$$\Delta\phi(z, r, t) = \frac{k\Delta n}{\Delta\alpha} \ln[1 + q(z, r, t)] \quad (4.6.49)$$

onde $q(z, r, t) = \Delta\alpha(I)L_{ef}$. Combinando o (4.6.48) e (4.6.49), que se obtém o campo elétrico complexo na superfície de saída da amostra:

$$E_e = E(z, r, t)e^{-\alpha L} (1 + q)^{\left(\frac{ik\Delta n}{\Delta\alpha} \frac{1}{2}\right)} \quad (4.6.50)$$

onde $E(z, r, t)$ é o campo elétrico incidente. As perdas de reflexão podem ser seguramente consideradas lineares e, portanto, serão ignoradas neste formalismo. Na avaliação dos coeficientes não lineares, no entanto, deve-se contabilizar perda por reflexão da primeira superfície, tomando a irradiância (ou seja, I_0) como dentro da amostra. [84]

Como se trata de um sistema radialmente simétrico, aplica-se transformação de Hankel ordem zero da eq. (4.6.50) resultando na distribuição do campo E_a na abertura que é colocada a uma distância d do plano focal [84]:

$$E_a(z, r, t, d) = \frac{2\pi}{i\lambda d'} \exp\left(\frac{i\pi r^2}{\lambda d'}\right) \int_0^\infty r' dr' E_e(z, r', t - d'/c) \exp\left(\frac{i\pi r'^2}{\lambda d'}\right) J_0\left(\frac{2\pi r r'}{\lambda d'}\right) \quad (4.6.51)$$

Onde $d' = d - z$ é a distância entre a amostra e o plano da abertura. A quantidade medida é o pulso de energia ou potência média transmitida através da abertura com um raio de r_a no campo distante. A transmitância normalizada é então obtida como[84]:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{r_a} |E_a(z, r, t, d)|^2 r dr}{U} \quad (4.6.52)$$

onde U é o mesmo que o numerador, mas no regime linear (ou seja, para $I \approx 0$).

A integral na (4.6.52) pode ser analiticamente avaliada, se assumirmos que $|q| < 1$ (na eq. 3.7.24) e em seguida, executar uma expansão da série binomial de E_e em potências de q , isto é, a decomposição gaussiana. Assim, obtemos[84]:

$$E_e = E(z, r, t) e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} F_m \exp(2mr^2 / \omega^2(z)) \quad (4.6.53)$$

Onde F_m é o fator que contém os coeficientes de ópticos não-lineares, e é dado por:

$$F_m = \frac{(i\Delta\phi(z, t))^m}{m!} \prod_{j=1}^m \left[1 + i \left(j - \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda\Delta\alpha}{2\pi\Delta n} \right] \quad (4.6.54)$$

Com $F_0 = 1$ e $\Delta\phi_0(z, t) = \Delta\phi(z, r = 0, t)$ que indicam a mudança de fase de não-linear instantânea no eixo. A transformada de Hankel de E_e então dará o campo no plano da abertura como uma soma de feixes gaussianos:

$$E_a(r, t) = E(z, r = 0, t) e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} F_m \frac{\omega_{m0}}{\omega_m} \exp \left[-\frac{r^2}{\omega_m^2} - \frac{i\pi r^2}{\lambda R_m^2} + i\theta_m \right] \quad (4.6.55)$$

onde $g = 1 + d/R(z)$ e os parâmetros restantes são definidos de acordo com (4.6.19-24).

As variações de transmitância de varredura-Z podem ser calculadas seguindo o mesmo procedimento como descrito anteriormente. Como é evidente, eqs. 4.6.28-29, as contribuições não lineares de absorção e refração ao perfil de campo distante do feixe e, logo, para os perfis de transmitância são acopladas. Quando a abertura é removida, no entanto, a transmitância é insensível à distorção por refração não linear do feixe e é apenas uma função de absorção não linear. A fluência total é transmitida nesse caso ($S = 1$) e pode ser obtida integrando espacialmente eq. (4.6.52), sem a necessidade de incluir o processo de propagação de espaço livre. A transmitância normalizada resultante para um pulso com um perfil temporal $f(t)$ pode ser derivada então como [84]:

$$T(z, S = 1) = \frac{1 + x^2 \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + q_0 \frac{f(\tau)}{1 + x^2} \right] d\tau}{q_0 \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) d\tau} \quad (4.6.56)$$

Para $|q_0| < 1$, a transmitância pode ser expressa em termos da irradiância de pico em uma forma de soma mais adequada para avaliação numérica. Assumindo um perfil temporal gaussiano (ou seja, $f(\tau) = \exp(-\tau^2)$) isto pode ser escrito como:

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^m}{(1 + x^2)^m (m + 1)^{3/2}} \quad (4.6.57)$$

$$q_0 = L_{ef} \Delta\alpha(I_0)$$

Determinados materiais podem manifestar mais de um mecanismo de absorção não linear. Aqui são considerados apenas a absorção saturável reversa e a absorção saturável. Para o caso de absorção saturável reversa, a variação no coeficiente de absorção é dada por [84]:

$$\Delta\alpha(I) = -\frac{\sigma_{ESA} \lambda I t_{pulso}}{2hc} \quad (4.6.58)$$

Onde σ_{ESA} é a seção de choque de estado excitado, λ o comprimento de onda do feixe de excitação, I sua intensidade e t_{pulso} sua largura temporal de pulso; h é a constante de Planck e c a velocidade a luz.

Pode ser observada também a absorção saturável que apresenta duas descrições matemáticas. A primeira (4.6.33) se aplica a meios homogêneos, já a segunda (4.6.34) a meios inhomogêneos. Seguem as expressões [86]:

$$\Delta\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_S} \quad (4.6.59)$$

$$\Delta\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{\sqrt{1 + I/I_S}} \quad (4.6.60)$$

Onde α_0 é o coeficiente de absorção linear, I a intensidade do feixe de excitação e I_S a intensidade de saturação. Para um meio não linear homogêneo que apresente absorção saturável reversa e absorção saturável, a variação do coeficiente de absorção pode ser descrita por:

$$\Delta\alpha(I) = -\frac{\sigma_{ESA} \lambda I t_{pulso}}{2hc} + \frac{\alpha_0}{1 + I/I_S} \quad (4.6.61)$$

O modelo matemático do sinal transmitido em varredura-Z para absorvedores saturáveis puros envolve algumas diferenças e é mostrado a seguir. Considere a propagação do feixe em um absorvedor saturável fino; a perda de intensidade óptica é regida pela seguinte equação diferencial [86]:

$$dI / dz' = -f(I) = -\alpha(I)I \tag{4.6.62}$$

Onde z' e I são a distância de propagação e a intensidade óptica dentro da amostra de absorção saturável, respectivamente. $\alpha(I)$ é o coeficiente de absorção dependente da intensidade denotado por (4.6.62).

Em geral, é difícil encontrar soluções analíticas intensidade óptica transmitida, para um absorvedor saturável com um comprimento L , I_{out} . A equação (4.6.62) pode ser integrada formalmente:

$$I^{out} = I^{in} - \int_0^L f(I) dz' \tag{4.6.63}$$

Onde I^{in} é a intensidade óptica entrada na face de entrada do absorvedor saturável. Aplicando o método de decomposição de Adomian, no entanto, soluções de I^{out} pode ser sempre expressa em termos de polinômios de Adomian, como segue[85,86]:

$$I^{out} = \sum_{m=0}^{\infty} u_m \tag{4.6.64}$$

E o termo não-linear é dado por uma série infinita de polinômios de Adomian:

$$f(I) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m(u_0, u_1, \dots, u_m) \tag{4.6.65}$$

Onde os polinômios de Adomian, A_m , são definidos como:

$$A_m = \frac{1}{m!} \left[\frac{d^m}{d\zeta^m} f \left(\sum_{k=0}^m \zeta^k u_k \right) \right]_{\zeta=0} \tag{4.6.66}$$

Onde ζ é uma variável intermediária. Substituindo as eqs. (4.6.65) e (4.6.66) em (4.6.64):

$$\sum_{m=0}^{\infty} u_m = I^{in} - \int_0^L \sum_{m=0}^{\infty} A_m dz' \tag{4.6.67}.$$

Identificando o componente zero $u_0=I^{in}$, obtém-se u_m pela relação de recorrência:

$$u_{(m+1)} = -\int_0^L A_m dz' = -\frac{L}{(m+1)!} \left[\frac{d^m}{d\zeta^m} f \left(\sum_{k=0}^m \zeta^k u_k \right) \right]_{\zeta=0} \quad (4.6.68)$$

Uma vez que u_0 é conhecido, todos u_m podem ser dados pela eq. (4.6.68). Com este procedimento, pode-se facilmente construir a solução exata do problema I_0 $I^{out} = \sum_{m=0}^{\infty} u_m$. De acordo com a eq. (4.6.68), a solução exata para I^{out} em série é dada por[86]:

$$I^{out} = I^{in} \left[1 + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\alpha_0 L)^m}{m!} \frac{g_m(\eta)}{(1+\eta)^{(3m-2)/2}} \right] \quad (4.6.69)$$

Onde os primeiros quatro termos $g_m(\eta)$ seguem:

$$\begin{aligned} g_1(\eta) &= 1 \\ g_2(\eta) &= 1 + \eta / 2 \\ g_3(\eta) &= 1 \\ g_4(\eta) &= 1 - 5\eta / 2 \end{aligned} \quad (4.6.70)$$

Já que temos um feixe gaussiano TEM₀₀ incidente como fonte de excitação, a intensidade óptica no plano da amostra I^{in} incidente deve ser substituída pela expressão a seguir:

$$I^{in}(x, t) = I_0(t) \frac{1}{(1+x^2)} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2(x)}\right) \quad (4.6.71)$$

Onde $x = z / z_0$ e as demais grandezas já foram definidas anteriormente.

Substituindo (4.6.71) em (4.6.70), temos[86]:

$$T(x, t) = \frac{\int_0^{\infty} I^{out}(x, t) r dr}{e^{-\alpha_0 L} \int_0^{\infty} I^{in} r dr} = e^{\alpha_0 L} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-\alpha_0 L)^m}{m!} q_m(\rho) \right] \quad (4.6.72)$$

Onde o termo $\rho(x, t) = I_0(t) / [I_s(1+x^2)]$ é dependente do tempo. Mas para pulsos ultracurtos, com largura de pulso muito inferior ao tempo de resposta não linear do material, podemos considerar como regime quase contínuo. E, logo, $\rho(x, t)$ pode ser aproximado para $\rho(x) = I_0 / [I_s(1+x^2)]$, em que I_0 é a intensidade de pico do feixe incidente. Além disso, seguem os três primeiros termos $q_m(\rho)$:

$$\begin{aligned}
 q_1(\rho) &= \frac{2}{\rho} \left[(1+\rho)^{1/2} - 1 \right] \\
 q_2(\rho) &= \frac{1}{2(1+\rho)} + \frac{\ln(1+\rho)}{2\rho} \\
 q_3(\rho) &= \frac{2}{5\rho} \left[1 - \frac{1}{(1+\rho)^{5/2}} \right]
 \end{aligned} \tag{4.6.73}$$

4.6.4 Montagem de Espectroscopia de Varredura em Z

Os experimentos de espectroscopia de óptica não linear via z-scan (varredura-z) ultrarrápido foram realizados no LEM. Trata-se de uma montagem padrão de feixe único pulsado de femto segundos.

A figura 25 mostra uma ilustração esquemática da montagem, enquanto a figura 26 mostra uma foto real destacando os pontos chave. O feixe de excitação é um dispositivo laser titânio-safira modelo Spectra-Physics Mai Tai HP, emissão em infravermelho próximo (690-1040nm) sintonizável, potência média de até 3W, pulsos de 100fs, taxa de repetição de 80Mhz e feixe gaussiano de polarização linear horizontal. Na saída do feixe foi posicionado um polarizador foi posicionado um polarizador linear Glan-Laser (GL-5) como atenuador. [87,88]

O suporte rotativo do cristal (GL-5) possui marcação angular em graus e, isso permite marcar o ângulo θ entre a polarização linear vertical (ponto de transmitância nula) e a linha de polarização do cristal. Com esse valor é possível calcular a potência média (P_{foco}) que atinge a amostra no foco da lente (15cm), utilizada para focalizar o feixe de excitação na amostra, através da expressão (4.6.48). Esta expressão se baseia na lei de Malus. Onde $P(0)$ é a potência medida para $\theta = 0^\circ$ [88,89]:

$$P_{foco}(\theta) = P(0) + \cos^2 \left[\pi \left(\frac{1}{2} - \frac{\theta}{180} \right) \right] \tag{4.6.74}$$

De posse do valor de P_{foco} , pode ser calculada a potência de pico. E com o valor da cintura do feixe (ω_0), obtém-se a intensidade incidente (I).

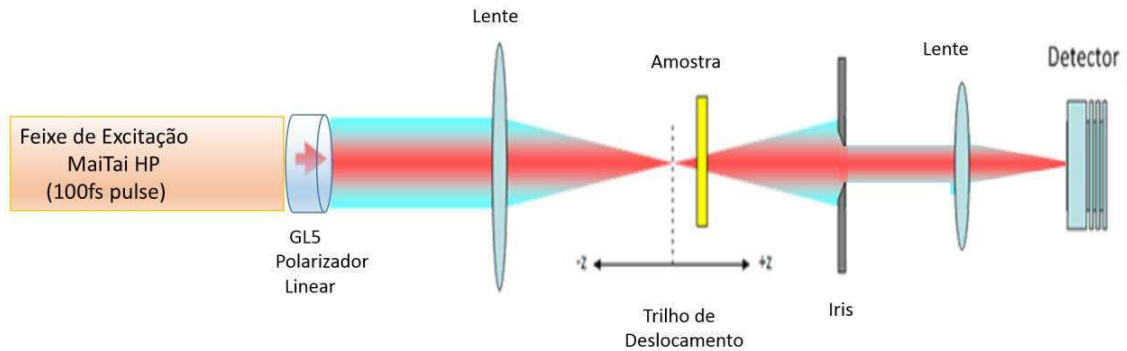


FIGURA 25 – ESQUEMA DA MONTAGEM Z-SCAN. O FEIXE DE EXCITAÇÃO É UM SPECTRA-PHYSICS MAI TAI HP. NA SAÍDA DO FEIXE FOI POSICIONADO UM POLARIZADOR FOI POSICIONADO UM POLARIZADOR LINEAR GLAN-LASER (GL-5) COMO ATENUADOR. O FEIXE É FOCALIZADO NA AMOSTRA POR UMA LENTE. O PORTA AMOSTRAS FOI MONTADO SOBRE UM ESTÁGIO DE DESLOCAMENTO ILS250CCL CONTROLADO POR UM DISPOSITIVO SMC100CC LIGADO AO COMPUTADOR. O FEIXE DE EXCITAÇÃO ATRAVESSA A AMOSTRA, E ENTÃO PASSA PELA ÍRIS PARA DEPOIS SER FOCALIZADO EM UM DETECTOR DE SILÍCIO POR UMA LENTE DE 10CM DE FOCO.

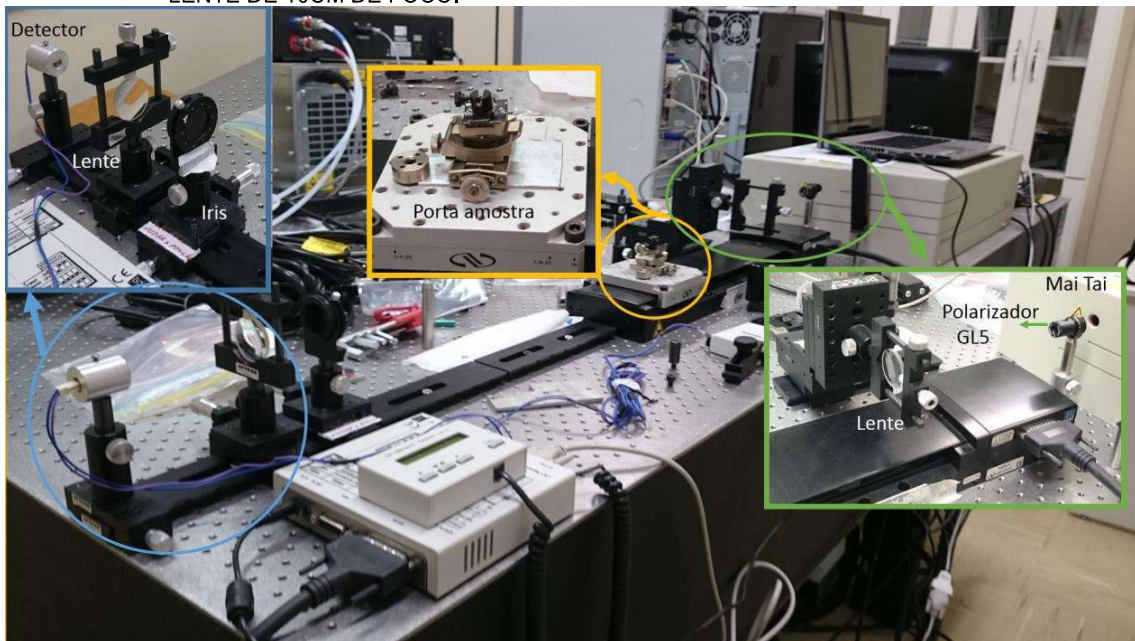


FIGURA 26 – FOTO DA MONTAGEM Z-SCAN DO LEM. O FEIXE DE EXCITAÇÃO É UM SPECTRA-PHYSICS MAI TAI HP. NA SAÍDA DO FEIXE FOI POSICIONADO UM POLARIZADOR FOI POSICIONADO UM POLARIZADOR LINEAR GLAN-LASER (GL-5) COMO ATENUADOR. O FEIXE É FOCALIZADO NA AMOSTRA POR UMA LENTE. O PORTA AMOSTRAS FOI MONTADO SOBRE UM ESTÁGIO DE DESLOCAMENTO ILS250CCL CONTROLADO POR UM DISPOSITIVO SMC100CC LIGADO AO COMPUTADOR. O FEIXE DE EXCITAÇÃO ATRAVESSA A AMOSTRA, E ENTÃO PASSA PELA ÍRIS PARA DEPOIS SER FOCALIZADO EM UM DETECTOR DE SILÍCIO POR UMA LENTE DE 10CM DE FOCO. O DETECTOR ESTÁ LIGADO A UMA PLACA DE AQUISIÇÃO DE DADOS (NI-DAQ) LIGADA AO COMPUTADOR.

O porta amostras foi montado sobre um estágio de deslocamento ILS250CCL controlado por um dispositivo SMC100CC ligado ao computador. O feixe de excitação atravessa a amostra, e então passa pela íris – de abertura manual – para depois ser

focalizado em um detector de silício por uma lente de 10cm de foco. O detector está ligado a uma placa de aquisição de dados (NI-DAQ) ligada ao computador.

Os deslocamentos da amostra bem como a aquisição de dados são feitos através de um programa de controle e aquisição desenvolvido em LabView 2011. Detalhes do programa são apresentados no anexo B. A figura 27 mostra a interface deste programa. No início do experimento, o usuário é prontificado a salvar os dados em formato txt. O arquivo criado ao fim do experimento pode ser facilmente analisado com auxílio de programas como OriginLab.

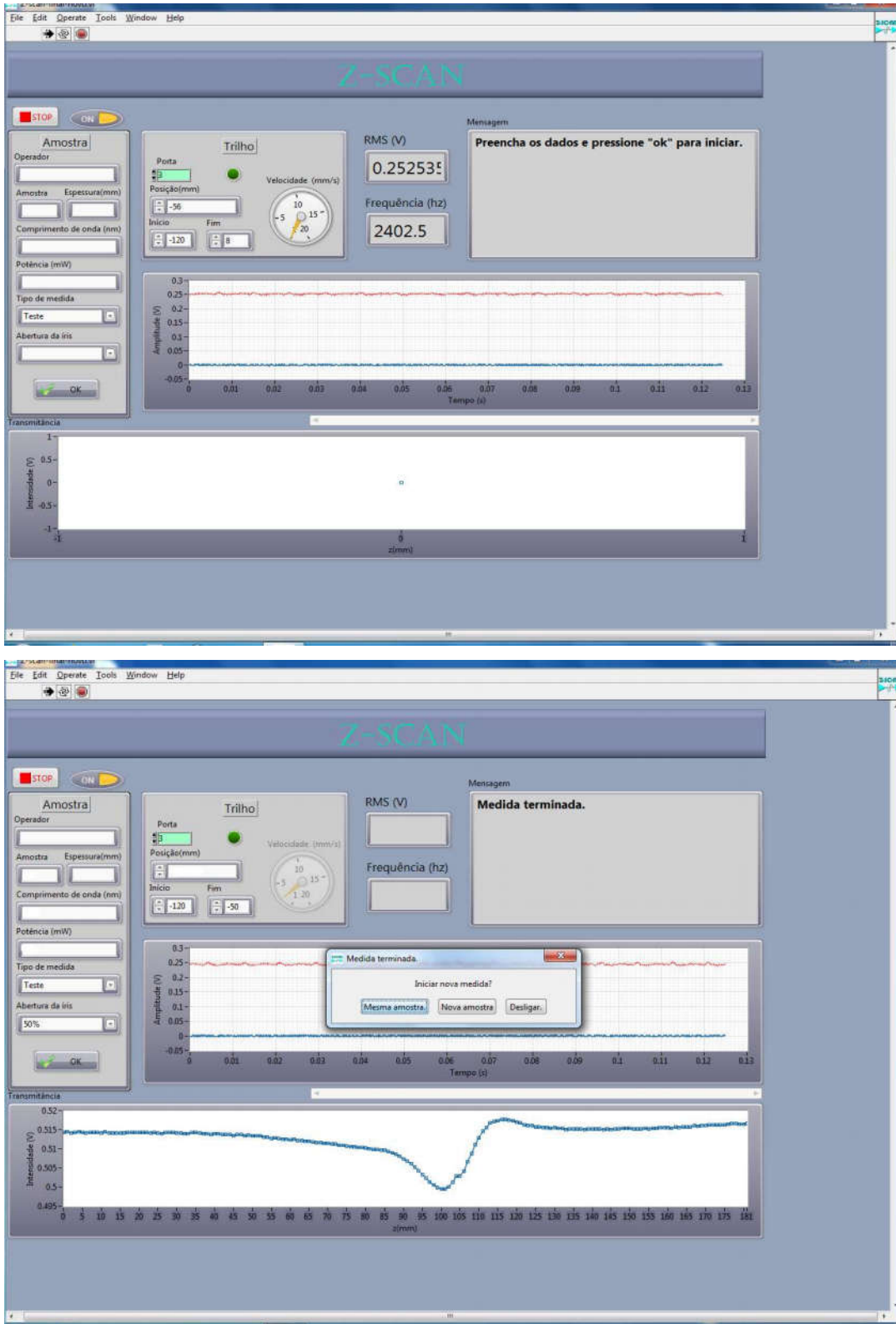


FIGURA 27 – INTERFACE DO PROGRAMA DE CONTROLE E AQUISIÇÃO DE DADOS. INICIAL (ACIMA) E AO FIM DO EXPERIMENTO (ABAIXO).

4.7 CAVIDADE LASER E EMISSÃO EM MODO CONTÍNUO

4.7.1 Inversão de População e Equações de Taxa

A emissão estimulada possui uma característica de o fóton induzido ter a mesma fase e frequência que o fóton incidente. Isso significa que os dois fótons são coerentes. É essa propriedade que permite a amplificação óptica em um sistema laser. Inicialmente, os átomos são promovidos do estado fundamental para o estado excitado por meio de bombeio. Alguns destes átomos decaem via emissão espontânea. Estes fótons voltam ao meio ativo, geralmente por um ressonador óptico. Alguns destes fótons são absorvidos por átomos no estado fundamental, e são perdidos para o processo laser. No entanto, alguns fótons causam emissão estimulada em átomos em estado excitado, liberando outro fóton coerente. Com efeito, isso resulta em amplificação óptica. [91]

Se a quantidade de fótons sendo amplificada por unidade de tempo é maior que o número de fótons sendo absorvido, em seguida, o resultado é um número continuamente crescente de fótons produzidos; o meio ativo laser apresenta um ganho superior a 1. [91]

Sejam os níveis fundamental e excitado, N_A e N_B , respectivamente. Se o estado fundamental tem uma população maior do que o estado excitado ($N_A > N_B$), predomina o processo de absorção e há uma atenuação do fluxo de fótons. Se as populações dos dois estados forem as mesmas ($N_A = N_B$), a taxa de absorção da luz equilibra exatamente a taxa de emissão; o meio é considerado opticamente transparente. [91]

Se o estado de energia superior tem uma população maior que o estado de energia mais baixo ($N_A < N_B$), então domina o processo de emissão luminosa e o sistema sofre um aumento de intensidade. Logo, é evidente que para produzir um ritmo mais rápido de emissão estimulada que de absorção, é necessário que a relação entre as populações dos dois estados seja tal que $N_B/N_A > 1$; em outras palavras, uma inversão de população. [91]

Amplificação óptica em um meio ativo laser ocorre por emissão estimulada, onde a entrada de luz induz as transições de íons do meio ativo do estado excitado para um estado inferior. O neodímio é amplamente utilizado na forma de íon trivalente

Nd^{3+} como dopante de materiais ativos laser, incluindo matrizes cristalinas e vítreas. [91,92]

Entre os meios ativos laser, aqueles de quatro níveis laser possuem baixo limiar de bombeio, onde o nível mais baixo do laser é bem acima do estado fundamental e é rapidamente depopulado, por exemplo, por transições via fônons. Dessa forma, a reabsorção da radiação laser é evitada (desde que não haja nenhuma absorção nas outras transições). Isso significa que não há nenhuma absorção do meio ativo sem bombeio, e o ganho geralmente aumenta linearmente com a potência absorvida da bomba. O Nd:YAG é o laser de estado sólido de quatro níveis mais conhecido. Todos os lasers baseados em materiais dopados com neodímio são lasers de quatro níveis, exceto aqueles que operam com a emissão em torno de 0,9-0,95 μm . [91,92]

O comprimento de onda de bombeio usual para lasers baseados em materiais dopados com Nd^{3+} é 808nm, mas uma maior eficiência pode ser conseguida bombeando diretamente o nível $^4\text{F}_{3/2}$ com em 869nm. A transição laser mais forte é do nível $^4\text{F}_{3/2}$ para o $^4\text{I}_{11/2}$ em 1064nm, mas outras transições estão disponíveis com comprimentos de onda mais longos ou mais curtos. Para alcançar emissão laser nessas faixas, é necessário suprimir a emissão na linha de 1064nm através da inserção de um filtro de comprimento de onda adequado na cavidade. Através de emissão multifônon, as populações dos níveis $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ rapidamente são transferidas para o estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$. Portanto, há população normalmente negligenciável em todos estes níveis, logo materiais ativos dopados com Nd exibem comportamento puro de quatro níveis. A exceção é o caso onde o nível mais baixo é o fundamental $^4\text{I}_{9/2}$: 946nm no Nd:YAG. [92,93]

Devido ao peculiar sistema de níveis de energia do Nd (fig.28) e os rápidos decaimentos não radiativos $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ e $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, ele pode ser descrito como um sistema de quatro níveis conforme representado na fig.28 e descrito acima.

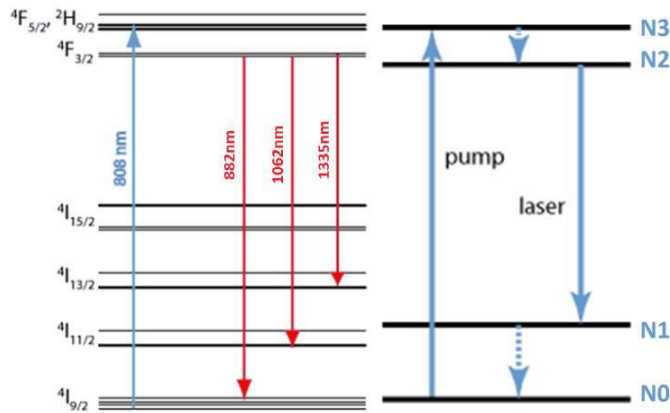


FIGURA 28 – NÍVEIS DE ENERGIA DO ION DE NEODÍMIO (ESQUERDA). APROXIMAÇÃO PARA UM SISTEMA DE 4 NÍVEIS LASER (DIREITA).[94,95]

Baseado no modelo de quatro níveis, foi construído o sistema de equações de taxa. Como as populações dos níveis $4F_{5/2}$ e $4I_{11/2}$ são, em efeito, desprezíveis devido aos rápidos decaimentos não radiativos, elas não foram consideradas nas equações:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{N0}(t)}{dt} &= -\sigma_a \cdot pump(t) \cdot n_{N0}(t) - C_{30} \cdot n_{N3}(t) \cdot n_{N0}(t) + \frac{n_{N3}(t)}{\tau} \\ \frac{dn_{N3}(t)}{dt} &= \sigma_a \cdot pump(t) \cdot n_{N0}(t) + C_{30} \cdot n_{N3}(t) \cdot n_{N0}(t) - \frac{n_{N3}(t)}{\tau} \end{aligned} \tag{4.7.1}$$

Onde σ_a é a seção de choque de absorção, "pump(t)" a energia de bombeio como função do tempo, τ é o tempo de vida radiativo do nível N3 ($4F_{3/2}$), $n_{Ni}(t)$ é a população do i-ésimo nível de energia, C_{30} é o coeficiente de transferência da transição N3→N0.

Baseado no sistema de equações de taxa (4.7.1), uma simulação foi construída em Mathcad. A partir dos dados fornecidos por simulação (anexo C), é possível obter a decaimento de vida para ser comparado com os dados reais.

4.7.2 Cavidade laser

Os experimentos de emissão laser foram realizados durante o período de estágio sanduiche na UniCaen, França. Trata-se de uma cavidade padrão plano-côncava. Na figura 29 tem-se um esquema e na figura 30 uma foto real do aparato experimental. O espelho de entrada (espelho plano dicróico) tem transmissão elevada

em 808nm (comprimento de onda de bombeio) e 100% de refletividade no 1064nm (comprimento de onda de emissão esperado). O espelho de saída (espelho plano-côncavo) tem alta refletividade (>90%) e baixa transmissão (<10%) em 1064nm e transmissão elevada em 808nm. O sistema é bombeado com o mesmo laser de Ti:Si utilizado no experimento de fotoluminescência em 808nm e modulado com o auxílio de um “chopper” a 10 hz. O feixe de bombeio é focalizado com uma lente ($F = 10$ cm e revestimento antirreflexo infravermelho) na amostra que é colocada tão próximo quanto possível ao espelho de entrada. Depois de atravessar a cavidade, o feixe passa por detector (Detector PDA 100A-EC Thorlabs) ligado ao osciloscópio. Em seguida, a potência de bombeio é aumentada pouco a pouco até que o sinal no osciloscópio mostra uma perturbação, um pulso de largura temporal muito inferior a largura temporal do pulso quadrado detectado do feixe de excitação, isso significa que a emissão do laser está ocorrendo com a amostra.

Uma vez que a emissão do laser da amostra é observada, um filtro (modelo FEL 980nm) para cortar o feixe de bombeio é colocado na frente de detector que é conectado ao medidor de potência. Então a potência de emissão da amostra é registrada como função da potência de bombeio para calcular a eficiência do laser do material.

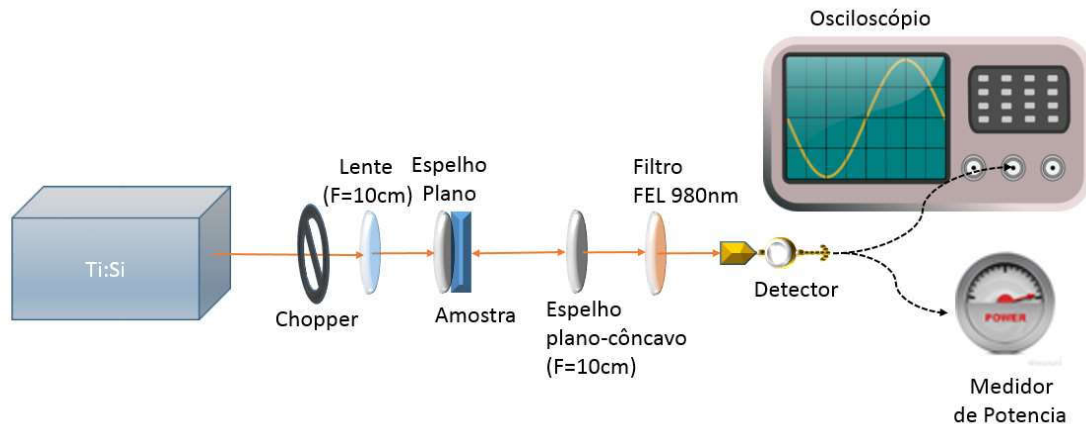


FIGURA 29 – ESQUEMA DO EXPERIMENTO DE EMISSÃO LASER EM CAVIDADE. O ESPELHO DE ENTRADA (ESPELHO PLANO DICROICO) TEM TRANSMISSÃO ELEVADA EM 808NM (COMPRIMENTO DE ONDA DE BOMBEIO) E 100% DE REFLETIVIDADE NO 1064NM (COMPRIMENTO DE ONDA DE EMISSÃO ESPERADO). O ESPELHO DE SAÍDA (ESPELHO PLANO-CÔNCAVO) TEM ALTA REFLETIVIDADE (>90%) E BAIXA TRANSMISSÃO (<10%) EM 1064NM E TRANSMISSÃO ELEVADA EM 808NM. O SISTEMA É BOMBEADO COM O MESMO LASER DE TI:SI EM 808NM, MODULADO COM O AUXÍLIO DE UM “CHOPPER” A 10 HZ. O FEIXE DE BOMBEIO É FOCALIZADO COM UMA LENTE ($F=10$ CM E REVESTIMENTO ANTIRREFLEXO INFRAVERMELHO) NA AMOSTRA QUE É COLOCADA TÃO PRÓXIMO QUANTO POSSÍVEL

AO ESPELHO DE ENTRADA. DEPOIS DE ATRAVESSAR A CAVIDADE, O FEIXE PASSA POR DETECTOR (DETECTOR PDA 100A-EC THORLABS) LIGADO AO OSCILOSCÓPIO.

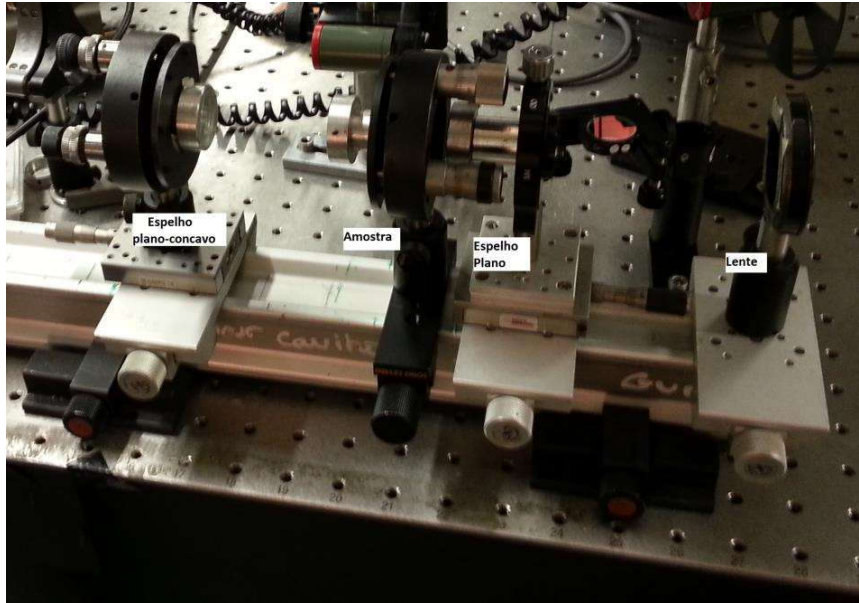


FIGURA 30 – FOTO DA CAVIDADE LASER UTILIZADA PARA O EXPERIMENTO NA UNICAEN. O ESPELHO DE ENTRADA (ESPELHO PLANO DICROICO) TEM TRANSMISSÃO ELEVADA EM 808NM (COMPRIMENTO DE ONDA DE BOMBEIO) E 100% DE REFLETIVIDADE NO 1064NM (COMPRIMENTO DE ONDA DE EMISSÃO ESPERADO). O ESPELHO DE SAÍDA (ESPELHO PLANO-CÔNCAVO) TEM ALTA REFLETIVIDADE (>90%) E BAIXA TRANSMISSÃO (<10%) EM 1064NM E TRANSMISSÃO ELEVADA EM 808NM. O SISTEMA É BOMBEADO COM O MESMO LASER DE TI:SI EM 808NM, MODULADO COM O AUXÍLIO DE UM "CHOPPER" A 10 HZ. O FEIXE DE BOMBEIO É FOCALIZADO COM UMALENTE (F=10CM E REVESTIMENTO ANTIRREFLEXO INFRAVERMELHO) NA AMOSTRA QUE É COLOCADA TÃO PRÓXIMO QUANTO POSSÍVEL AO ESPELHO DE ENTRADA. DEPOIS DE ATRAVESSAR A CAVIDADE, O FEIXE PASSA POR DETECTOR (DETECTOR PDA 100A-EC THORLABS) LIGADO AO OSCILOSCÓPIO.

A eficiência do laser do material pode ser obtida colocando a potência de emissão como função da potência de bombeio como a equação a seguir:

$$P_e(P) = P_{e,0} + \eta P \quad (4.7.2)$$

Onde $P_e(P)$ é a potência emitida em mW como função da potência de bombeio, P ; η é a eficiência do material e $P_{e,0}$ é a potência limiar do sistema em mW.

Essas rampas podem ser consideradas para estimar as perdas ópticas intrínsecas L na cavidade laser, através da técnica de Findlay-Clay. Isto é, é possível ter uma ideia da qualidade óptica da amostra laser. A técnica de Findlay-Clay consiste em plotar a potência limiar de bombeio P_{th} versus a transmissão T do acoplador de saída, através das expressões [98]:

$$P_{th} = aT + b \quad (4.7.3)$$

Com $a = \frac{h\nu_L S}{2\eta_q \sigma_{em} \eta_e \tau_R \eta_R \varepsilon_P \eta_P}$, $b = aL$

Onde ν_L é frequência de emissão laser $S \approx \pi(\omega_p^2 + \omega_c^2)/2$ com ω_p^2 e ω_c^2 os raios de cintura dos feixes de emissão e bombeio, σ_{em} a seção de choque de emissão estimulada, $\eta_e = \sigma_{em}^{eff} / \sigma_{em}$, com $\sigma_{em}^{eff} = (\sigma_{em} + \sigma_a - \sigma_{esa})$, $\eta_q = \lambda_p / \lambda_L$ a eficiência quântica de conversão, $\eta_R = \tau_f / \tau_R$ a eficiência quântica radiativa, ε_P a eficiência de bombeio e $\eta_P = 1 - \exp(-\sigma_P Nl)$ a fração de fótons incidentes absorvidos. [99]

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E DE LUMINESCÊNCIA

Os experimentos para determinar as propriedades das amostras foram realizados em parte na Universidade de Caen (França) durante período de estagio sanduiche. Isto se limita às amostras TZO:Nd. Já a amostra TZO:Nd:Ag foi fabricada somente após o fim do estágio e, por isso, foi examinada completamente no Laboratório de Espectroscopia de Materiais.

5.1.1 Absorção UV-Vis-NIR e Parâmetros de Judd-Ofelt

Espectro de absorção UV-VIS-NIR das amostras, como registrado entre 350 e 950nm, é mostrado na figura 31. As bandas correspondentes as transições de absorção principal do Nd⁺³ do seu nível fundamental ⁴I_{9/2} para sua ⁴F_{3/2} (890 nm), ⁴F_{5/2}+²H_{9/2} (808 nm), ⁴F_{7/2} +⁴S_{3/2} (750 nm), ⁴F_{9/2} (690 nm), ⁴G_{5/2}+²G_{7/2} (580 nm) e ⁴G_{7/2}+⁴G_{9/2}+²K_{13/2}(530nm) foram identificadas na figura. O espectro de densidade óptica que é fornecido pelos equipamentos foi tratado para coeficiente de absorção como aparece na figura. Isto porque a densidade óptica é influenciada por espessura, densidade e concentração da amostra. Já o coeficiente de absorção sofre influência da concentração do íon ativo apenas, quando se considera a mesma matriz hospedeira. Na tabela 3 se encontram os valores de coeficiente de absorção de interesse para a execução da varredura em Z. A amostra TZO:3%Nd foi excluída do experimento por razões explicadas na seção apropriada. Vale notar ainda, que para o mesmo comprimento de onda o valor do coeficiente de absorção para amostra TZO:1%Nd se aproxima do valor obtido para a amostra TZO:0,5%Nd. Esse resultado inesperado revela que a concentração desta segunda amostra pode estar incorreta. Além disso, conforme o esperado para o vidro, as características de absorção aparecem como grandes bandas, que é favorável para a bombeamento por diodo.

O espectro de absorção UV-VIS-NIR então foi analisado no âmbito do formalismo Judd – Ofelt (JO). Os parâmetros de J.O. obtidos estão na tabela 3. Outros diversos resultados importantes obtidos por esse formalismo podem ser encontrados na tabela 4. [71,72]

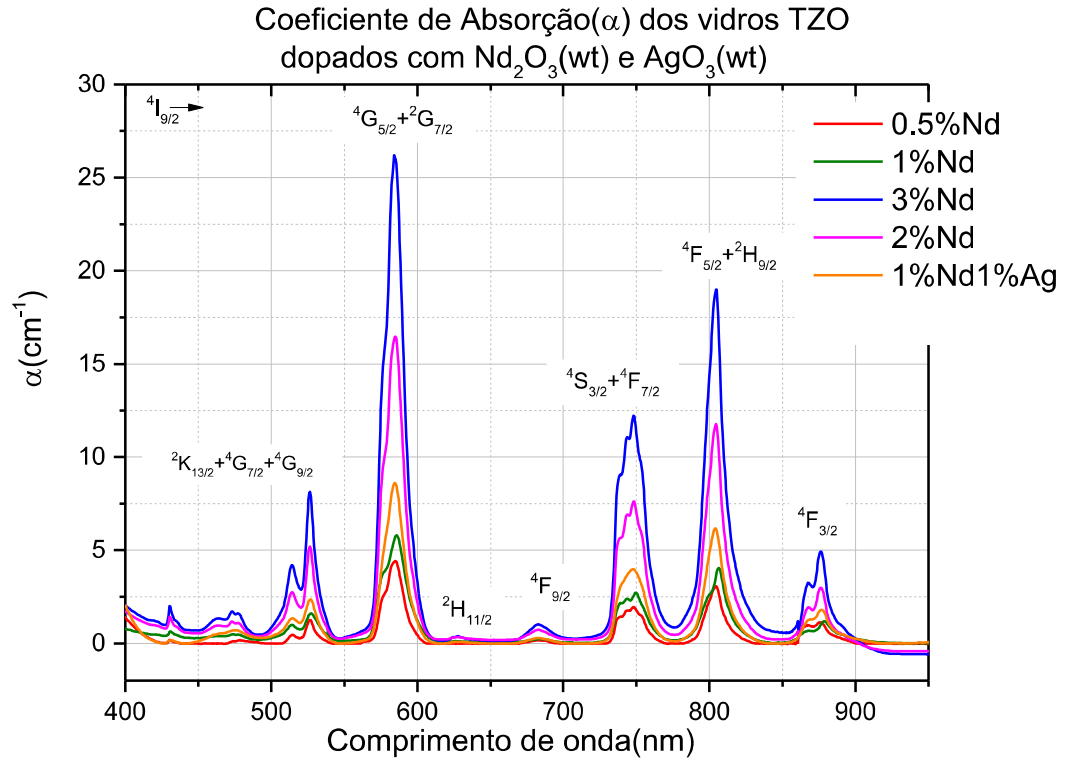


FIGURA 31 – ESPECTRO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO UV-VIS-NIR DOS VIDROS TZO. AS BANDAS CORRESPONDENTES AS TRANSIÇÕES DE ABSORÇÃO PRINCIPAL DO ND⁺³ DO SEU NÍVEL FUNDAMENTAL ⁴I_{9/2} PARA SUA ⁴F_{3/2} (890 NM), ⁴F_{5/2}+ ²H_{9/2} (808 NM), ⁴F_{7/2}+⁴S_{3/2} (750 NM), ⁴F_{9/2} (690 NM), ⁴G_{5/2}+²G_{7/2} (580 NM) E ⁴G_{7/2}+ ⁴G_{9/2}+ ²K_{13/2}(530NM) FORAM IDENTIFICADAS NA FIGURA.

TABELA 3 – COEFICIENTE DE ABSORÇÃO E ESPESSURAS DAS AMOSTRAS.

Amostra	Coefficiente de absorção linear α_0 (cm ⁻¹)	Comprimento de onda (nm)	Espessura l(cm)
TZO:0.5%Nd	2,45	800	0,195
TZO:1%Nd	2,63	800	0,165
TZO:2%Nd	1,70	790	0,320
TZO:1%Nd:1%Ag	4,85	800	0,298

TABELA 4 – PARÂMETROS J.O. DAS AMOSTRAS.

Parâmetros J.O. (10^{-20} cm^2)				
Amostra	Ω_2	Ω_4	Ω_6	RMS
TZO:0.5%Nd	3,865	4,018	3,792	0,132
TZO:1%Nd	3,090	3,110	3,250	0,100
TZO:2%Nd	3,990	4,133	4,317	0,495
TZO:3%Nd	3,633	4,908	4,633	0,400
TZO:1%Nd:1%Ag	3,418	5,601	4,377	0,438

TABELA 5 – PARÂMETROS OBTIDOS PELA ANÁLISE DE J.O. AS AMOSTRAS.

Resultados da Análise J.O.						
Amostra	Branching Ratios (%)				Tempo de vida Radiativo τ_R (μs)	Taxa Radiativa $A(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2})$ (s^{-1})
	$\beta_{9/2}$	$\beta_{11/2}$	$\beta_{13/2}$	$\beta_{15/2}$		
TZO: 0.5%Nd	44,951	45,558	9,015	0,446	198,121	2301
TZO: 1%Nd	42,800	47,400	9,320	0,480	217,500	2182
TZO: 2%Nd	43,380	46,709	9,444	0,467	182,296	2562
TZO: 3%Nd	44,914	45,614	9,025	0,446	161,990	2816
TZO: 1%Nd: 1%Ag	47,892	43,488	8,213	0,406	156,374	2718

5.1.2 Luminescência, Tempo de Vida, Eficiência Quântica e Equações de Taxa

A figura 32 exibe o espectro infravermelho próximo luminescência das amostras TZO:Nd obtida por excitação em 807 nm dentro da banda de absorção $^4I_{92} \rightarrow ^4F_{52} + ^2H_{92}$ (ver fig. 31). Consiste de três emissões de banda larga, atingindo cerca de 882, 1062 e 1335.5 nm. As mesmas transições podem ser observadas na fig.33. Ela se refere ao espectro correspondente a excitação em 532nm para a banda de absorção $^4I_{92} \rightarrow ^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$ da amostra TZO:1%Nd:1%Ag. Eles são atribuídos às três habituais transições de emissão do Nd^{3+} , $^4F_{32} \rightarrow ^4I_{92}$, $^4F_{32} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4F_{32} \rightarrow ^4I_{13/2}$, e estão associadas com as branching ratios experimentais (fração de fótons emitidos dentro de cada uma das transições de emissão) calculadas a partir da expressão [62]:

$$\beta_i = \frac{\int \lambda I_i(\lambda) d\lambda}{\sum_{i=1,2,3} \int \lambda I_i(\lambda) d\lambda} \quad (5.1.1)$$

Com $i = 9/2, 11/2, \text{ e } 15/2$, respectivamente. Os resultados estão na tabela 5.

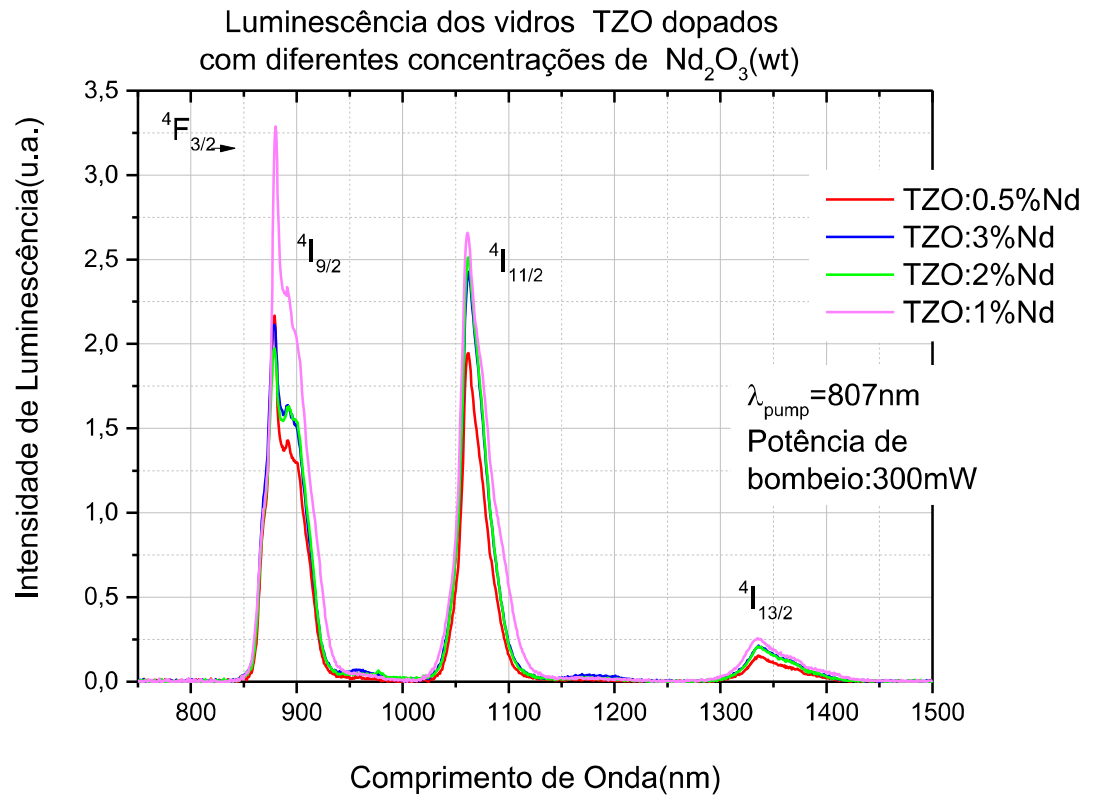


FIGURA 32 – ESPECTRO INFRAVERMELHO PRÓXIMO LUMINESCÊNCIA DAS AMOSTRAS TZO:ND OBTIDA POR EXCITAÇÃO EM 807NM DENTRO DA BANDA DE ABSORÇÃO $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2} + 2H_{9/2}$. CONSISTE DE TRÊS EMISSÕES DE BANDA LARGA, $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ (882NM), $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ (1062NM) E $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ (1335.5 NM).

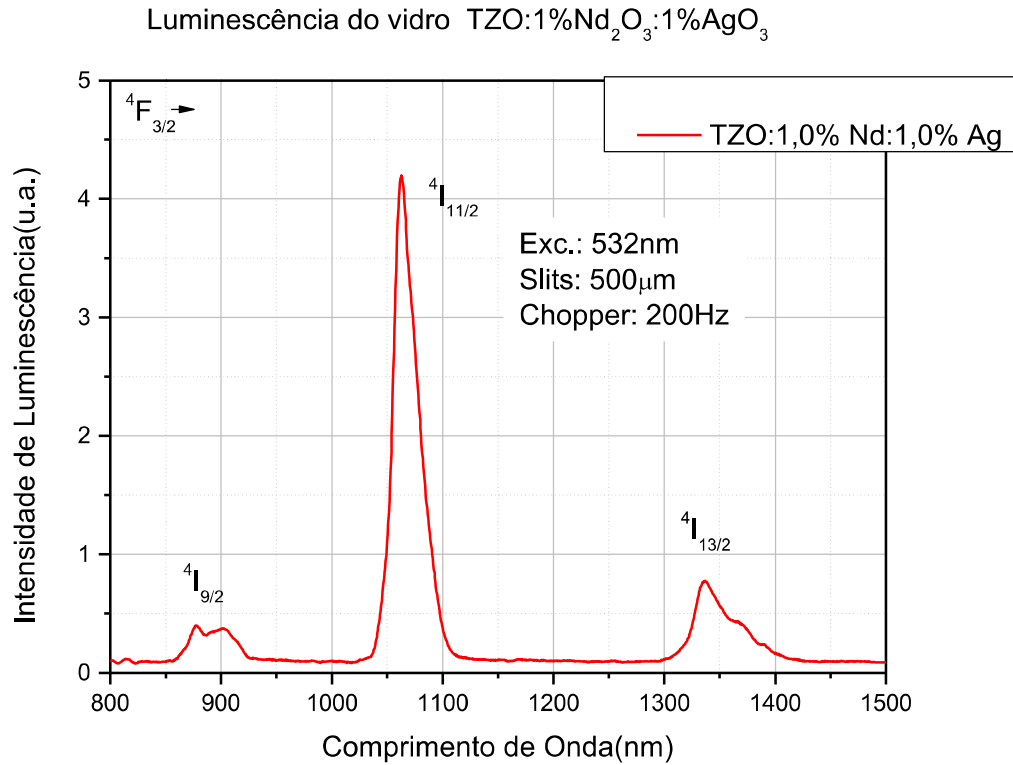


FIGURA 33 – LUMINESCENCIA PARA A AMOSTRA TZO:ND:AG. ESPECTRO CORRESPONDENTE A EXCITAÇÃO EM 532NM PARA A BANDA DE ABSORÇÃO $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$ DA AMOSTRA TZO:1%ND:1%AG. ELES SÃO ATRIBUÍDOS ÀS TRÊS HABITUAIS TRANSIÇÕES DE EMISSÃO DO ND³⁺, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (882NM), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1062NM) E $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1335.5 NM).

TABELA 6 – BRANCHING RATIOS DAS AMOSTRAS CALCULADAS A PARTIR DAS FIG.32 E 33.

Amostra	Branching Ratios (%)				$\lambda_{Ex.}$ (nm)
	$\beta_{9/2}$	$\beta_{11/2}$	$\beta_{13/2}$	$\beta_{15/2}$	
TZO: 0.5%Nd	45,000	47,193	7,814	-	807
TZO: 1%Nd [62]	44,000	41,000	15,000	-	807
TZO: 2%Nd	45,695	46,236	8,070	-	807
TZO: 3%Nd	42,355	49,195	8,449	-	807
TZO: 1%Nd: 1%Ag	9,240	64,700	26,990	-	532

O resultado obtido para $\beta_{9/2}$ é bastante próximo ao encontrado a partir do espectro de absorção e o tratamento de J.O. Os valores encontrados para as outras duas transições são diferentes, mas permanecem perto dos anteriores dentro das

incertezas experimentais. Isto ocorre para as amostras bombeadas em 807nm. Já a amostra bombeada em 532nm apresenta resultados bastante diferentes. Considerando os bons valores de RMS (tab.5) obtidos com o tratamento de J.O., e o procedimento delicado para obter espectros de emissão perfeitamente calibrados (o problema da correção da resposta espectral do equipamento e o problema de reabsorção que sempre afeta a forma e a intensidade das emissões de transição em torno de 900nm). Também é interessante notar aqui que não ocorre emissão visível gerada por conversão ascendente observável a olho nu com as condições de excitação consideradas. [62,70]

Os sinais de fotoluminescência resolvida no tempo associados com a transição de emissão ${}^4F_{32} \rightarrow {}^4I_{112}$ em torno de 1062nm, possuem decaimento totalmente exponencial para todas as amostras exceto TZO:3%Nd como mostrado na figura 34. Ainda assim, é possível obter uma curva ajustada exponencial que fornece o tempo de decaimento. As constantes de tempo de fluorescência obtidas por ajuste exponencial dos sinais obtidos são mostradas na tabela 7. Portanto, de acordo com o valor anteriormente calculado para o tempo de vida radiativo na tabela 5, as eficiências quânticas para a transição de emissão ${}^4I_{112} \rightarrow {}^4F_{32}$, encontram-se na tabela 7. Para amostra com 0,5%Nd, o valor se aproxima de 80%, enquanto para as amostras contendo 1%Nd, supera 90%. Isso também significa que não há “quenching” neste material considerado as concentrações de 0,5% e 1% do dopante Nd, que não é o caso, por exemplo, do vidro telurito dopado com Nd investigado em [99].

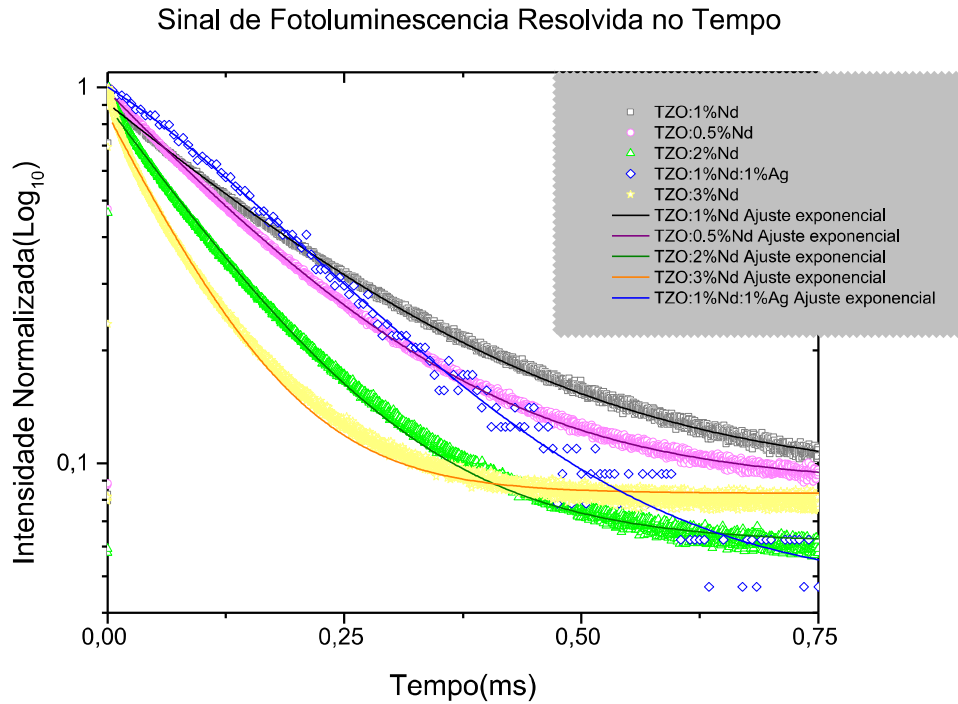


FIGURA 34 - OS SINAIS DE FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO ASSOCIADOS COM A TRANSIÇÃO DE EMISSÃO ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ EM TORNO DE 1062NM, POSSUEM DECAIMENTO TOTALMENTE EXPONENCIAL.

TABELA 7 – TEMPO DE VIDA E EFICIENCIA QUANTICA DAS AMOSTRAS.

Amostra	Tempo de Vida Decaimento Experimental τ_f (μs)	Eficiência Quântica η (%)
TZO: 0.5%Nd	158±1	79,7±0,5
TZO: 1%Nd	209±3	96±1
TZO: 2%Nd	124±1	68,0±0,5
TZO: 3%Nd	90,1±0,7	55,6±0,4
TZO: 1%Nd: 1%Ag	155±9	99±6

Através do modelo construído na seção 4.7 e com o sistema de equações (4.7.1), foi construída uma simulação em Mathcad capaz de gerar dados similares aos obtidos por fotoluminescência resolvida no tempo. A simulação também gerou curvas de decaimento exponencial, e pelo ajuste dessas se obteve os tempos de vida simulados. Esses são comparados aos valores obtidos experimentalmente na fig.35.

Mudando o valor do coeficiente de transição (C_{30}) foi possível encontrar boas aproximações para todas as concentrações de Nd. O valor do coeficiente depende da estrutura interna do meio ativo e da concentração do íon ativo dopante. Além disso, valores mais altos indicam uma maior quantidade de íons passando por transição não radiativa, como decaimento por fônons. Isso indica que essas amostras teriam uma eficiência quântica mais baixa e teriam menor chance de sucesso em teste de emissão laser em cavidade ressonante – como ocorre de fato.

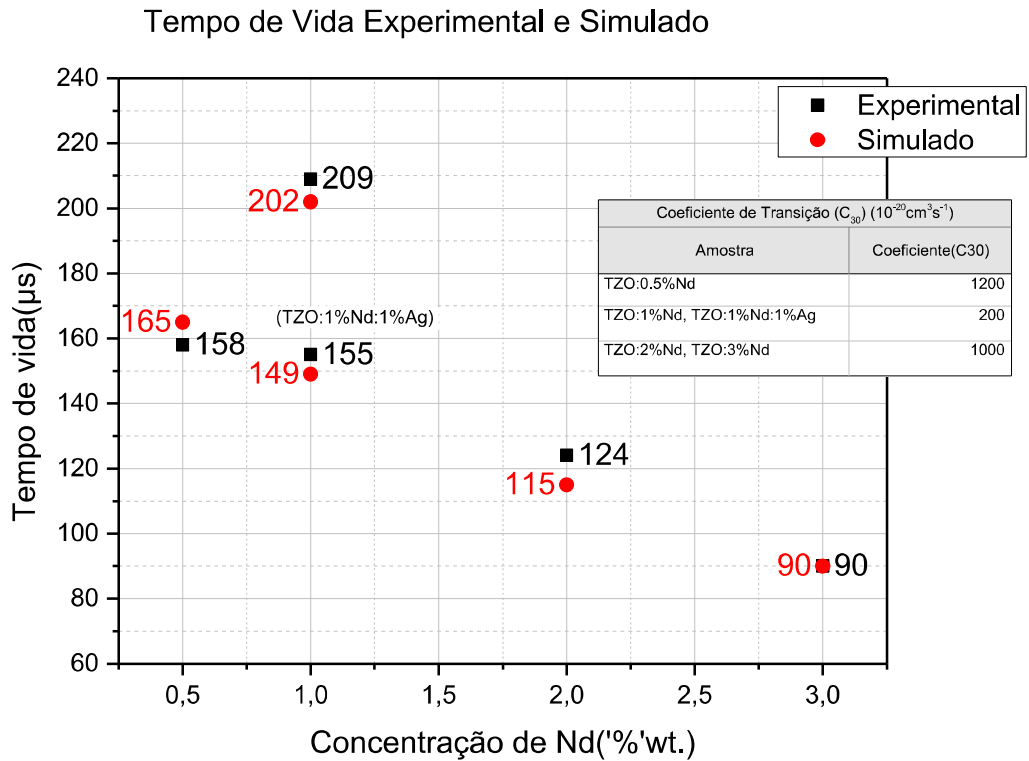


FIGURA 35 – TEMPO DE VIDA DOS VIDROS TZO:ND CALCULADOS A PARTIR DOS DADOS FOTOLUMINESCENCIA RESOLVIDA NO TEMPO POR SIMULAÇÃO BASEADA NO MODELO CONSTRUÍDO NA SEÇÃO 4.7 E COM O SISTEMA DE EQUAÇÕES (4.7.1).

5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES

Os experimentos para determinar as propriedades não lineares das amostras foram realizados no Laboratório de Espectroscopia de Materiais. Contudo, a amostra TZO:3%Nd não pôde ser examinada devido a imperfeições na amostra que causavam espalhamento intenso do feixe de excitação.

5.2.1 Refração Não Linear

Refração não linear das quatro amostras foi examinada com o auxílio montagem descrita na seção 4.6. Para avaliar a refração não linear de um meio transparente a abertura deve ser definida parcialmente fechada, assim, a experiência de abertura fechada. Ou seja, a fenda encontra-se aberta em 50%, para deixar apenas o centro do feixe expandido no campo distante passar para o detector. A aquisição de dados é feita pelo computador e analisada com o auxílio do origin. A figura 36 exibe a transmitância normalizada em $0,7\text{GW}/\text{cm}^2$ para as amostras TZO: $x\%$ Nd e em $0,5\text{GW}/\text{cm}^2$ para amostra TZO:1%Nd:1%Ag. Três delas foram excitadas em 800nm. Apenas a amostra TZO:2%Nd amostra foi excitada em 790nm, já que foi danificada na tentativa de executar o experimento em 800nm. Estes dados foram ajustados à seguinte expressão (analisada em detalhe na seção 4.6) [83,84,85]:

$$T(x, \Phi_{01}, \Phi_{02}) = -1 + T_1(x, \Phi_{01}) + T_2(x, \Phi_{02}) + \frac{48\Phi_{01}\Phi_{02}(x^4 - 14x^2 - 35)}{(x^2 + 1)^3(x^2 + 9)(x^2 + 25)(x^2 + 49)} \quad (5.2.1)$$

Onde:

$$T_1(x, \Phi_{01}) = 1 + \frac{4x\Phi_{01}}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)} + \frac{4\Phi_{01}^2(3x^2 - 5)}{(x^2 + 1)^2(x^2 + 9)(x^2 + 25)}$$

$$T_2(x, \Phi_{02}) = 1 + \frac{8x\Phi_{02}}{(x^2 + 1)^2(x^2 + 25)} + \frac{48\Phi_{02}^2(x^2 - 3)}{(x^2 + 1)^4(x^2 + 25)(x^2 + 81)}$$

$$\Phi_{0j} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) n_{2j} I_0^j L_{eff}^{(j)}, \quad x = \frac{Z}{Z_0}, \quad L_{eff}^{(j)} = [1 - j\alpha L] / j\alpha$$

A partir de Φ_{0j} obtém-se os valores para n_2 e n_4 . Esses índices de refração não linear se devem ao fato da existência de não linearidades de 3ª e 5ª ordem nas amostras.

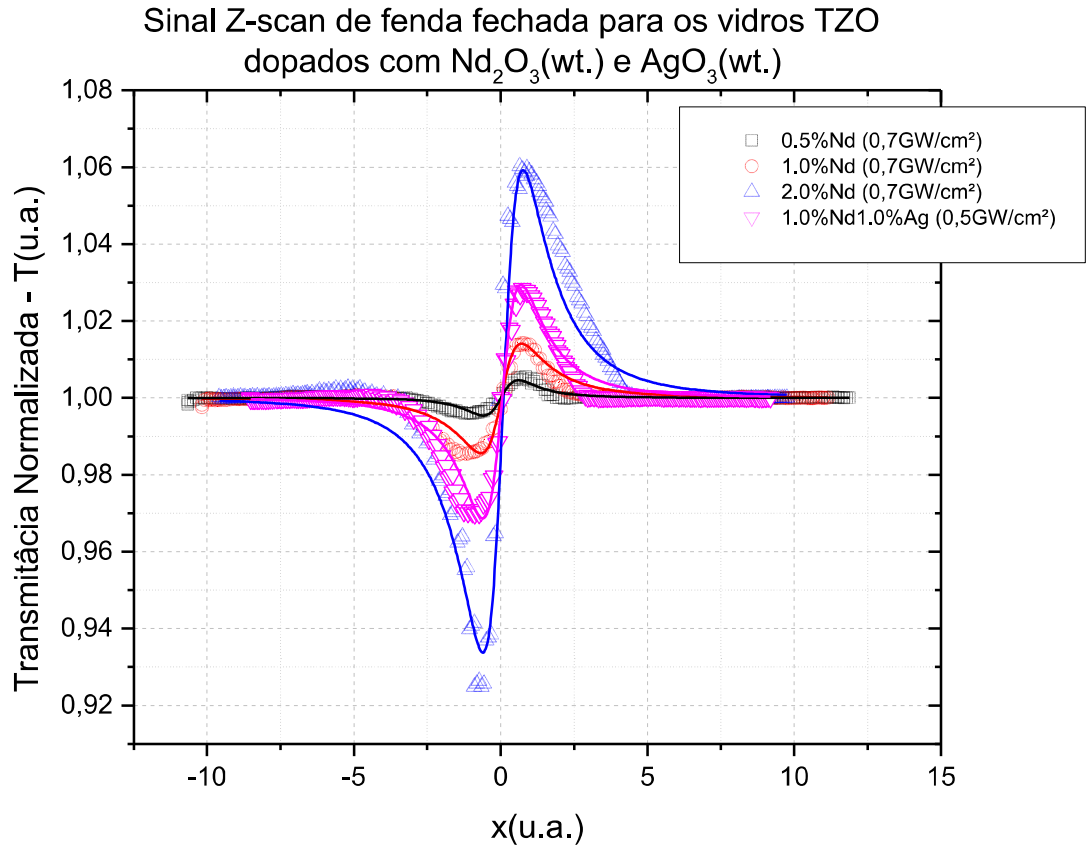


FIGURA 36 – SINAL DE Z-SCAN FENDA FECHADA PARA AS AMOSTRAS TZO. TRANSMITÂNCIA NORMALIZADA EM 0.7GW/CM² PARA TODAS AS AMOSTRAS. TRÊS DELAS FORAM EXCITADAS EM 800NM. APENAS A AMOSTRA TZO:2%ND AMOSTRA FOI EXCITADA EM 790NM.

TABELA 8 – INDICES DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR DAS AMOSTRAS.

Amostra	Índices de Refração Não linear		Comprimento de Onda (nm)	Intensidade no Foco (MW/cm ²)
	n_2 (10 ⁻¹⁶ cm ² /w)	n_4 (10 ⁻²⁴ cm ⁴ /w ²)		
TZO:0.5%Nd	5±1	7,6±0,5	800	0,7
TZO:1%Nd	56±3	14±1	800	0,7
TZO:2%Nd	130±6	36±3	790	0,7
TZO:1%Nd:1%Ag	100,6±0,5	79±4	800	0,5

Com os resultados obtidos, disponíveis na tab.8. A tabela 9 mostra os índices de refração não lineares para outros vidros laser de Nd em 1064nm. Além da amostra de TZO:0.5%Nd, os exemplos apresentados neste trabalho mostram comparável ou muito maior índice de refração. É interessante ainda, comparar os resultados apresentados na tabela 8 com os índices de refração não linear dos cristais Ti:safira ($8,7 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{W}$) e Nd:YAG ($6,5 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{W}$). Como é possível notar na tabela 8, três das amostras aqui analisadas apresentam n_2 de ordem de grandeza muito maior que para os cristais Ti:safira e Nd:YAG. Esta característica está diretamente relacionada ao efeito Kerr e, portanto, à possibilidade de se aplicar o material como meio ativo laser de modo bloqueado. Logo, como três das amostras apresentam altos índices de refração não linear, apresentam potencial para serem aplicadas como meio ativo de emissão laser de modo bloqueado. [81,82,100,110,111]

TABELA 9 – ÍNDICES DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR PARA OUTROS VIDROS LASER DOPADOS COM ND EM 1064NM. [101]

Vidro laser dopado Nd	Tipo	Índice de Refração n_0	Índice de Refração Não Linear n_2 ($10^{-16} \text{cm}^2/\text{w}$)
Silicato	C-835	1,50	5,10
Silicato	C-2828	1,53	5,69
Silicato	ED-2	1,57	4,05
Fosfato	EV-1	1,51	2,53
Fosfato	LHG-5	1,54	3,15
Fosfato	LHG-6	1,53	2,76
Fosfato	Q-88	1,54	3,11
Fluorofosfato	A86-82	1,49	2,00
Fluorofosfato	LG-212	1,43	1,44
Fluoroberilato	B-121	1,34	1,03

5.2.2 Absorção Não Linear

A absorção não-linear foi investigada por meio de espectroscopia “z-scan”. Mas com fenda aberta, abertura de 100%. Além disso, a intensidade da excitação foi

definida de 0,024 até 0.692 GW/cm². Com a variação de intensidade foi possível observar o perfil de comportamento de absorção da amostra frente a crescente intensidade incidente. Todas as amostras mostraram-se absorvedores saturáveis.

Absorção saturável é a propriedade dos materiais, em que a absorção da luz diminui com o aumento da intensidade da luz. A maioria dos materiais mostra alguma absorção saturável, mas geralmente apenas em intensidades de ópticas muito altas (perto os danos ópticos). Em intensidade de luz incidente suficientemente alta, átomos no estado fundamental de um material absorvedor saturável excitam-se a um estado de energia superior a uma taxa tal que não há tempo suficiente para que eles decaiam para o estado fundamental antes que o estado fundamental se torne vazio, e a absorção posteriormente saturada. Absorventes Saturáveis são úteis nas cavidades laser. Os parâmetros-chave para um absorvedor saturável são suas bandas de absorção, sua resposta dinâmica (quão rápido ele se recupera) e sua intensidade de saturação e fluência (intensidade ou pulso de energia de saturação).

Aquelas dopadas apenas com Nd³⁺ exibiram o mesmo tipo de sinal, como retratado na fig.37A, enquanto a amostra codopada com nanopartículas de prata mostrou absorção saturável reversa em baixa intensidade e absorção saturável em intensidade mais elevada (fig.38A).

As amostras dopadas apenas com Nd se mostraram de acordo com a teoria desenvolvida por Gu e colaboradores e, portanto, foram analisados em conformidade. A teoria foi desenvolvida em maior detalhe na seção 4.6. De modo que agora serão apresentadas apenas as expressões necessárias ao ajuste gráfico dos sinais z-scan de fenda aberta obtidos através do aparato apresentado também na seção 4.6.

O coeficiente de absorção total (α) é descrito da seguinte forma [83,84]:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2(I)I$$

$$\alpha_2(I) = \frac{\alpha_0}{\sqrt{1 + I/I_s}} \quad (5.2.2)$$

Onde α_0 é o coeficiente de absorção linear, α_2 é a absorção saturável em função da intensidade incidente I e I_s é a intensidade de saturação.

A transmitância normalizada é ajustada de acordo com a distribuição:

$$T(x) = e^{\alpha_0 l} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{-(\alpha_0 l)^m}{m!} q_m(\rho) \right] \quad (5.2.3)$$

Onde, $\rho = \frac{I_0}{I_s(1+x^2)}$.

$$q_1(\rho) = \frac{2}{\rho} \left[(1+\rho)^{1/2} - 1 \right]$$

Termos q_m aplicados: $q_2(\rho) = \frac{1}{2(1+\rho)} + \frac{\ln(1+\rho)}{2\rho}$ (5.2.4)

$$q_3(\rho) = \frac{2}{5\rho} \left[1 - \frac{1}{(1+\rho)^{5/2}} \right]$$

Quando aplicada, (5.2.3) retorna o valor da razão I_0/I_s . Em seguida, é possível plotar $(I_0/I_s)^{-1}$ como função de I_0 , como está representada na figura 37B para amostra TZO:1.0%Nd e calcular então I_s . O mesmo processo foi aplicado para as TZO:0.5%Nd e TZO:2.0%Nd, os resultados são na tabela 10. Nenhuma das amostras TZO:x%Nd mostrou absorção saturável reversa tornando a seção de choque de absorção de estado excitado (σ_{ESA}) não disponível (N/A) através de z-scan por fenda aberta.

Figura 38A mostra os dados de z-scan para a amostra TZO:1.0%Nd:1.0%Ag. É possível perceber que seu comportamento difere claramente de outras amostras e, portanto, este material necessita de uma análise com abordagem diferente. Em primeiro lugar, ela mostra absorção saturável reversa em menor intensidade incidente, e quando esta intensidade aumenta, é possível observar também a absorção saturável. Em contraste com a absorção saturável, quando as propriedades de absorção do material absorvedor saturável desaparecem com o aumento da intensidade devido ao esgotamento do estado fundamental, absorção saturável reversa pode resultar em grande absorção pelo absorvedor não linear em laser incidente de alta energia e baixa absorção em laser incidente de baixa energia. O desempenho de tais materiais não lineares pode ser limitado pela absorção linear que acompanha a baixa energia de entrada. [80,84]

Esses dois fenômenos devem ser considerados no cálculo da absorção não linear. Aqui são apresentadas apenas as expressões necessárias ao ajuste gráfico dos dados obtidos experimentalmente, visto que a teoria pode ser encontrada na seção 4.6. A variação do coeficiente de absorção com a intensidade incidente pode ser descrita por [80,84]:

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha(I)$$

$$\Delta\alpha(I) = -\frac{\sigma_{ESA}\lambda I_0 t_{pulse}}{2hc} + \frac{a_0}{1 + \frac{I}{I_s}} \quad (5.2.5)$$

Onde $\Delta\alpha(I)$ é a parte não linear do coeficiente de absorção total como função da intensidade de excitação (I), t_{pulse} é a largura de pulso, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda do feixe de excitação, σ_{ESA} é a seção de choque de absorção de estado excitado.

A expressão a seguir foi utilizada para descrever a transmitância normalizada (fig.39A):

$$T(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^n}{(1+x^2)^n (n+1)^{3/2}} \quad (5.2.6)$$

$$q_0 = l_{eff} \Delta\alpha(I_0)$$

Onde $l_{eff} = (1 - e^{-\alpha_0 l}) / \alpha_0$ é a espessura efetiva da amostra. Por questão de praticidade, foi tomado $n=1,2$ e 3 . O ajuste com a expressão (5.2.6) retorna o valor q_0 e então, esse valor é plotado como função de I_0 na figura 39B. Com auxílio da expressão (5.2.5), o ajuste retornou os valores para I_s e σ_{ESA} , disponíveis na tabela 10.

Absorvedores saturáveis são materiais ópticos com uma certa perda óptica reduzida em alta intensidade óptica. No meio com a absorção por íons dopantes, como as amostras TZO aqui consideradas, quando recebem uma forte intensidade óptica leva ao esvaziamento do estado fundamental destes íons. Suas principais aplicações são bloqueio de modo passivo e “Q-switching” de lasers. No entanto, absorvedores saturáveis também são úteis para fins de filtragem não linear externa a ressonadores laser, tais como limpeza de formas de pulso [101-105].

As três amostras TZO:Nd mostram ser absorvedores saturáveis com diferentes I_s para cada concentração. Elas demandam maiores estudos tais como limiar de danos e tempo de recuperação para melhor definir uma aplicação potencial para estes materiais.

Por outro lado, a amostra de TZO:1%Nd:1%Ag mostrou um comportamento semelhante e ainda completamente diferente, absorção saturável reversa e absorção saturável ao mesmo tempo. Olhando apenas os sinais de z-scan, percebe-se o comportamento semelhante ao de TZO:2.0%Nd. Enquanto ao observar outras

características espectroscópicas como absorção linear, é bastante semelhante à TZO:1.0%Nd. Portanto, gerando resultados inesperados que merecem mais investigação, tais como testes de emissão do laser.

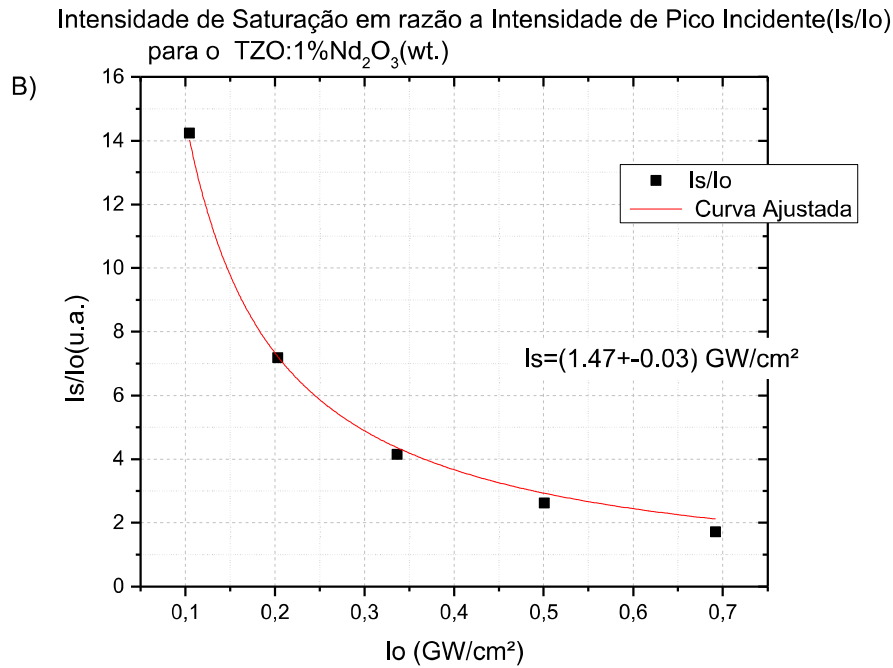
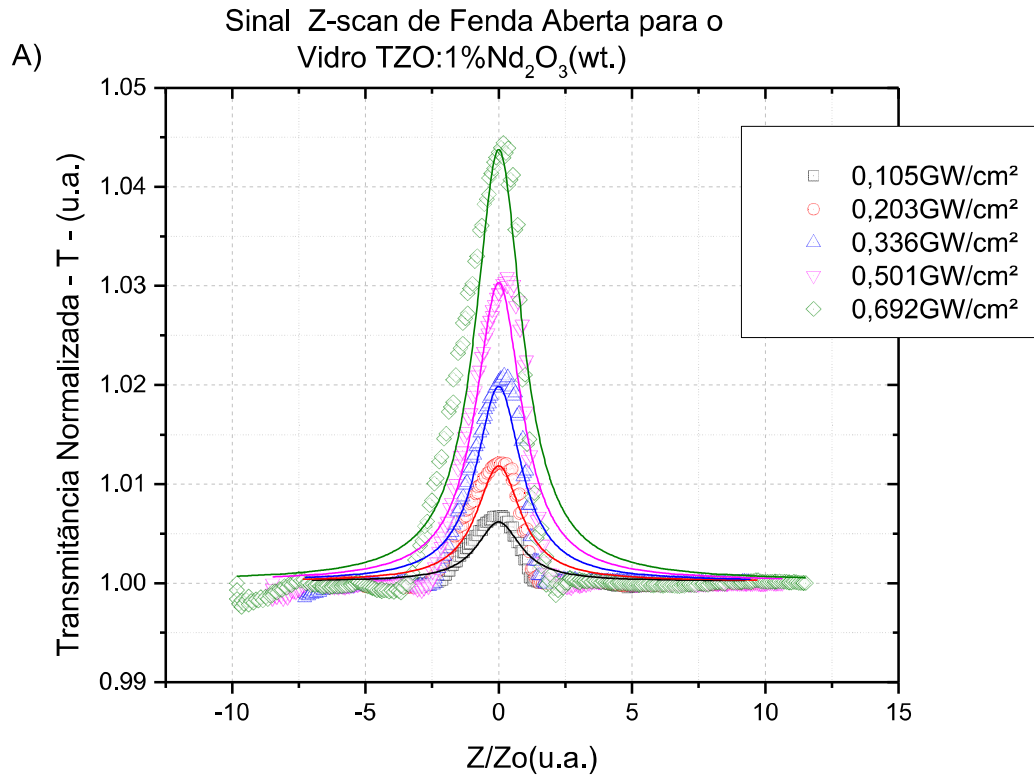


FIGURA 37 – A) SINAL Z-SCAN FENDA ABERTA PARA TZO:1%ND QUE MOSTRA COMPORTAMENTO DE ABSORÇÃO SATURAVEL. B) RAZÃO ENTRE A INTENSIDADE DE SATURAÇÃO E A INTENSIDADE INSIDENTE EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE INSIDENTE QUE PERMITE CALCULAR A INTENSIDADE DE SATURAÇÃO

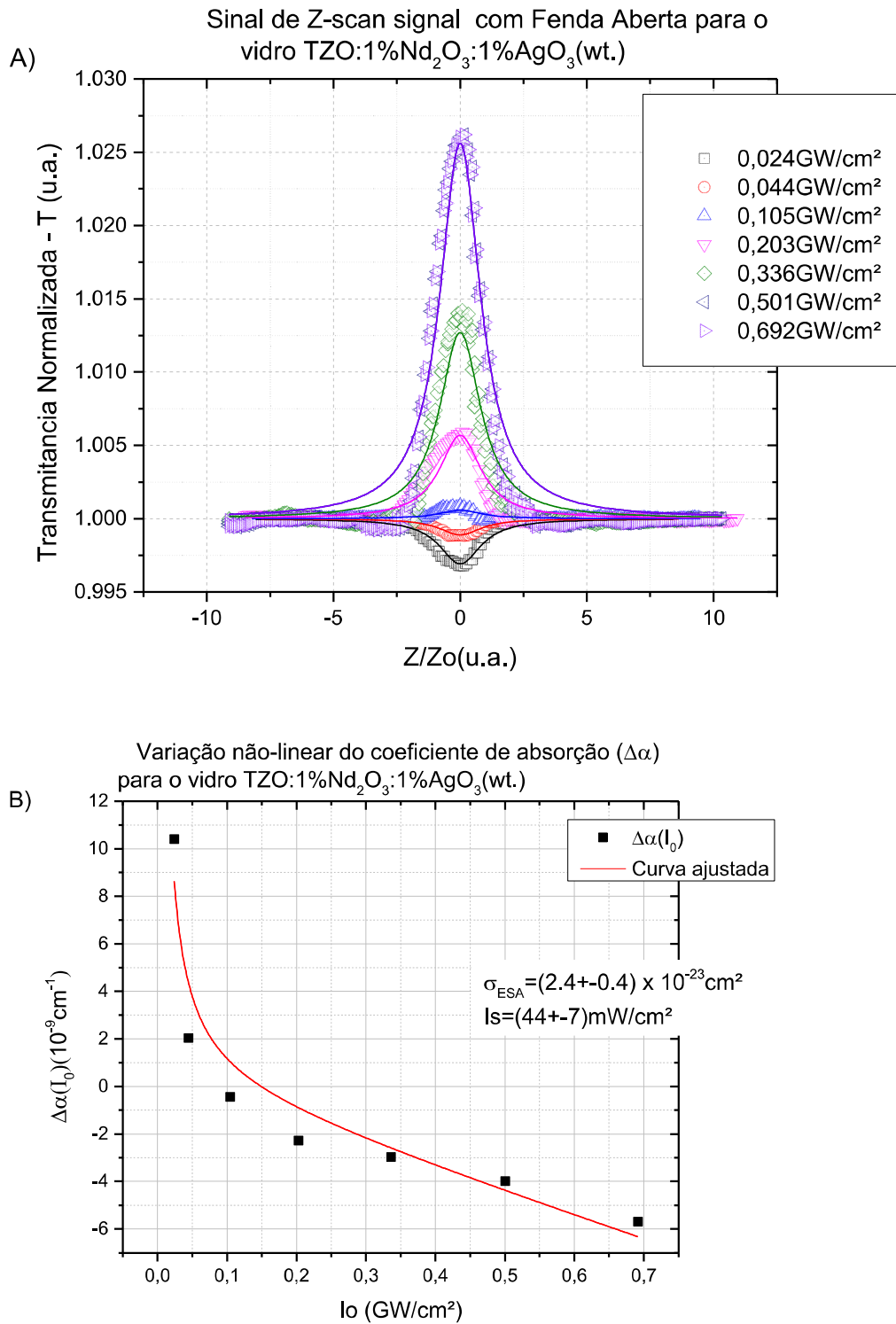


FIGURA 38 –A) SINAL Z-SCAN FENDA ABERTA PARA TZO:1%ND:1%AG QUE MOSTRA COMPORTAMENTO DE ABSORÇÃO SATURAVEL COM ABSORÇÃO SATURAVEL REVERSA. B) VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO EM FUNÇÃO EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE INCIDENTE QUE PERMITE CALCULAR A INTENSIDADE DE SATURAÇÃO E A SEÇÃO DE CHOQUE DE ABSORÇÃO DE ESTADO EXCITADO.

TABELA 10 – RESULTADOS DE ABSORÇÃO NÃO LINEAR PARA AS AMOSTRAS TZO.

Amostra	Intensidade de Saturação I_s (Gw/cm ²)	Comprimento de Onda (nm)	Seção de Choque de Absorção de Estado Excitado σ_{ESA} (10 ⁻²³ cm ²)
TZO:0.5%Nd	3.3±0.6	800	N/A
TZO:1%Nd	0.85±0.04	800	N/A
TZO:2%Nd	1.35±0.06	790	N/A
TZO:1%Nd:1%Ag	(4.4±0.7)×10 ⁻¹¹	800	2.4±0.4

5.3 EMISSÃO LASER EM MODO CONTÍNUO

Os testes de emissão em modo contínuo das amostras foram realizadas na Universidade de Caen (França) durante período de estágio sanduiche. Isto se limita às amostras TZO:Nd. Já a amostra TZO:Nd:Ag foi fabricada somente após o fim do estágio e, por isso, não pôde ser testada. Entre as amostras examinadas, apenas TZO:0.5%Nd e TZO:1%Nd apresentaram emissão laser.

Com base no dados espectroscópicos e dados de luminescência da seção 5.1, o espectro de emissão relatado na figura 33 pode ser ainda mais explorado para estimativa da seção de choque de emissão estimulada da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ atingindo cerca 1062.5 nm utilizando a expressão usual [107]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi cn^2 \Delta\lambda} A({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}) \quad (5.3.1)$$

Onde $\Delta\lambda$ representa a largura da linha de emissão em à meia altura, n é o índice de refração do material. Os resultados dessa expressão estão na tabela 13.

A figura 39 (direita) mostra as rampas de eficiência laser com a potência de saída versus a potência absorvida bomba obtidas após o bombeamento da amostra em 806 nm. Potências de bombeio limiar de 17, 8 e 85 mW (ou 17, 24 e 100 mW, como extrapolados com linhas retas relatadas na figura 39) e eficiências de inclinação de 14,5%, 21% e 16% foram obtidas para as transmissões de saída do acoplador de 0,8%, 2,7% e 8%, respectivamente.

Embora todas as outras três amostras TZO:Nd tenham sido testadas para a emissão do laser, sucesso foi obtido apenas com a amostra de TZO:0.5%Nd. A figura 40 (esquerda) mostra rampa de eficiência para essa amostra. Potências de bombeio limiar de 53mW e 70mW (ou 53mW e 83mW, como extrapolados com linhas retas relatadas na figura 39) e eficiências de inclinação de 6,6% e 8,2% foram obtidas para as transmissões de saída do acoplador de 0,8% e 4%, respectivamente.

Estas curvas podem ser utilizadas para estimar as perdas de ida e volta ópticas intrínsecas (L) dentro da cavidade do laser, assim ter uma ideia da qualidade da amostra do laser óptica. Para esse efeito, pode ser utilizada a expressão de Findlay – Clay, já detalhada na seção 4.8.

Sem entrar em detalhes sobre os valores de todos os parâmetros da formulação de Findlay-Clay, quando se fizer uso das potências limiares de bombeio extrapoladas com as linhas retas da figura 39, leva a perdas de ida e volta óptico $L \approx 0,3\%$ para a amostra TZO:1%Nd e 7,2% para TZO:0,5%Nd. Isso mostra um bom resultado para a primeira e um resultado tolerável para a outra. Finalmente, as tabelas 12 e 13 mostram uma comparação entre estes resultados do laser e os obtidos no passado para vidros telurito diferentes. Isso mostra que o vidro $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ dopado com Nd dá origem a uma melhoria significativa da eficiência laser.

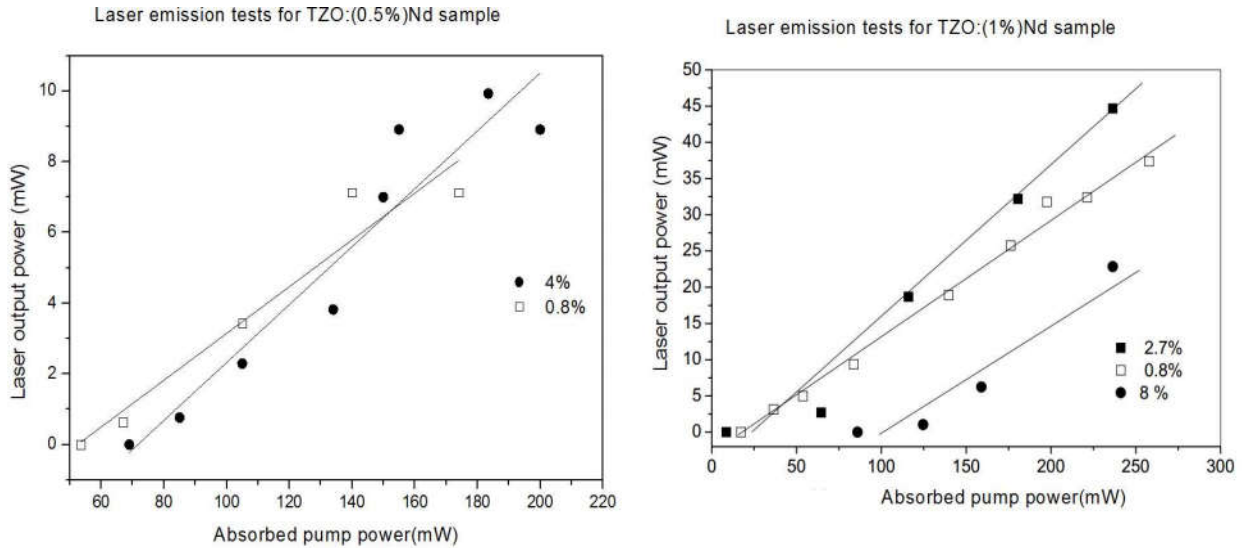


FIGURA 39 – (DIREITA) RAMPAS DE EFICIÊNCIA LASER COM A POTÊNCIA DE SAÍDA VERSUS A POTÊNCIA ABSORVIDA BOMBA OBTIDAS APÓS O BOMBEAMENTO DA AMOSTRA TZO:1%ND EM 806 NM. POTÊNCIAS DE BOMBEIO LIMIAR DE 17, 8 E 85 MW E EFICIÊNCIAS DE INCLINAÇÃO DE 14,5%, 21% E 16% FORAM OBTIDAS PARA AS TRANSMISSÕES DE SAÍDA DO ACOPLADOR DE 0,8%, 2,7% E 8%, RESPECTIVAMENTE. (ESQUERDA) RAMPAS DE EFICIÊNCIA PARA A TZO:0,5%ND. POTÊNCIAS DE BOMBEIO LIMIAR DE 53MW E 70MW E EFICIÊNCIAS DE INCLINAÇÃO DE 6,6% E 8,2% FORAM OBTIDAS PARA AS TRANSMISSÕES DE SAÍDA DO ACOPLADOR DE 0,8% E 4%, RESPECTIVAMENTE.

TABELA 11 – RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA RAMPA DE EFICIENCIA PARA A AMOSTRA TZO:1%ND.

Vidro TZO:1%Nd		
Transmissão do acoplador de saída (%)	Limiar de Bombeio (mW)	Eficiência (%)
0,8	17	16± 1
2,7	8	21± 1
8	85	14,5±1,5

TABELA 12 – RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA RAMPA DE EFICIENCIA PARA A AMOSTRA TZO:0,5%ND.

Vidro TZO:0,5%Nd		
Transmissão do acoplador de saída (%)	Limiar de Bombeio (mW)	Eficiência (%)
0,8	50	6,7±0,9
4	73	8±1

TABELA 13 - PARAMETROS DE CAVIDADE LASER DOS VIDROS TZO: ND³⁺.

Parâmetro	Vidros TZO:x%Nd			
	1 [62]	0,5	2	3
Nd (% wt.)	1 [62]	0,5	2	3
λ_{laser} (nm)	1062	1062	N/A	N/A
λ_{pump} (nm)	806	806	806	806
η_{slope} (%)	21	8	N/A	N/A
P_{th} (mW)	8	73	N/A	N/A
T(%)	2,7	4	N/A	N/A
$\tau_f; \tau_R$ (μ s)	210;217	158;198	124;182	90;162
$\Delta\lambda$ (nm)	29	24	24	24
σ_{em} (10^{-20} cm ²)	3,1	4,2	4,6	5,1
$\eta_{Quantum}$ (%)	95	80	68	56

TABELA 14 - PARAMETROS DE CAVIDADE LASER PARA OUTROS VIDROS TELURITO: ND³⁺.

Parâmetro	Vidros Laser Telurito			
	Lei et al. [109]	Kalaycioglu et al. [108]	Miguel et al. [107]	Michel et al. [99]
Composição do vidro	86,6%TeO ₂ - 8,4%BaO- 4,0%NaO- 1%ZnO (wt)	0,8%TeO ₂ - 0,2%WO ₃ (mol)	74,6%TeO ₂ - 8,8%ZnO- 16,6%ZnF ₂ (mol)	95,5%TeO ₂ - 4,5%Li ₂ O (wt)
λ_{laser} (nm)	1066	1065	1059	1065
λ_{pump} (nm)	804,3	805	802	514,5
η_{slope}	14,7%	12%	—	14%
P_{th}	4,2 mJ	11 μ J	27mJ	20 mW
T	4%	3,3%	HR	1%
%Nd	1%Nd ₂ O ₃	0,5%Nd ₂ O ₃	1%NdF ₃	5%Nd ₂ O ₃
τ_f, τ_R (μ s)	170, -	142,149	128, 145	56,199
$\Delta\lambda$ (nm)	15	29	22	5,4
σ_{em} (10^{-20} cm ²)	3,9	3,2	4,9	4,7

5 CONCLUSÃO

6 CONCLUSÃO

Foi demonstrada verdadeira ação laser em modo contínuo em vidro misto telurito $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ dopado com Nd^{3+} em 1062 nm, com um baixo limiar laser de 8 mW e uma eficiência de 21% para um espelho acoplador de saída com transmissão de 2,7%. Esse resultado laser ainda permanece modesto (provavelmente porque a amostra tem faces sem revestimento antirreflexo e modos de cavidade não otimizados), mas é mais significativo do que os resultados relatados no passado com outros vidros de telurito dopados com Nd. A eficiência obtida é ultrapassada somente por uma fibra de vidro telurito dopado com Nd de 60 cm ($76.9\%\text{TeO}_2\text{-}6.0\%\text{Na}_2\text{O}$ $15.5\%\text{ZnO}\text{-}1.5\%\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0.1\%\text{Nd}_2\text{O}_3$) para a qual foi relatado uma eficiência laser de 46% para um limiar laser de 27 mW [110]. Estes resultados provam que a qualidade óptica alcançada (atestada por baixas perdas internas) é boa em comparação com os sistemas de telurito previamente estudados. Isto é também devido a um tempo de vida bastante longo de cerca de 210 μs , uma eficiência quântica de emissão quase igual a 1 e uma seção de choque de emissão estimulada razoavelmente grande $3.1 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ para uma largura de banda de emissão bastante ampla de 29 nm.

Outra amostra a ter sucesso nos testes de emissão laser em 1062nm, foi a amostra TZO:0,5%Nd. Foi encontrada uma potência limiar de bombeio aceitável de 73mW e uma eficiência de 8,2% para um espelho de saída de transmissão de 4%. Tal resultado laser permanece modesto, especialmente se comparado com o resultado obtido com a amostra TZO:1%Nd. Assim, estes resultados complementam aqueles obtidos para amostra de concentração 1%Nd, como confirma que a melhor concentração para baixa potência limiar de bombeio é de 1%(wt) de Nd_2O_3 . Ele também mostra que a operação a laser é possível com 0.5%(wt) por causa da qualidade razoável alcançada, atestada por baixas perdas internas, juntamente com um tempo de vida bastante longo de emissão de cerca de 158 μs , uma eficiência quântica de emissão de 0,8 e uma alta seção de choque de emissão estimulada de $4,2 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, para uma largura de banda ampla emissão de 24 nm.

Tais características, juntamente com suas propriedades de ópticas não-lineares inerentes, sugerem que o vidro de laser telurito presente abre caminho para desenvolvimento tanto sob a forma bulk e dispositivos fotônicos em guia de onda para vários tipos de aplicáveis. Além disso, as amostras de vidro misto de telurito dopado

com Nd e codopado com nanopartículas de prata apresentam características ópticas não-lineares que foram estudadas com o auxílio do procedimento de z-scan ultrarrápido. Eles revelaram altas não linearidades fazendo destas amostras promissores candidatos para aplicações tais como meio de laser Q-switching. E ainda, a forma de fibra e guias de onda, dispositivos fotônicos para vários tipos de aplicações, incluindo a geração de pulsos de laser ultracurtos modo-travados.

Os resultados obtidos foram encorajadores. Fato que mostra que o $\text{TeO}_2\text{-ZnO:Nd}$ merece maiores investigações e mesmo melhorias como cobertura antirreflexiva. Os artigos produzidos nesta pesquisa são apresentados no anexo D, sendo o primeiro já publicado no periódico Journal of Optical Society of America B, o segundo submetido ao periódico Optical Materials e em fase de revisão final e o terceiro ainda aguardando para ser submetido.

Além disso, está planejada para o futuro próximo a implantação de uma cavidade ressonante no Laboratório de Espectroscopia de Materiais. Isto porque este tipo de montagem é raro, ou mesmo ausente, no Brasil. Fato que torna mais complicado o teste da eficiência de novas matrizes laser de estado sólido. A montagem já foi iniciada de modo que no anexo E se encontra a foto. Inicialmente será dedicada a emissão em 1064nm.

REFERÊNCIAS

- [1] Koechner W., Bass M. Solid-State Lasers, A Graduate Text. Springer-Verlag New York, Inc. (2003)
- [2] Bromberg, J.L. The Laser in America, 1950-1979. Laser History Project/MIT Press, (1991).
- [3] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/92/Charles_Townes_and_first_maser.jpg acessado em 11 de novembro de 2015.
- [4] <http://www.laserfest.org/lasers/how/ruby.cfm> acessado em 11 de novembro de 2015.
- [5] McClung F. J. e Hellwarth R. W. "Giant optical pulsations from ruby", J. Appl. Phys. 33 (3), 828 (1962).
- [6] Lawrence Livermore National Laboratory - <https://www.llnl.gov/archives/1980s#15> acessado em 12 de novembro de 2015.
- [7] Optical Parametric Oscillator - http://www.ru.nl/tracegasfacility/trace_gas_research/laser-sources/optical-parametric/ acessado em 12 de novembro de 2015.
- [8] Geusic, J. E.; Marcos, H. M.; Van Uitert, L. G. "Laser oscillations in nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets". Applied Physics Letters 4 (10): 182, (1964).
- [9] Nd:YAG laser - <https://www.youtube.com/watch?v=XI18ls5Lp9I> – acessado em 12 de novembro de 2015.
- [10] Laser History - <http://www.national-laser.com/laser-history.htm> - acessado em 13 de novembro de 2015.
- [11] Laser Systems for Confocal Microscopy - <http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/confocal/confocallaserintro.html> - acessado em 13 de novembro de 2015.
- [12] Ti-sapphire laser - https://en.wikipedia.org/wiki/Ti-sapphire_laser - acessado em 13 de novembro de 2015.
- [13] Diode Lasers - <http://olympusmicro.com/primer/java/lasers/diodelasers/index.html> - acessado em 14 de novembro de 2015.
- [14] Trägered, F. Handbook of Lasers and Optics, p. 636–648. Ed. Springer (2007).

- [15] Doualan, J. L. et al. "Improvement of infrared laser properties of Nd:CaF₂ crystals via codoping with Y³⁺ and Lu³⁺ buffer ions" *J. Opt. Soc. Am. B* 30, 3018–3021 (2013).
- [16] J. C. Michel, J.C. et al. "Propriétés spectroscopiques et effet laser d'un verre tellurite et d'un verre phosphate dopés en néodyme," *Rev. Phys. Appl.* 13, 859–866 (1978).
- [17] Miguel, A. et al. "Spectral study of the stimulated emission of Nd³⁺ in fluorotellurite bulk glass," *Opt. Express* 21, 9298–9307 (2013).
- [18] Kalaycioglu, H. et al. "Lasing at 1065 nm in bulk Nd³⁺-doped telluride–tungstate glass," *Opt. Commun.* 281, 6056–6060 (2008).
- [19] Iparraguirre, I. et al. "Laser action and upconversion of Nd³⁺ in tellurite bulk glass," *J. Non-Cryst. Solids* 353, 990–992 (2007).
- [20] Lei, N. et al. "Ti-sapphire laser pumped Nd–tellurite glass laser," *Opt. Commun.* 127, 263–265 (1996).
- [21] Ryba-Romanowski, W. et al. "Influence of temperature and acceptor concentration on energy transfer from Nd³⁺ to Yb³⁺ and from Yb³⁺ to Er³⁺ in tellurite glass," *J. Non-Cryst. Solids* 105, 295–302 (1988).
- [22] Wang, J.S. et al. "1.3 μm emission of neodymium and praseodymium in tellurite-based glasses," *J. Non-Cryst. Solids* 178, 109–113 (1994).
- [23] El-Mallawany, R. A. H. *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data* (CRC Press, 2001).
- [24] Petrin, R.R. et al. "Spectroscopy and laser operation of Nd:ZBAN glass," *IEEE J. Quantum Electron.* 27, 1031–1038 (1991).
- [25] Azkargorta, J. et al. "Spectroscopic and laser properties of Nd³⁺ in BIGaZLuTMn fluoride glass," *IEEE J. Quantum Electron.* 30, 1862–1867 (1994).
- [26] Azkargorta, J. et al. "On the origin of bichromatic laser emission in Nd³⁺-doped fluoride glasses," *Opt. Express* 16, 11894–11906 (2008).
- [27] Schweizer, T. et al. "Rare-earth doped chalcogenide glass laser," *Electron.Lett.* 32, 666–667 (1996).
- [28] Sousa, D. F. de, et al. "Laser emission at 1077 nm in Nd³⁺-doped calcium aluminosilicate glass," *Appl. Phys. B* 77, 59–63 (2003).
- [29] Fernandez, J. et al. "Laser action and upconversion of Nd³⁺ in lead–niobium–germanate bulk glass," *Opt. Mater.* 25, 185–191 (2004).

- [30] Wang, J.S. et al. "Tellurite glass: a new candidate for fiber devices," *Opt. Mater.* 3, 187–203 (1994).
- [31] Jha, A. et al. "Structural origin of spectral broadening of 1.5- μm emission in Er^{3+} doped tellurite glasses," *Phys. Rev. B* 62, 6215–6227 (2000).
- [32] Weber, M.J. "Science and technology of laser glass," *J. NonCryst. Solids* 123, 208–222 (1990).
- [33] Kassab, L. R. P. et al. "Frequency upconversion properties of Ag: $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ nanocomposites codoped with Yb^{3+} and Tm^{3+} ions," *Appl. Phys. B* 104, 1029–1034 (2011).
- [34] de Assumpção, T.A.A. et al. "Frequency upconversion properties of Tm^{3+} doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ glasses containing silver nanoparticles," *J. Alloys Compd.* 536, S504–S506 (2012).
- [35] Kassab, L. R. P. et al. "Thermo-optical parameters of tellurite glasses doped with Yb^{3+} ," *J. Phys. D Appl. Phys.* 40, 4073–4077 (2007).
- [36] Silva, A. P. et al. "Temperature coefficient of optical path of tellurite glasses doped with gold nanoparticles," *Opt. Mater.* 34, 239–243 (2011).
- [37] Del Cacho, V.D. et al. "Fabrication and characterization of $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ rib waveguides," *ECS Transactions* 31, 225–229 (2010).
- [38] Callister, W.D. Jr. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. 5^aed. John Wiley & Sons, Inc.(2001).
- [39] Padilha, F. A. *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*. 1^aed, Ed.Hemus.(2000).
- [40] Paschotta, R. *Handbook of solid-state lasers: Materials, systems and applications*, ed. Woodhead Publishing (2013)
- [41] "Rare earth doped gain media" - https://www.rp-photonics.com/rare_earth_doped_gain_media.html - acessado em 25 de novembro de 2015.
- [42] Kenyon, A.J. "Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics", *Prog. Quantum Electron.* 26, 225 (2002).
- [43] Digonnet, M. J. F. *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, 2^a ed. Ed. CRC Press, Boca Raton, FL (2001).
- [44] Sorokin, E. et al. "Ultrabroadband infrared solid-state lasers", *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 11 (3), 690 (2005).

- [45] Mirov, S.B. et al. "Recent progress in transition-metal-doped II–VI mid-IR lasers", *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 13 (3), 810 (2007).
- [46] Judd, B.R. "Optical absorption intensities of rare earth ions". *Phys. Rev.* 127 (3), 750 (1962).
- [47] Ofelt, G.S. "Intensities of crystal spectra of rare earth ions". *J. Chem. Phys.* 37 (3), 511 (1962).
- [48] Hönninger, C. et al. "Q-switching stability limits of cw passive mode locking". *J. Opt. Soc. Am. B* 16 (1), 46 (1999).
- J. L. Blows et al., "Heat generation in Nd:YVO₄ with and without laser action", *IEEE Photon. Technol. Lett.* 10 (12), 1727 (1998)
- [49] Hodgson, N. et al. "High power TEM₀₀ mode operation of diode-pumped solid-state lasers". *Proc. SPIE* 3611, 119 (1999)
- [50] Wyss, E. et al. "Thermo-optical compensation methods for high-power lasers". *IEEE J. Quantum Electron.* 38 (12), 1620 (2002)
- [51] Ulrich, R. et al. "Bending-induced birefringence in single-mode fibers". *Opt. Lett.* 5 (6), 273 (1980).
- [52] Garth, S.J. "Birefringence in bent single-mode fibers". *J. Lightwave Technol.* 6, 445 (1988).
- [53] Pradyot Patnaik, P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill. (2002)
- [54] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. Oxford: Pergamon Press. p. 911. (1984).
- [55] Eagleson, M. *Concise Encyclopedia Chemistry*. Berlin: Walter de Gruyter. p. 1081. (1994).
- [56] Stegeman, R. et al. "Tellurite glasses with peak absolute Raman gain coefficients up to 30 times that of fused silica". *Optics Letters* 28 (13): 1126–8. (2003).
- [57] Kaur, A. *Structure-Property Correlations in Tellurite Glasses Containing Heavy Metal Oxides*. Tese de Doutorado. Department of Physics, Guru Nanak Dev University. India. (2013)
- [58] Chagraoui, A. et al. "New investigation within ZnO–TeO₂–Bi₂O₃ system in air". *Scr. Mater.* 56, p.93–96.(2007)
- [59] Sidek, H. A. A. et al. "Synthesis and optical properties of ZnO–TeO₂ glass system". *American Journal of Applied Sciences* 6 (8): 1489-94. (2009).

- [60] Gschneidner, K. A.; Eyring, L. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam. North Holland.(1978).
- [61] Norman, M.J.; Andrew, J.E.; Bett, T.H.; Clifford, R.K.; et al. "Multipass Reconfiguration of the HELEN Nd:Glass Laser at the Atomic Weapons Establishment". Applied Optics 41 (18): 3497–505.(2002)
- [62] Bell, M.J.V. et al. "Laser emission of a Nd-doped mixed tellurite and zinc oxide glass". J. Opt. Soc. Am. B,31(7), Jul. (2014).
- [63] Kassab, L.R.P. et al. "Energy transfer and frequency upconversion in Yb³⁺-Er³⁺-doped PbO-GeO₂ glass containing silver nanoparticles". Appl.Phys.B Fev.(2009).
- [64] Fowles, G. R. Introduction to Modern Optics. Dover Publications (1989).
- [65] Carmo, A.P. Propriedades ópticas de vidros teluritos dopados com íons terras-raras e nanopartículas de ouro. Dissertação de mestrado em física, Dep.Fis., UFJF (2007).
- [66] Demtröder, W. Laser Spectroscopy. Springer (1996).
- [67] Perkin Elmer Lambda 9 Spectrometer – Disponível em <http://www.perkinelmer.com/Catalog/Category/ID/Lambda%209%20Spectrometer> – acessado em 20 de dezembro de 2015.
- [68] Shimadzu UV-VIS Spectrophotometers - Disponível em - <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/spectroscopy/uv-24502550.pdf> - acessado em 21 de dezembro de 2015.
- [69] Katkova, M.A. et al. "Near-infrared electroluminescent lanthanide [Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), and Yb(III)] N,O-chelated complexes for organic light-emitting devices". J. Mater. Chem., 21, 16611-16620,(2011).
- [70] Walsh, B.M. "Judd-Ofelt Theory: Principles and practices". B. Di Bartolo and O. Forte (eds.), Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing, 403–433. Springer. (2006)
- [71] Judd B.R., (1962) Phys. Rev., 127, p.750.
- [72] Offelt G.S., (1962) J.Phys.Chem., 37, p.511.
- [73] Riseberg L.A., Weber M.J., "Progress in Optics: North-holland publishing compagny Amsterdam-New York-oxford", (1976), 14, p.91.
- [74] Kaminskii, A. A. Laser Crystals:Their Physics and Properties. Springer (1990).
- [75] Sakurai, J.J. Advanced Quantum Mechanics. Ed. Addison-Wesley. (1967)

- [76] Carmo, A.P. Influência de nano partículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados com terras-raras para aplicações fotônicas. Tese de doutorado, UFJF, 2011.
- [77] Kingston, R. H., "Parametric amplification and oscillation at optical frequencies", Proc. IRE 50, 472 (1962).
- [78] Giordmaine, J. A. e Miller, R. C., "Tunable coherent parametric oscillation in LiNbO₃ at optical frequencies", Phys. Rev. Lett. 14 (24), 973 (1965).
- [79] "Optical Parametric Oscillators". Disponível em http://www.rp-photonics.com/optical_parametric_oscillators.html . Acessado em 2 de janeiro de 2016.
- [80] Lima, S.M. Espectroscopia de Lente Térmica e de Lente de População em Sólidos Dopados com Íons Terras-raras. Tese de Doutorado, IFSC, São Carlos. (2003).
- [81] Chaves, A.S. Novos resultados teóricos e experimentais para a técnica Z-scan. Dissertação de mestrado, IFSC, São Carlos.(2010).
- [82] Steinmeyer, G. et al. Frontiers in Ultrashort Pulse Generation: Pushing the Limits in Linear and Nonlinear Optics . Disponível em - <http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/286/5444/1507> - Acessado em 3 de janeiro de 2016.
- [83] Sheik-Bahae, M., et al. "Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam". IEEE J. Quantum Electron. 26 760 (1990).
- [84] Sheik-Bahae, M., et al. "Z-Scan Measurements of Optical Nonlinearities". Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials, M. G. Kuzyk and C. W. Dirk, Eds., p.655-692, Marcel Dekker, Inc., 1998.
- [85] Gu, B. et al. "Theory of Gaussian beam Z-scan with simultaneous third- and fifth-order nonlinear refraction based on a Gaussian decomposition method". J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 22, No. 12. 2005)
- [86] Wang, H.T. et al. "Characterization of saturable absorbers using an open-aperture Gaussian-beam Z scan". Phys.Rev.A.73.065803 (2006).
- [87] Adomian, G. "A review of the decomposition method in applied mathematics". J. Math. Anal. Appl. 135, 501–544 (1988).
- [88] Mai Tai. Disponível em - <http://www.spectra-physics.com/documents/datasheets/Mai%20Tai%20Data%20Sheet.pdf> – Acessado em 10 de janeiro de 2016.

- [89] Polarizadores de Calcita Glan-Laser. Disponível em https://www.thorlabs.de/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=815 – Acessado em 10 de janeiro de 2016.
- [90] Lei de Malus. Disponível em - <http://www.infoescola.com/fisica/lei-de-malus/> – Acessado em 10 de janeiro de 2016.
- [91] Svelto, O. Principles of Lasers, 4th ed., Springer.(1998)
- [92] White, J.O. “Parameters for quantitative comparison of two-, three-, and four-level laser media, operating wavelengths, and temperatures”, IEEE J. Quantum Electron. 45 (10), 1213 (2009).
- [93] Krennrich, D. et al. “A comprehensive study of Nd:YAG, Nd:YAlO₃, Nd:YVO₄ and Nd:YGdVO₄ lasers operating at wavelengths of 0.9 and 1.3 μm . Part 1: cw-operation”, Appl. Phys. B 92, 165 (2008)
- [94] Ross, M. “YAG laser operation by semiconductor laser pumping”, Proc. IEEE 56, 196 (1968).
- [95] Four-level and Three-level Gain Media. Disponível em - https://www.rp-photonics.com/four_level_and_three_level_gain_media.html - Acessado em 11 de janeiro de 2016.
- [96] Neodymium-doped Gain Media. Disponível em - https://www.rp-photonics.com/neodymium_doped_gain_media.html - Acessado em 11 de janeiro de 2016.
- [97] D. Findlay and R.A. Clay, “The measurement of internal losses in 4-levels lasers” Phys. Lett. 20, 277-278 (1966).
- [98] R. Moncorgé, “Current topics in rare-earth lasers” in “Spectroscopic properties of rare-earths in optical materials” eds G. Liu & B. Jacquier, Springer series in Materials Science (2005) Chap. 6, pp 320-378.
- [99] J. C. Michel, D. Morin, and F. Auzel, “Propriétés spectroscopiques et effet laser d’un verre tellurite et d’un verre phosphate dopés en néodyme,” Rev. Phys. Appl. 13, 859–866 (1978).
- [100] D. N. Christodoulides, I. C. Khoo, G. J. Salamo, G. I. Stegeman, E.W. Van Stryland. “Nonlinear refraction and absorption: mechanisms and magnitudes”. Advances in Optics and Photonics 2, 60–200 (2010).
- [101] D. C. Brown. “High-Peak-Power Nd: Glass Laser Systems”. Springer, April 17, 2013 - 278 ps.pp 52.

- [102] U. Keller et al., "Semiconductor saturable absorber mirrors (SESAMs) for femtosecond to nanosecond pulse generation in solid-state lasers", *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2, 435 (1996)
- [103] Z. Burshtein et al., "Excited-state absorption studies of Cr⁴⁺ ions in several garnet host crystals", *IEEE J. Quantum Electron.* 34 (2), 292 (1998)
- [104] F. Shohda et al., "147 fs, 51 MHz soliton fiber laser at 1.56 μm with a fiber-connector-type SWNT/P3HT saturable absorber", *Opt. Express* 16 (25), 20943 (2008)
- [105] D. D. Hudson et al., "Nonlinear femtosecond pulse reshaping in waveguide arrays", *Opt. Lett.* 33 (13), 1440 (2008)
- [106] T. Tsai et al., "Passively Q-switched erbium all-fiber lasers by use of thulium-doped saturable-absorber fibers", *Opt. Express* 18 (10), 10049 (2010)
- [107] W. K. Krupke, "Induced emission cross-sections in neodymium laser glasses," *IEEE J. Quantum Electron.* 10, 450–457 (1974).
- [108] A. Miguel, J. Azkargorta, R. Morea, I. Iparraguirre, J. Gonzalo, J. Fermamdez, and R. Balda, "Spectral study of the stimulated emission of Nd³⁺ in fluorotellurite bulk glass," *Opt. Express* 21, 9298–9307 (2013).
- [108] H. Kalaycioglu, H. Cankaya, G. Ozen, L. Ovecoglu, and A. Sennaroglu, "Lasing at 1065 nm in bulk Nd³⁺-doped telluride–tungstate glass," *Opt. Commun.* 281, 6056–6060 (2008).
- [109] N. Lei, B. Xu, and Z. H. Jiang, "Ti–sapphire laser pumped Nd–tellurite glass laser," *Opt. Commun.* 127, 263–265 (1996).
- [110] J. S. Wang, D. P. Machewi, F. Wu, E. Snitzer, and E. M. Vogel, "Neodymium-doped tellurite single-mode fiber laser," *Opt. Lett.* 19, 1448–1449 (1994).
- [111] Kalashnikov, V. L. et al. "Nonlinear dynamics of ultrashort pulses in solidstate lasers mode locked by self-focusing", *Quantum Electronics* 28, 340-343 (1998).
- [112] Samuel, P. et al. "Nonlinear Refractive Index Measurement On Pure And Nd Doped YAG Ceramic By Dual Arm Z-Scan Technique". *AIP Conference Proceedings* 1665, 060010 (2015).

ANEXO A

SIMULAÇÃO EM MATHCAD
DA TEORIA DE JUDD-OFELT PARA O ÍON Nd^{3+}

ANEXO A

Cálculo das seções efetivas de absorção do estado fundamental $^4I_{9/2}$ do íon Nd^{3+} dentro de 1%Nd:TeO₂-ZnO à partir da análise de Judd-Ofelt.

(elementos de matriz do livro de Kaminskii [71])

$$N(\text{Nd}) := 2 \cdot 10^{20} \frac{\text{ions}}{\text{cm}^3}$$

1.1) Quadrados dos elementos de matriz reduzidos $(U_{j,j}^{(0)})^2$ e $((L+2S)_{j,j})^2$:

[SL]J	[SL]J'	$(U_{j,j}^{(2)})^2$	$(U_{j,j}^{(4)})^2$	$(U_{j,j}^{(6)})^2$	$((L+2S)_{j,j})^2$
$^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2}$	$U_{2,0} := 0.0000$	$U_{4,0} := 0.2293$	$U_{6,0} := 0.0548$	$M_{1,0} := 0$
$^4I_{9/2}$	$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	$U_{2,0} := 0.0102$	$U_{4,0} := 0.2451$	$U_{6,0} := 0.5127$	$M_{2,0} := 0$
$^4I_{9/2}$	$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	$U_{2,0} := 0.0010$	$U_{4,0} := 0.0450$	$U_{6,0} := 0.6598$	$M_{3,0} := 0$
$^4I_{9/2}$	$^4F_{9/2}$	$U_{2,0} := 0.0009$	$U_{4,0} := 0.0092$	$U_{6,0} := 0.0417$	$M_{4,0} := 0$
$^4I_{9/2}$	$^2G_{7/2} + ^2G_{5/2}$	$U_{2,0} := 0.9736$	$U_{4,0} := 0.5941$	$U_{6,0} := 0.0673$	$M_{5,0} := 0$
$^4I_{9/2}$	$^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$	$U_{2,0} := 0.0665$	$U_{4,0} := 0.2182$	$U_{6,0} := 0.1271$	$M_{6,0} := 0$

ANEXO A

$${}^4I_{9/2} \quad {}^2G_{3/2} + {}^2D_{3/2} + {}^2K_{15/2} \quad U_{27,0} := 0.0010 \quad U_{47,0} := 0.0389 \quad U_{67,0} := 0.0284 \quad M_{7,0} := 0$$

1.2) Seções de choque efetivas e comprimentos de onda médios medidos:

As seções de choque efetivas de absorção à partir do estado ${}^4I_{9/2}$ e comprimentos de onda médios medidos são:

[SL]J	[S'L]J'	J	JJ' (nm)	índice	σ_a medidas (10^{-20} cm ² .nm)
${}^4F_{3/2}$		$\text{joule}_0 := \frac{9}{2}$	$\lambda_{0,1} := 878.5$	$n_1 := 1.97$	$\sigma_{\text{mes0},1} := 14.3$
${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$		$\text{joule}_0 := \frac{9}{2}$	$\lambda_{0,2} := 806.5$	$n_2 := 1.97$	$\sigma_{\text{mes0},2} := 37.5$
${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$		$\text{joule}_0 := \frac{9}{2}$	$\lambda_{0,3} := 749$	$n_3 := 1.97$	$\sigma_{\text{mes0},3} := 30.1$
${}^4F_{9/2}$		$\text{joule}_0 := \frac{9}{2}$	$\lambda_{0,4} := 683$	$n_4 := 1.97$	$\sigma_{\text{mes0},4} := 2.7$
${}^2G_{7/2} + {}^4G_{5/2}$		$\text{joule}_0 := \frac{9}{2}$	$\lambda_{0,5} := 585$	$n_5 := 1.97$	$\sigma_{\text{mes0},5} := 58.8$

ANEXO A

$${}^4I_{9/2} = {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2} \quad \text{joule}_0 := \frac{9}{2} \quad \lambda_{0,6} := 527 \quad n_6 := 1.97 \quad \sigma_{mes0,6} := 17.9$$

$${}^4I_{9/2} = {}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^2K_{15/2} \quad \text{joule}_0 := \frac{9}{2} \quad \lambda_{0,7} := 474 \quad n_7 := 1.97 \quad \sigma_{mes0,7} := 7.3$$

1.3) Forças de transição dipolar magnética calculadas

As constantes utilizadas, unidades no S.I. :

$$\xi_{xx} := 2.997925 \cdot 10^8 \quad h_{xx} := 6.62620 \cdot 10^{-34} \quad \xi_{xx} := 1.60219 \cdot 10^{-19} \quad m_{xx} := 9.10956 \cdot 10^{-31} \quad \xi_{xx} := \frac{10^7}{4 \cdot \pi \cdot c^2}$$

A expressão de cálculo da força de transição dipolar magnética S_{ij}^{DM}

$$S_{dm}(i,j) := \left(\frac{h_{xx}}{4 \cdot \pi \cdot m \cdot c} \right)^2 \cdot 10^{24} \cdot M_{1,j}^2 \quad S_{ij}^{DM} \text{ em } 10^{-20} \text{ cm}^2$$

As forças de transição dipolar magnéticas:

$$[SL]J \quad [SL]J' \quad S_{ij}^{DM} (10^{-20} \text{ cm}^2)$$

$${}^4I_{9/2} \quad {}^4F_{3/2} \quad S_{dm}(1,0) = 0$$

ANEXO A

$${}^4I_{9/2} \quad {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \quad \text{Sdm}(2,0) = 0$$

$${}^4I_{9/2} \quad {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2} \quad \text{Sdm}(3,0) = 0$$

$${}^4I_{9/2} \quad {}^4F_{9/2} \quad \text{Sdm}(4,0) = 0$$

$${}^4I_{9/2} \quad {}^2G_{7/2} + {}^4G_{5/2} \quad \text{Sdm}(5,0) = 0$$

$${}^4I_{9/2} \quad {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2} \quad \text{Sdm}(6,0) = 0$$

$${}^4I_{9/2} \quad {}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^2K_{15/2} \quad \text{Sdm}(7,0) = 0$$

1.4) Forças de transição dipolar eletricas

A expressao da força de transição dipolar eletrica ($S_{j,i}^{DE}$)_{mes} :

$$\text{Sdmes}(j, i) := \frac{{}^9n_j}{\left[\left(\frac{n_j}{j} \right)^2 + 2 \right]^2} \cdot \left[\frac{3 \cdot \text{hr} \cdot c \cdot \varepsilon_0 \cdot (2 \cdot j \cdot \text{joule} \cdot e_0 + 1)}{2 \cdot \pi^2 \cdot e^2 \cdot \lambda_{i,j}} \cdot \sigma_{\text{mes}} \right] \cdot \sigma_{\text{mes}} \cdot i_{i,j} + n_j \cdot \text{Sdm}(j, i)$$

As forças de transição dipolar eletricas obtidas :

$$[SL]j \quad [SL]j' \quad (S_{j',i}^{DE})_{\text{mes}} \quad (10^{-20} \text{ cm}^2)$$

ANEXO A

${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{3/2}$	$S_{demes}(1,0) = 0.869$
${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	$S_{demes}(2,0) = 2.482$
${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	$S_{demes}(3,0) = 2.145$
${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{9/2}$	$S_{demes}(4,0) = 0.211$
${}^4I_{9/2}$	${}^2G_{7/2} + {}^4G_{5/2}$	$S_{demes}(5,0) = 5.366$
${}^4I_{9/2}$	${}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$	$S_{demes}(6,0) = 1.813$
${}^4I_{9/2}$	${}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^2K_{15/2}$	$S_{demes}(7,0) = 0.822$

1.5) Cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt

O cálculo dos parâmetros Ω_i é feito através de um ajuste pelo método dos mínimos quadrados das forças de transição dipolar elétricas :

$$\Omega_2 := 0.5 \quad \Omega_4 := 2.00 \quad \Omega_6 := 7.00$$

$$\text{Given} \quad U_{2,0} \cdot \Omega_2 + U_{4,0} \cdot \Omega_4 + U_{6,0} \cdot \Omega_6 = S_{demes}(1,0)$$

$$U_{2,0} \cdot \Omega_2 + U_{4,2,0} \cdot \Omega_4 + U_{6,2,0} \cdot \Omega_6 = S_{demes}(2,0)$$

ANEXO A

$$\begin{aligned}
 U_{2,0} \cdot \Omega_2 + U_{4,3,0} \cdot \Omega_4 + U_{6,3,0} \cdot \Omega_6 &= \text{Sdemes}(3,0) \\
 U_{2,4,0} \cdot \Omega_2 + U_{4,4,0} \cdot \Omega_4 + U_{6,4,0} \cdot \Omega_6 &= \text{Sdemes}(4,0) \\
 U_{2,5,0} \cdot \Omega_2 + U_{4,5,0} \cdot \Omega_4 + U_{6,5,0} \cdot \Omega_6 &= \text{Sdemes}(5,0) \\
 U_{2,6,0} \cdot \Omega_2 + U_{4,6,0} \cdot \Omega_4 + U_{6,6,0} \cdot \Omega_6 &= \text{Sdemes}(6,0) \\
 U_{2,7,0} \cdot \Omega_2 + U_{4,7,0} \cdot \Omega_4 + U_{6,7,0} \cdot \Omega_6 &= \text{Sdemes}(7,0)
 \end{aligned}$$

$$\Omega_{\text{xxx}} := \text{Minerr}(\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6)$$

$$\Omega_{2,j} := \Omega_{0,0} \quad \Omega_{4,j} := \Omega_{1,0} \quad \Omega_{6,j} := \Omega_{2,0}$$

Os parametros de Judd-Ofelt obtidos sao:

$$\Omega_2 = 2.757 \quad \Omega_4 = 4.217 \quad \Omega_6 = 2.953 \quad (\text{en } 10^{-20} \text{ cm}^2)$$

1.6) Comparação das seções efetivas medidas e das seções efetivas calculadas

$$\text{Sdecal}(i,j) := \Omega_2 U_{2,i,j} + \Omega_4 U_{4,i,j} + \Omega_6 U_{6,i,j}$$

As forças de transição obtidas sao:

$[SL]J$	$[SL]J'$	$(S_{J'J'}^{DE}) (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$S_{J'J'}^{DM} (10^{-20} \text{ cm}^2)$
${}^4F_{9/2}$	${}^4F_{3/2}$	$\text{Sdecal}(1,0) = 1.129$	$\text{Sdm}(1,0) = 0$

ANEXO A

${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	$S_{decal}(2,0) = 2.576$	$S_{dm}(2,0) = 0$
${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	$S_{decal}(3,0) = 2.141$	$S_{dm}(3,0) = 0$
${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{9/2}$	$S_{decal}(4,0) = 0.164$	$S_{dm}(4,0) = 0$
${}^4I_{9/2}$	${}^2G_{7/2} + {}^4G_{5/2}$	$S_{decal}(5,0) = 5.388$	$S_{dm}(5,0) = 0$
${}^4I_{9/2}$	${}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$	$S_{decal}(6,0) = 1.479$	$S_{dm}(6,0) = 0$
${}^4I_{9/2}$	${}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^2K_{15/2}$	$S_{decal}(7,0) = 0.251$	$S_{dm}(7,0) = 0$

A expressão da seção efetiva é:

$$\sigma_{cal}(i,j) := \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot e^2 \cdot \lambda_{i,j}}{3 \cdot hr \cdot c \cdot \epsilon_0 \cdot (2 \cdot j_{oule_0} + 1)} \cdot \left[\frac{[(n_j)^2 + 2]^2}{9 \cdot n_j} \cdot S_{decal}(j,i) + n_j \cdot S_{dm}(j,i) \right]$$

Seções efetivas:

$[SL]J$	$[SL]J^*$	J^* (nm)	J^* medidas (10^{-20} cm ² ·nm) _a calculadas (10^{-20} cm ² ·nm)
${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{3/2}$	$\lambda_{0,1} := 870$	$\sigma_{cal}(0,1) = 18.575$

ANEXO A

${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	$\lambda_{0,2} := 808$	$\sigma_{mes0,2} := 70.87$	$\sigma_{cal}(0,2) = 38.912$
${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	$\lambda_{0,3} := 737$	$\sigma_{mes0,3} := 60.74$	$\sigma_{cal}(0,3) = 30.037$
${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{9/2}$	$\lambda_{0,4} := 684$	$\sigma_{mes0,4} := 6.74$	$\sigma_{cal}(0,4) = 2.104$
${}^4I_{9/2}$	${}^2G_{7/2} + {}^4G_{3/2}$	$\lambda_{0,5} := 588$	$\sigma_{mes0,5} := 40.16$	$\sigma_{cal}(0,5) = 59.047$
${}^4I_{9/2}$	${}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$	$\lambda_{0,6} := 530$	$\sigma_{mes0,6} := 22.27$	$\sigma_{cal}(0,6) = 14.598$
${}^4I_{9/2}$	${}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^2K_{15/2}$	$\lambda_{0,7} := 481$	$\sigma_{mes0,7} := 5.08$	$\sigma_{cal}(0,7) = 2.226$

Desvio padran "RMS deviation" mostra a qualidade do ajuste:

$Sdec_{1,0} := Sdecal(1,0)$	$Sdem_{1,0} := Sdemes(1,0)$
$Sdec_{2,0} := Sdecal(2,0)$	$Sdem_{2,0} := Sdemes(2,0)$
$Sdec_{3,0} := Sdecal(3,0)$	$Sdem_{3,0} := Sdemes(3,0)$
$Sdec_{4,0} := Sdecal(4,0)$	$Sdem_{4,0} := Sdemes(4,0)$
$Sdec_{5,0} := Sdecal(5,0)$	$Sdem_{5,0} := Sdemes(5,0)$
$Sdec_{6,0} := Sdecal(6,0)$	$Sdem_{6,0} := Sdemes(6,0)$
$Sdec_{7,0} := Sdecal(7,0)$	$Sdem_{7,0} := Sdemes(7,0)$

ANEXO A

Numero de parametros ajustaveis:

$$p := 3$$

Numero de equações utilizadas:

$$q := 7$$

Nivel de partida ${}^4I_{9/2}$:

$$j := 0$$

Expressao do desvio padrao:

$$\delta_{xx} := \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q (\text{Sdec}_{i,j} - \text{Sdem}_{i,j})^2}{q - p}}$$

[SL]J	[S'L]J'	$(S^{DE})_{j' \text{ cal}} (10^{-30} \text{ cm}^2)$	$(S^{DE})_{j' \text{ mes}} (10^{-20} \text{ cm}^2)$
${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{3/2}$	Sdecal (1, 0) = 1.129	Sdemes (1, 0) = 0.869
${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	Sdecal (2, 0) = 2.576	Sdemes (2, 0) = 2.482
${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$	Sdecal (3, 0) = 2.141	Sdemes (3, 0) = 2.145
${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{9/2}$	Sdecal (4, 0) = 0.164	Sdemes (4, 0) = 0.211
${}^4I_{9/2}$	${}^2G_{7/2} + {}^4G_{5/2}$	Sdecal (5, 0) = 5.388	Sdemes (5, 0) = 5.366
${}^4I_{9/2}$	${}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$	Sdecal (6, 0) = 1.479	Sdemes (6, 0) = 1.813
${}^4I_{9/2}$	${}^2G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^2K_{15/2}$	Sdecal (7, 0) = 0.251	Sdemes (7, 0) = 0.822

ANEXO A

Desvio padrao:

$$\delta = 0,36$$

ANEXO A

Calculo do tempo de vida radiativo do nível $4F_{3/2}$ do íon Nd^{3+} por análise de Judd-Ofelt

1) Elementos de matriz reduzidos e parametros de Judd-Ofelt :

$4F_{3/2}$ vers	$(U^{(2)})^2$	$(U^{(4)})^2$	$(U^{(6)})^2$	médio	n p/ médio
$4I_{15/2}$	$U_{11}^2 := 0$	$U_{41} := 0$	$U_{61} := 0.0288$	$\lambda_1 := 1880$	$n_1 := 1.97$
$4I_{13/2}$	$U_{22} := 0$	$U_{42} := 0$	$U_{62} := 0.2085$	$\lambda_2 := 1335$	$n_2 := 1.97$
$4I_{11/2}$	$U_{33} := 0$	$U_{43} := 0.1130$	$U_{63} := 0.4102$	$\lambda_3 := 1062$	$n_3 := 1.97$
$4I_{9/2}$	$U_{44} := 0$	$U_{44} := 0.2293$	$U_{64} := 0.0548$	$\lambda_4 := 880$	$n_4 := 1.97$

para este material : $\Omega_2 := 2.757$ $\Omega_4 := 4.217$ $\Omega_6 := 2.953$ 10^{-20} cm^2

2) Calculo das forças de transição:

$4F_{3/2}$ vers	$4I_{15/2}$	$4I_{13/2}$	$4I_{11/2}$	$4I_{9/2}$
	$S_{\text{decal}}(1) = 0.085$	$S_{\text{decal}}(2) = 0.616$	$S_{\text{decal}}(3) = 1.691$	$S_{\text{decal}}(4) = 1.129$

ANEXO A

3) Calculo das probabilidades de transição:

$$\epsilon_{\lambda\lambda} := 2.997925 \cdot 10^8 \quad \text{hr} := 6.62620 \cdot 10^{-34} \quad \epsilon := 1.60219 \cdot 10^{-19} \quad \epsilon_{\lambda\lambda} := \frac{10^7}{4 \cdot \pi \cdot c^2}$$

$$A(i) := \frac{16 \cdot \pi^3 \cdot e^2}{3 \cdot \text{hr} \cdot 4 \cdot \epsilon_0 \cdot (\lambda_i \cdot 10^{-9})^3} \cdot n_i \cdot \frac{[(n_i)^2 + 2]^2}{9} \cdot (\text{Sdscal}(i) \cdot 10^{-24}) \quad \text{s}^{-1}$$

4F _{3/2} para	4I _{15/2}	A(1) = 17.527	s ⁻¹	4I _{11/2}	A(3) = 1.933 × 10 ³	s ⁻¹
	4I _{13/2}	A(2) = 354.356	s ⁻¹	4I _{9/2}	A(4) = 2.268 × 10 ³	s ⁻¹

4) "Branching ratios" e tempo de vida radiativo:

$$\beta(i) := \frac{A(i)}{4} \cdot 100 \quad \% \quad \tau_{\text{rad}} := \frac{1}{4 \sum_{j=1}^4 A(j)} \cdot 10^6 \quad \text{s}$$

4F _{3/2} para	4I _{15/2}	β(1) = 0.383	%	4I _{11/2}	β(3) = 42.272	%
	4I _{13/2}	β(2) = 7.748	%	4I _{9/2}	β(4) = 49.597	%

O tempo de vida radiativa do nivel 4F_{3/2} : $\tau_{\text{rad}} = 218.663 \quad \text{s}$

ANEXO B

PROGRAMA DE CONTROLE
Z-SCAN EM LABVIEW

Módulo de Controle e Aquisição de dados Varredura em Z (Z-scan)

Ícone



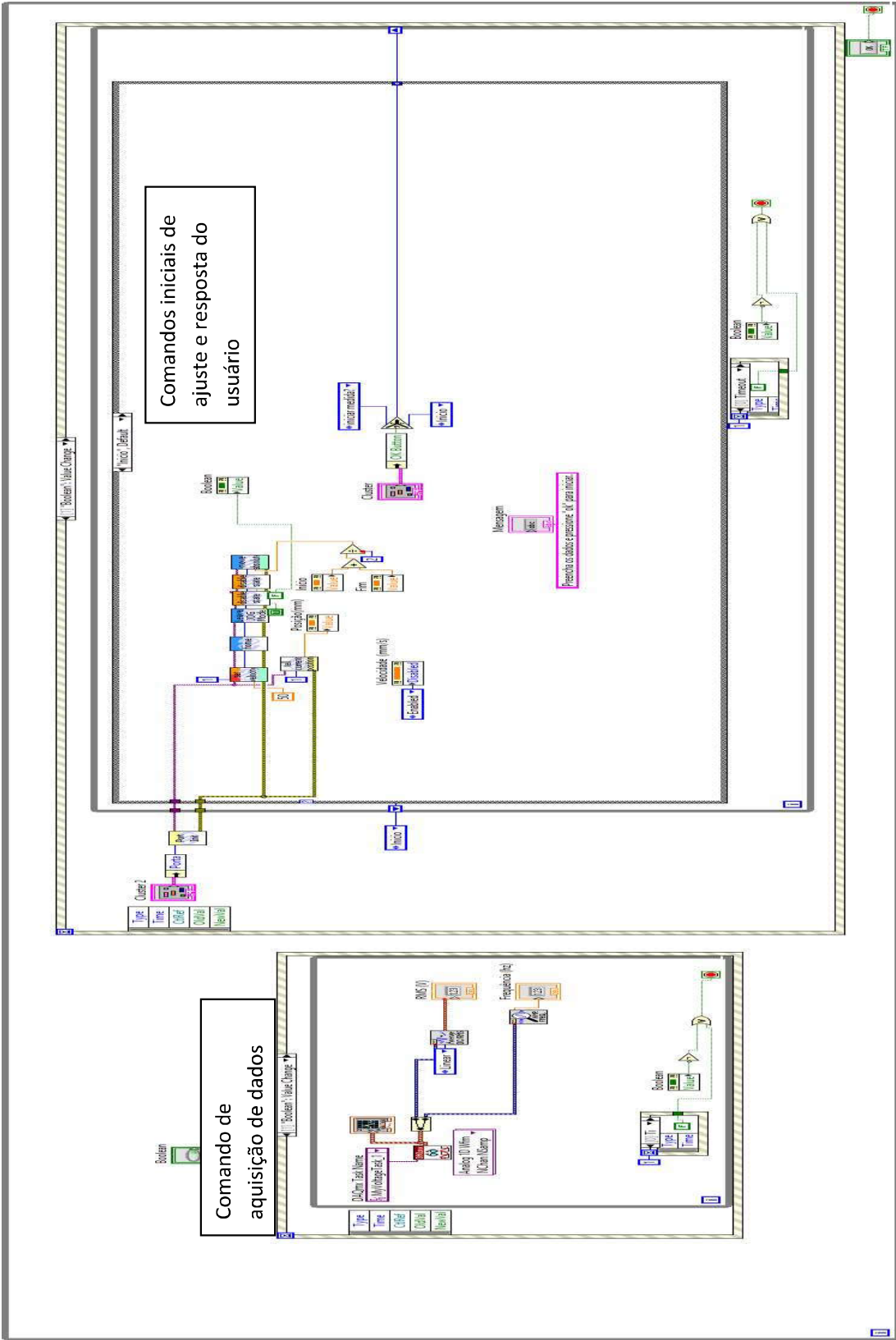
Interface de controle:

Parar e ligar/desligar o controle

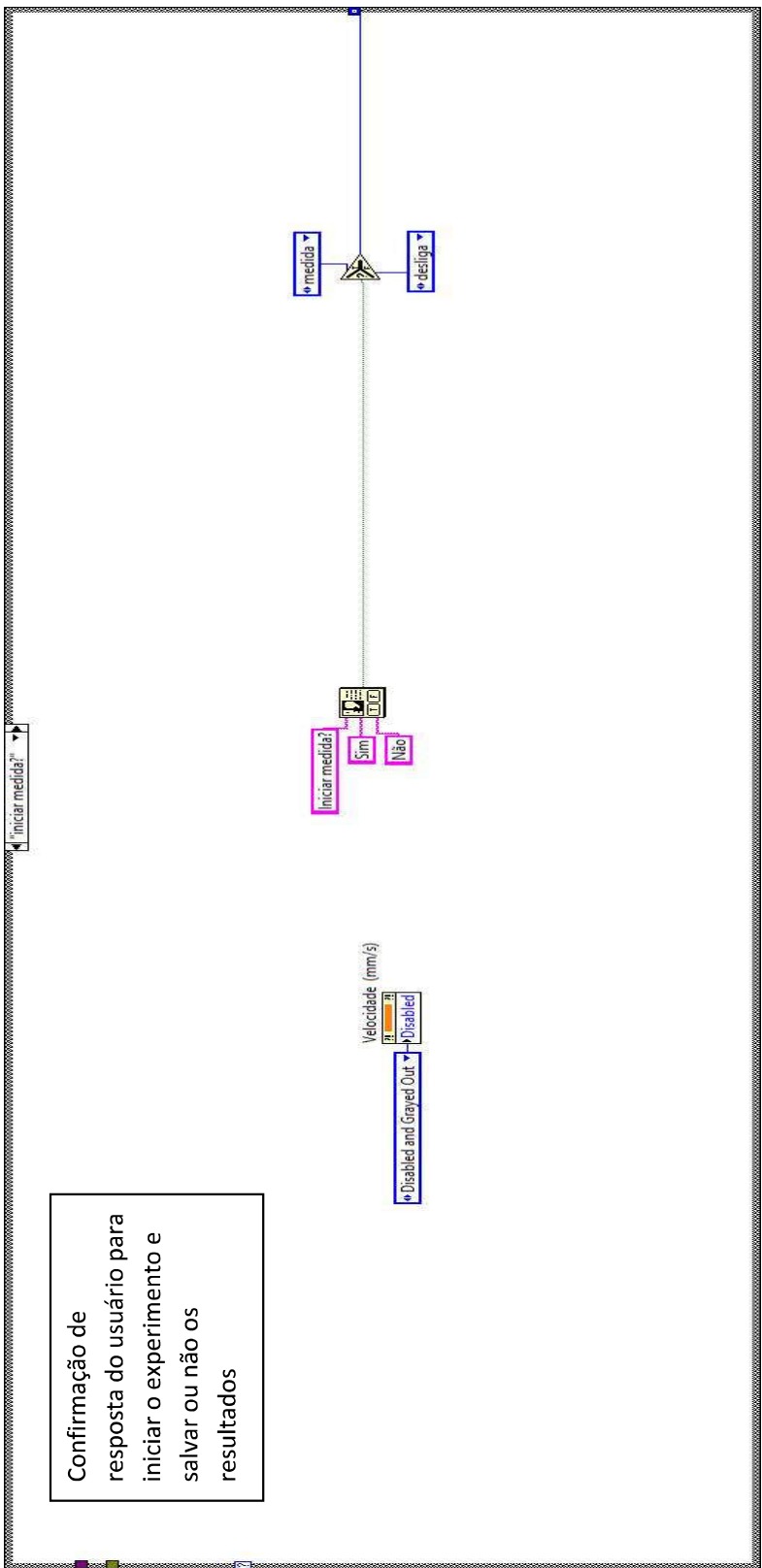
Controles do trilho

Condições do experimento e dados da amostra

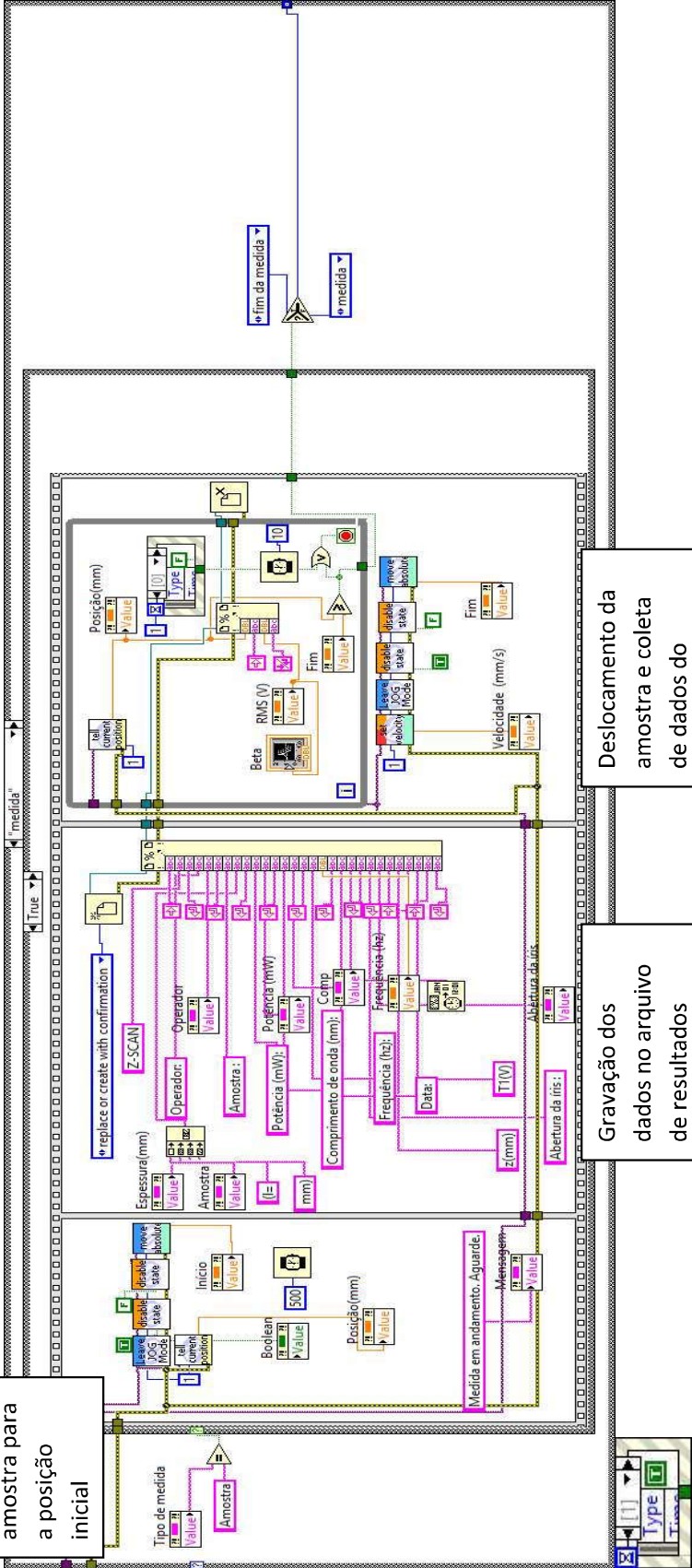
Sinal capturado pelo detector



Confirmação de resposta do usuário para iniciar o experimento e salvar ou não os resultados

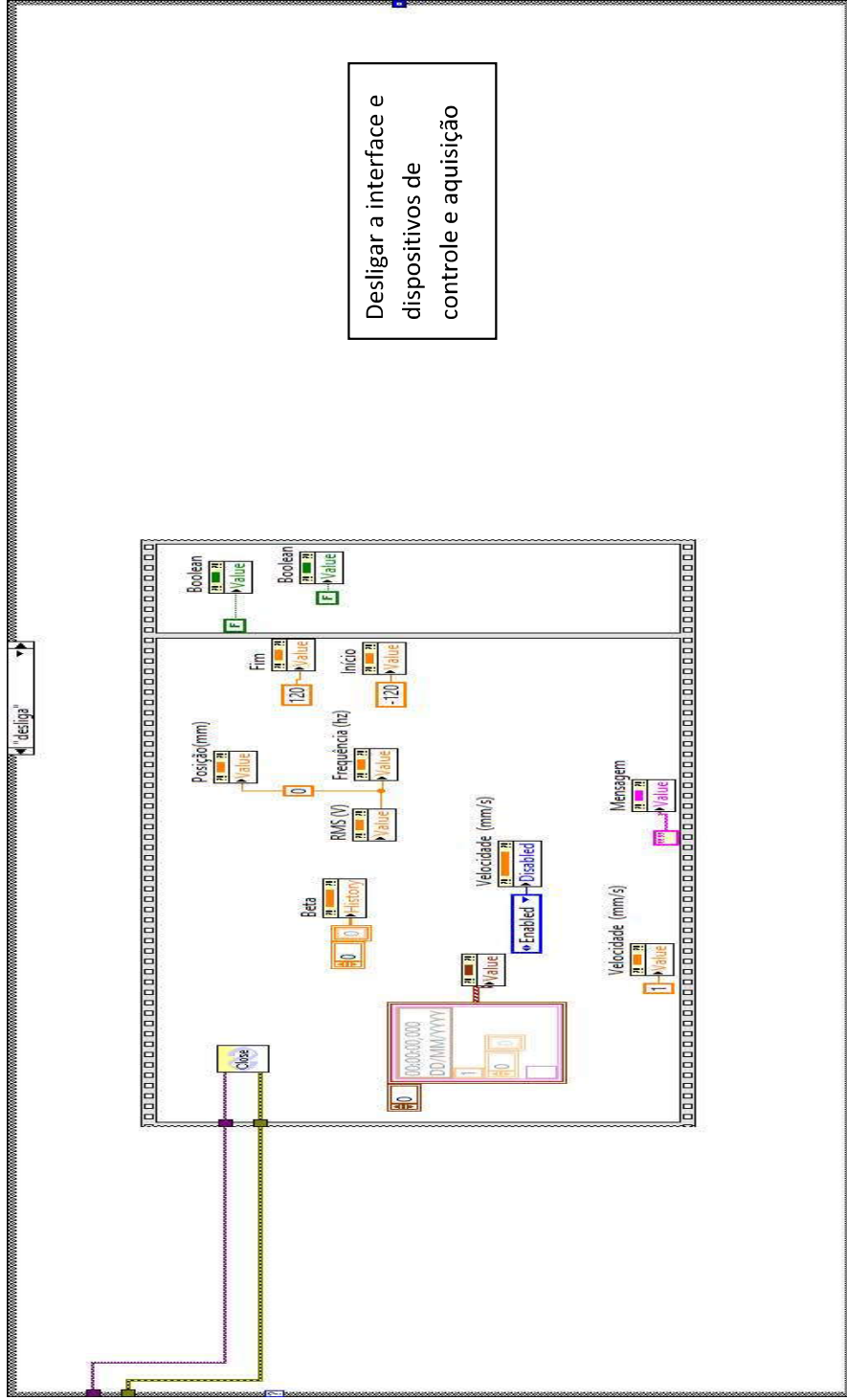


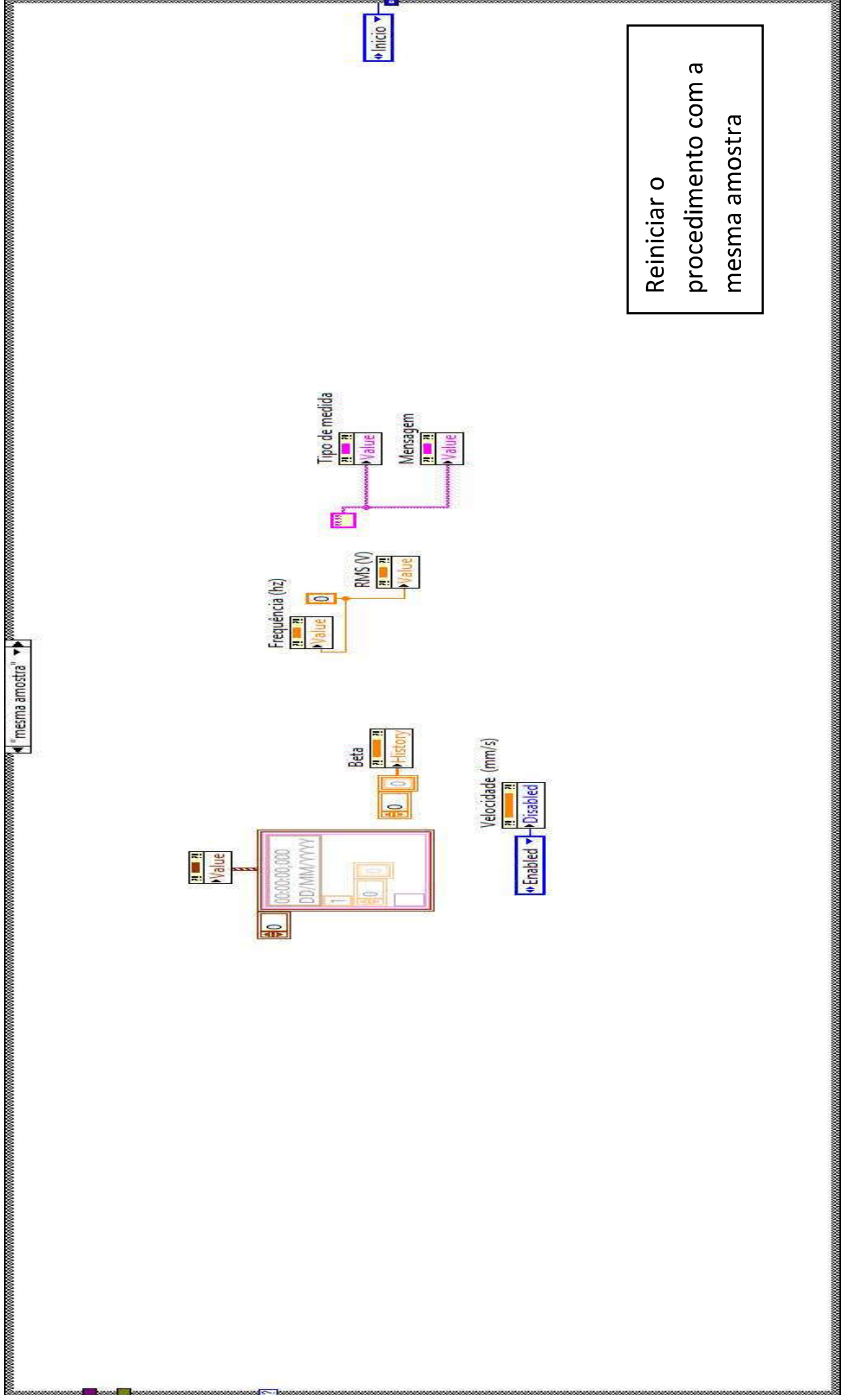
Trilho move a amostra para a posição inicial



Gravação dos dados no arquivo de resultados

Deslocamento da amostra e coleta de dados do detector





Macros de controle utilizadas no diagrama:



DAQmx Fill In Error Info.vi

C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW
2011\vi.lib\DAQmx\miscellaneous.lib\DAQmx Fill In Error Info.vi



NI_MAPro.lvlib:Averaged DC-RMS for 1 Chan.vi

C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW
2011\vi.lib\measure\madcrms.lib\Averaged DC-RMS for 1 Chan.vi



NI_MAPro.lvlib:Averaged DC-RMS.vi

C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW
2011\vi.lib\measure\madcrms.lib\Averaged DC-RMS.vi



NI_MAPro.lvlib:Extract Single Tone Information 1 Chan.vi

C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW
2011\vi.lib\measure\matone.lib\Extract Single Tone Information 1 Chan.vi



NI_MAPro.lvlib:Extract Single Tone Information.vi

C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW
2011\vi.lib\measure\matone.lib\Extract Single Tone Information.vi



close.vi

C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2011\user.lib\SMC100
Controller_Drivers\SMC100_Communication.lib\close.vi



Three Button Dialog.vi

C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2011\vi.lib\Utility\error.lib\Three
Button Dialog.vi



tell current position.vi

C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2011\user.lib\SMC100
Controller_Drivers\SMC100.lib\tell current position.vi



Move absolute.vi

C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2011\user.lib\SMC100
Controller_Drivers\SMC100.lib\Move absolute.vi



enter / leave disable state.vi
 C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2011\user.lib\SMC100
 Controller_Drivers\SMC100.lib\enter / leave disable state.vi



leave jogging state.vi
 C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2011\user.lib\SMC100
 Controller_Drivers\SMC100.lib\leave jogging state.vi



home.vi
 C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2011\user.lib\SMC100
 Controller_Drivers\SMC100.lib\home.vi



set velocity.vi
 C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2011\user.lib\SMC100
 Controller_Drivers\SMC100.lib\set velocity.vi



port init.vi
 C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2011\user.lib\SMC100
 Controller_Drivers\SMC100_Communication.lib\port init.vi



DAQmx Read (Analog 1D Wfm NChan NSamp).vi
 C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2011\vi.lib\DAQmx\read.lib\DAQmx
 Read (Analog 1D Wfm NChan NSamp).vi



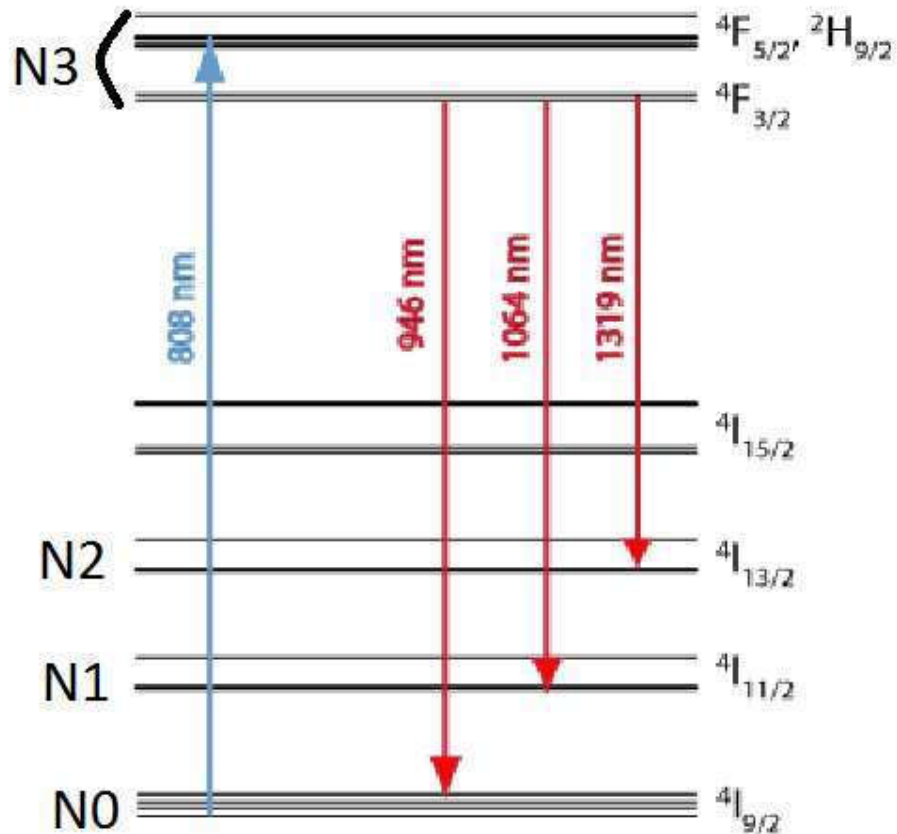
DAQmx Read.vi
 C:\Program Files\National Instruments\LabVIEW 2011\vi.lib\DAQmx\read.lib\DAQmx
 Read.vi

ANEXO C

SIMULAÇÃO EM MATHCAD
DAS EQUAÇÕES DE TAXA

Simulação das equações de taxa

Esquema de níveis de energia do Nd:



Densidade de ions: $N_{Te} := 2.13$ em 10^{20} por cm^3 por 1%

Concentração de ions em % Nd := 1

Concentração de ions em $\# \times 10^{20} cm^{-3}$

$$N_{nd} := Nd \cdot N_{Te}$$

$$N_{nd} = 2.13$$

Parametros:

Tempo de vida radiativo em s: $\tau := 156 \cdot 10^{-6}$

Coefficiente de transição em $10^{-20} cm^3 s^{-1}$: $W_0 := 200$

Seção de choque de
absorção 10^{-20}cm^2 : $\sigma_a := 2$

Intervalo de tempo analisado $T1 := 10^{-2}$ em s

Forma do bombeio: $c := 3 \cdot 10^{10}$ Fluência: $\Phi_p := 6 \cdot 10^7$

Função temporal de pulso:

$$fp(t) := \begin{cases} 1 & \text{if } t < 5 \times 10^{-9} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

Condições de contorno:

$$Nnd0(t) := Nnd \quad Nnd3(t) := 0$$

Given

$$Nnd0(t) + Nnd3(t) = Nnd$$

Equações de taxa:

Nível Nd3:

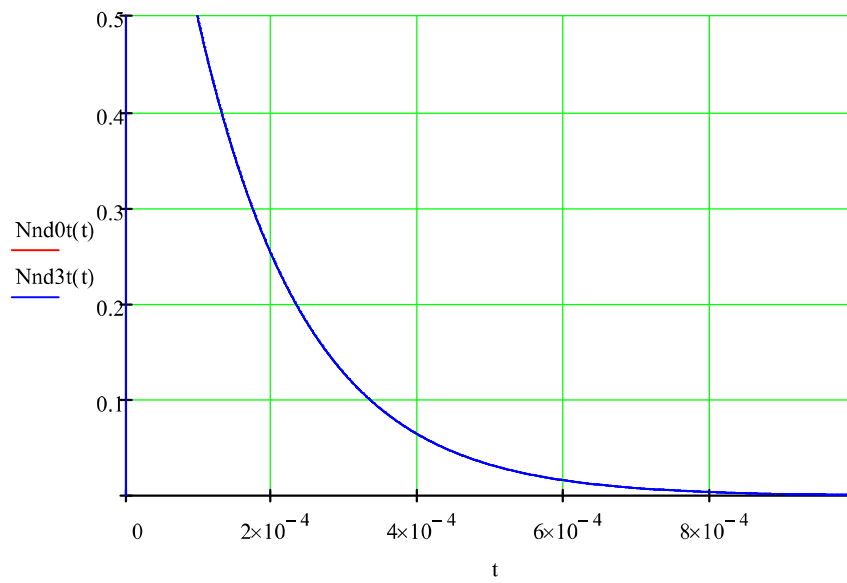
$$\frac{d}{dt} Nnd3(t) = \sigma_a \cdot Nnd0(t) \cdot \Phi_p \cdot fp(t) - \frac{Nnd3(t)}{\tau} - W0 \cdot Nnd3(t) \cdot Nnd0(t)$$

Nível Nd0:

$$Nnd0(0) = Nnd \quad Nnd3(0) = 0 \quad t := 0, \frac{T1}{1 \times 10^5} .. T1$$

$$\begin{pmatrix} Nnd0t \\ Nnd3t \end{pmatrix} := \text{Odesolve} \left[\begin{pmatrix} Nnd0 \\ Nnd3 \end{pmatrix}, t, T1, 1 \times 10^5 \right]$$

Variação da população dos níveis no Nd em função do tempo:



$$nb := 1 \times 10^5$$

$$n := 0..nb$$

$$M_{n,0} := \frac{n \cdot T1}{nb} \quad M_{n,1} := Nnd0t\left(\frac{n \cdot T1}{nb}\right) \quad M_{n,2} := Nnd3t\left(\frac{n \cdot T1}{nb}\right)$$

Arquivo:

..\DINAMIC_Nd_1Ag+1_200_1Ag+1.dat

M

M = ■

ANEXO D

ARTIGOS PRODUZIDOS

Laser emission of a Nd-doped mixed tellurite and zinc oxide glass

M. J. V. Bell,^{1,*} V. Anjos,¹ L. M. Moreira,¹ R. F. Falci,¹ L. R. P. Kassab,² D. S. da Silva,³
J. L. Doualan,⁴ P. Camy,⁴ and R. Moncorgé⁴

¹Laboratório de Espectroscopia de Materiais, Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, Brazil

²Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos, Faculdade de Tecnologia de São Paulo, CEETEPS/UNESP, São Paulo, Brazil

³Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brazil

⁴Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR CNRS-CEA-Ensicaen, Université de Caen, 6 Boulevard Maréchal Juin, F-14050 Caen, France

*Corresponding author: mjbelle@fisica.ufjf.br

Received March 21, 2014; revised April 28, 2014; accepted April 29, 2014;
posted May 12, 2014 (Doc. ID 208332); published June 19, 2014

The present work reports the luminescence properties and the laser operation of a Nd³⁺-doped (TeO₂-ZnO) bulk tellurite glass. The spectroscopic data are analyzed within the framework of the Judd–Ofelt formalism and the results are used in conjunction with fluorescence lifetime and emission measurements to derive values for the quantum efficiency and the stimulated emission cross section of the considered ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} infrared laser transition around 1062.5 μm. Continuous-wave laser action is achieved for the first time with this bulk tellurite glass by pumping the sample inside a standard two-mirror laser cavity with different output couplers. A low-threshold pump power of 8 mW associated with a laser slope efficiency of 21% could be obtained for an output coupler transmission of 2.7%. © 2014 Optical Society of America

OCIS codes: (140.3530) Lasers, neodymium; (140.5680) Rare earth and transition metal solid-state lasers; (170.6280) Spectroscopy, fluorescence and luminescence; (300.6500) Spectroscopy, time-resolved.
<http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.31.001590>

1. INTRODUCTION

Although interest for Yb³⁺-doped laser materials for short-pulse and high-peak power laser systems is continuously increasing, the Nd³⁺-doped laser materials still remain very attractive and extensively studied for a wide variety of applications because of their much easier 4-level laser operation mode and usually higher gain cross sections [1]. Namely, although laser action of Nd³⁺ has been demonstrated in a large number of crystals and glasses, the search for Nd³⁺-doped new solid-state laser hosts having specific thermo-mechanical and optical properties is still very active. This is the case for the instance of the recently developed CaF₂ laser crystal codoped with Nd³⁺ and Lu³⁺ or Y³⁺ ions, because of the conjunction of good thermo-mechanical properties, typical of crystals, and broadband spectral properties, typical of glasses [2]. This is also the case for some Nd-doped nonlinear tellurite glasses [3–9], because of a very interesting combination of large nonlinear refractive index (25 times larger than that of silica) and wide transmittance range, and also because of a low maximum phonon frequency which allows rare-earth ion laser emissions in a wide spectral range [10].

More generally, crystalline laser hosts lead to higher absorption and emission cross section, while glasses can be produced in larger volumes with optimal optical quality. In order to minimize the nonradiative multiphonon relaxations and optimize the quantum efficiency of the ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} emission of Nd³⁺, it is also suitable to work with Nd³⁺-doped

host materials with low phonon frequencies and low contents of OH impurities. In that sense, laser emission of Nd³⁺ in glasses has been reported in fluorides [11–13], chalcogenides [14], aluminosilicates [15], germanates [16], and, as just mentioned, in tellurite glasses [3–7]. Among oxo-tellurites, the TeO₂-ZnO glass which is considered here in the present article combines good mechanical stability, chemical durability, high linear and nonlinear refractive indices, together with low phonon energies (~750 cm⁻¹), a wide transmission window (0.4–6 μm), and a high rare-earth solubility [10,17,18]. The large linear refractive indices (1.8 < n < 2.3) [10,17] of tellurite glasses imply large stimulated emission cross sections, sometimes larger than for phosphate glasses [19]. Their high nonlinear optical properties can be used advantageously for the development of Kerr-lens mode-locked subpicosecond lasers. Spectroscopic [20,21] and thermo-optical properties [22,23] of these tellurite glasses have been also studied in recent years for the possibility of using thin films for the fabrication of rib waveguides [24] and for the possibility of increasing the luminescent quantum yield of rare-earth ions, in general, by codoping the materials with silver nanoparticles [20,21].

The present work concentrates on the luminescence properties and the laser performance of a TeO₂-ZnO- (TZO) mixed tellurite and zinc oxide glass doped with Nd³⁺. True continuous-wave (CW) laser action is achieved by pumping the sample with a CW Ti:sapphire laser inside a standard two-mirror laser cavity. A low laser threshold of 8 mW and

a laser slope efficiency of 21% could be obtained for an output coupler transmission of 2.7%, which is an encouraging improvement compared to what was reported in the past with other Nd-doped tellurite bulk glasses [3–7].

2. EXPERIMENTAL DETAILS

The investigated spectroscopic and laser samples were prepared by using the melting–quenching technique with the following composition (in wt%): 85%TeO₂–15%ZnO (TZO). It was doped with 1.0%Nd₂O₃. Reagents were melted at 800°C in a platinum crucible for 20 min, quenched in a preheated brass mold, annealed at 325°C for 2 h, and cooled down to room temperature during 2 h to avoid internal stresses.

The absorption spectra were registered both between about 300 and 1000 nm, by using a Shimadzu model 2445 UV–VIS–NIR monochromator, and between about 2000 and 7000 cm⁻¹, with a FT–IR spectrophotometer. The emission spectra and the fluorescence lifetime measurements were achieved by exciting the sample with a diode laser emitting at 808 nm (100 mW) and chopped at 100 Hz. The luminescence signal was collected and dispersed through a Tzerny–Turner monochromator (Spectral Products model TK488). It was detected by a 928 PMT detector and analyzed by a SRS 555 lock-in amplifier or a TDS2020 oscilloscope coupled to a computer for the spectral or the lifetime data.

The laser setup consisted in a standard plano-concave laser resonator. The flat dichroic mirror was highly reflective ($R > 99.5\%$) around 1064 nm and highly transmissive ($T > 95\%$) around 808 nm. Three different concave output mirrors with a radius of curvature of 100 mm and transmissions of 0.8%, 2.7%, and 8% around 1064 nm were used. The laser sample was prepared in the form of a 10 mm × 10 mm platelet of 2 mm thickness, with carefully polished and parallel end-faces but without any antireflection coatings. It was fixed with silver paste on a copper sample holder without any particular cooling and pumped through the dichroic input mirror by using a CW Ti: sapphire laser tuned at 806 nm and focused with a lens of 10 cm focal length.

3. SPECTROSCOPIC AND LUMINESCENCE PROPERTIES

The UV–VIS–NIR absorbance (optical density) spectrum of the sample, as registered between 350 and 950 nm, is shown in Fig. 1(a). The features corresponding to the main absorption transitions of Nd³⁺ from its ⁴I_{9/2} fundamental level to its ⁴F_{3/2} (890 nm), ⁴F_{5/2} + ²H_{9/2} (808 nm), ⁴F_{7/2} + ⁴S_{3/2} (750 nm), ⁴F_{9/2} (690 nm), ⁴G_{5/2} + ²G_{7/2} (580 nm), and ⁴G_{7/2} + ⁴G_{9/2} + ²K_{13/2} excited manifolds have been identified and reported in the figure. As expected for glass, the absorption features appear as broad bands, which is favorable for diode pumping. Figure 1(b) shows the FT–IR transmission spectrum between about 2000 and 7000 cm⁻¹. It indicates the presence in the glass of a very low but non-negligible amount of OH radicals.

The UV–VIS–NIR absorption spectrum was then analyzed within the framework of the Judd–Ofelt (JO) formalism [25,26]. This led to the following JO parameters: $\Omega_2 = 3.09 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_4 = 3.11 \times 10^{-20}$ cm², and $\Omega_6 = 3.25 \times 10^{-20}$ cm², with a RMS = 0.1×10^{-20} cm². This analysis also allowed us to derive a radiative rate for the ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} emission transition $A(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}) \approx 2182$ s⁻¹, a total

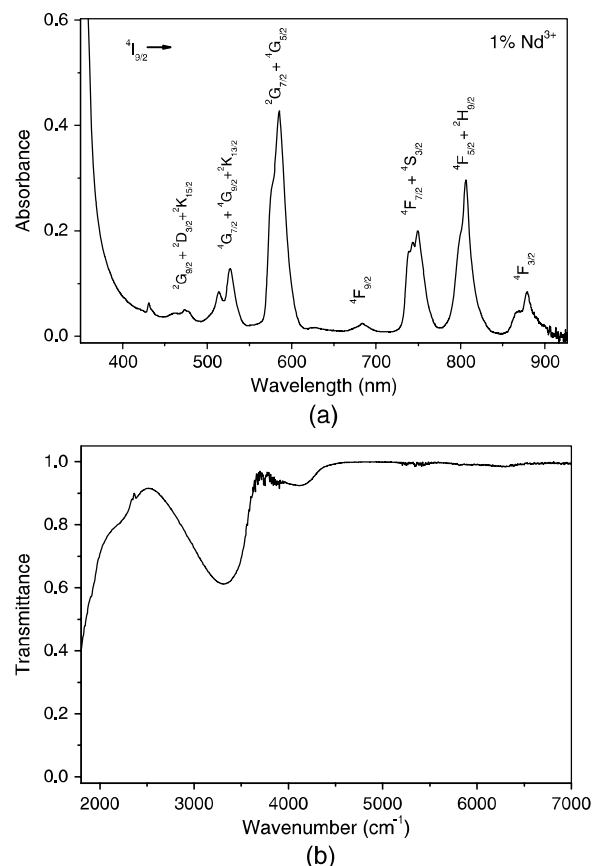


Fig. 1. (a) UV–VIS–NIR absorbance and (b) FTIR transmittance spectra for a sample doped with 1%Nd (1.9×10^{19} ions/cm³) and 1.64 mm thickness.

radiative emission lifetime for the ⁴F_{3/2} laser emitting level $\tau_R = 217.5$ μ s, and branching ratios $\beta_{9/2} = 42.8\%$, $\beta_{11/2} = 47.4\%$, $\beta_{13/2} = 9.32\%$, and $\beta_{15/2} = 0.48\%$ for the ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{13/2}, and ⁴I_{15/2} emission transitions (see Fig. 2) occurring around 900, 1060, 1350, and (not observed) 1800 nm, respectively.

Figure 2 exhibits the near-infrared luminescence spectrum of the sample obtained after excitation at 806 nm within the

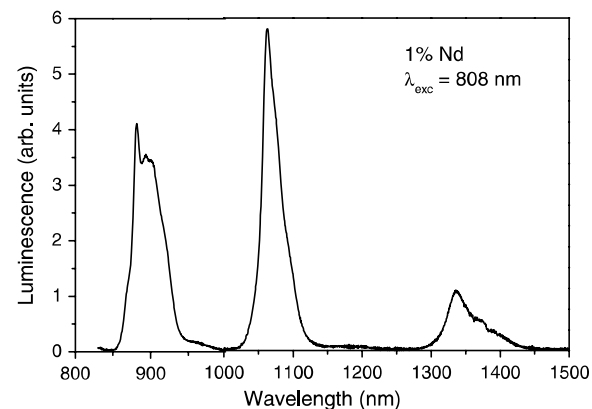


Fig. 2. Near-infrared luminescence of the TZO glass doped with 1% Nd₂O₃ (wt).

${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ absorption band [see Fig. 1(a)]. It consists of three broadband emissions peaking around 882, 1062, and 1335.5 nm. They are assigned to the three usual Nd^{3+} emission transitions, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, and ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, and they are associated with the experimental branching ratios (fraction of photons emitted within each of the emission transitions) $\beta_{9/2} = 44\%$, $\beta_{11/2} = 41\%$, and $\beta_{13/2} = 15\%$, with $\beta_i = (\int_i \lambda I_i(\lambda) d\lambda / \sum_{i=1,2,3} \int_i \lambda I_i(\lambda) d\lambda)$ and $i = 9/2, 11/2, \text{ and } 13/2$, respectively. The result obtained for $\beta_{9/2}$ is very close to that found from the absorption spectrum and the JO treatment. The values found for the other two transitions are different but remain close to the previous ones within the experimental uncertainties. In view of the very good RMS value obtained with the JO treatment, and the more delicate procedure to get perfectly calibrated emission spectra (the problem of correction from the spectral response of the equipment and the problem of reabsorption which always affects the shape and the intensity of the emission transition around 900 nm), a better fit will be given in the following for the values derived with the JO analysis. It is also worth noting here that no visible upconversion emission was observed “by eye” with the considered excitation conditions.

Figure 3 shows the fluorescence decay associated with the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ emission transition around 1063 nm. The decay is fully exponential with a fluorescence time constant $\tau_f = 209 \mu\text{s}$. Therefore, according to the above calculated radiative lifetime $\tau_R = 217 \mu\text{s}$, the quantum efficiency for the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ emission transition, i.e., $\eta = \tau_f / \tau_R$, is found equal to about 96%. It also means that no concentration quenching occurs in this material at the considered 1%Nd dopant concentration, which is not the case, for instance, with the Nd-doped tellurite glass investigated in [3].

Based on the above derived spectroscopic and luminescence data, the emission spectrum reported in Fig. 2 can be further exploited to estimate the stimulated emission cross section of the considered ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ emission transition peaking around 1062.5 nm by using the usual expression [27]

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda} \cdot A({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}), \quad (1)$$

where $\Delta\lambda$ stands for the width of the emission line at half-maximum and $n \approx 2$ is the refractive index of the material [28].

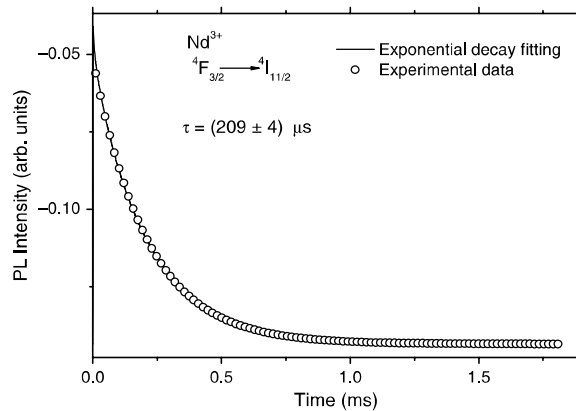


Fig. 3. Luminescence decay of the TZO glass doped with 1% Nd_2O_3 (wt).

This expression leads to the emission cross section $\sigma_{\text{em}}(1062.5 \text{ nm}) \approx 3.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

4. CW LASER RESULTS

Figure 4 shows the laser output versus absorbed pump power curves obtained after pumping the sample around 806 nm. Threshold pump powers of 17, 8, and 85 mW (or 17, 24, and 100 mW, as extrapolated with the straight lines reported in the figure) and slope efficiencies of 16%, 21%, and 14.5% were obtained for the output coupler transmissions of 0.8%, 2.7%, and 8%, respectively.

These curves can be exploited to estimate the intrinsic round trip optical losses noted as L inside the laser cavity, thus to have an idea of the optical quality of the laser sample. For that purpose, use can be made of the Findlay–Clay or the Caird technique [29,30]. The first one consists of a plot of the threshold pump power P_{th} versus the transmission T of the output coupler and the second one in a plot of the inverse of the slope efficiency η^{-1} versus the inverse of the transmission T^{-1} . Knowing the expressions

$$P_{\text{th}} = aT + b, \quad (2)$$

and

$$\eta^{-1} = a'T^{-1} + b', \quad (3)$$

with [31]

$$a = \frac{h\nu_L S}{2\eta_q \sigma_{\text{em}} \eta_e \tau_R \eta_R \varepsilon_p \eta_p}, \quad b = aL,$$

$$a' = b'L, \quad \text{and} \quad b' = \frac{1}{\eta_q \eta_e \varepsilon_p \eta_p},$$

where ν_L stands for the laser emission frequency, $S \approx \pi(\varpi_p^2 + \varpi_c^2)/2$ with ϖ_p and ϖ_c the pump and cavity mode waist radii, respectively, σ_{em} the stimulated emission cross section, $\eta_q = (\lambda_p/\lambda_L)$ the quantum conversion efficiency, $\eta_e = (\sigma_{\text{em}}^{\text{eff}}/\sigma_{\text{em}})$ with $\sigma_{\text{em}}^{\text{eff}} = (\sigma_{\text{em}} + \sigma_a - \sigma_{\text{ssa}})$, $\eta_R = (\tau_f/\tau_R)$ the radiative quantum efficiency, ε_p the pump efficiency, i.e., the fraction of absorbed pump photons in the laser levels, and $\eta_p = 1 - \exp(-\sigma_p Nl)$ the fraction of absorbed versus

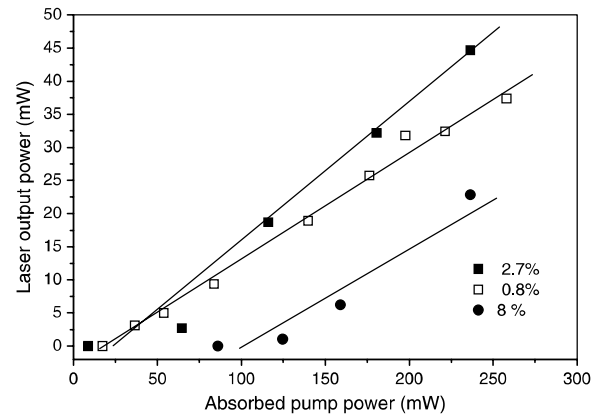


Fig. 4. Laser output versus absorbed pump power curves obtained after pumping the TZO glass sample around 806 nm, for the output coupler transmissions of 0.8%, 2.7%, and 8%.

Table 1. Laser Cavity Parameters of Several Nd³⁺ Tellurite Glasses Reported in the Literature^a

Parameter	Tellurite Glasses				
	Lei <i>et al.</i> [7]	Kalaycioglu <i>et al.</i> [5]	Miguel <i>et al.</i> [4]	Michel <i>et al.</i> [3]	This Work
Glass structure	86.6%TeO ₂ - 8.4%BaO- 4.0%NaO- 1%ZnO (wt)	0.8%TeO ₂ - 0.2%WO ₃ (mole)	74.6%TeO ₂ - 8.8%ZnO- 16.6%ZnF ₂ (mole)	95.5%TeO ₂ - 4.5%Li ₂ O (wt)	85.0%TeO ₂ - 15.0%ZnO (wt)
λ_{laser} (nm)	1066	1065	1059	1065	1062
λ_{pump} (nm)	804.3	805	802	514.5	806
η_{slope}	14.7%	12%	—	14%	21%
P_{th}	4.2 mJ	11 μ J	27 mJ	20 mW	8 mW
T	4%	3.3%	HR	1%	2.7%
%Nd	1%Nd ₂ O ₃	0.5%Nd ₂ O ₃	1%NdF ₃	5%Nd ₂ O ₃	1%Nd ₂ O ₃
τ_f, τ_R (μ s)	170, -	142, 149	128, 145	56, 199	209, 217
$\Delta\lambda$ (nm)	15	29	22	5.4	29.3
σ_{em} (cm ²)	3.9×10^{-20}	3.2×10^{-20}	4.9×10^{-20}	4.7×10^{-20}	3.1×10^{-20}

^a $\lambda_{\text{laser}}, \lambda_{\text{pump}}, \eta_{\text{slope}}, T, L, P_{\text{th}},$ and σ_{emiss} means emission wavelength, pumping wavelength, slope efficiency, output coupled transmission, threshold, and stimulated emission cross section, respectively.

incident pump photons. Without entering into the details of the values of all these parameters, the first type of plot, when use is made of the threshold pump powers extrapolated with the straight lines of Fig. 4, leads to round trip optical losses $L \approx 0.3\%$. Alternatively, by using the second type of plot and the values for the laser slope efficiencies obtained with the output coupler transmissions of 0.8% and 2.7% essentially, the one obtained for the output coupler transmission of 8% being too approximative, it is found to have round trip optical losses $L \approx 0.4\%$. Therefore, it can be safely concluded that the laser material introduces single-pass optical losses less than 0.2%, which is quite good.

Finally, Table 1 gives a comparison between these laser results and those obtained in the past for different tellurite glasses. It shows that the investigated Nd-doped TeO₂-ZnO glass gives rise to a significant improvement in the laser slope efficiency.

5. CONCLUSIONS

We have demonstrated true CW laser action in a bulk Nd³⁺-doped TeO₂-ZnO tellurite glass at 1062 nm, with a low laser threshold of 8 mW and a slope efficiency of 21% for an output mirror transmission of only 2.7%. Such a laser result still remains modest (likely because of non-AR-coated sample faces and nonoptimized pump and laser cavity modes) but it is more significant than the results reported in the past with other Nd-doped tellurite bulk glasses. The obtained efficiency is exceeded only by a 60 cm long Nd-doped tellurite glass fiber (76.9%TeO₂-6.0%Na₂O-15.5%ZnO-1.5%Bi₂O₃-0.1%Nd₂O₃) for which it was reported a laser slope efficiency of 46% for a lasing threshold of 27 mW [32]. This result proves that the achieved optical quality (attested by low internal losses) is improved compared to the previously studied bulk tellurite systems. This is also due to a fairly long emission lifetime of about 210 μ s, an emission quantum efficiency nearly equal to 1 and a reasonably large stimulated emission cross section of 3.1×10^{-20} cm² for a fairly wide emission bandwidth of 29 nm. Such characteristics, along with its inherent nonlinear optical properties, suggest that the present tellurite laser glass opens the way to further developments both in the form of bulk and waveguide photonic devices for various types of

applications, including the generation of ultrashort mode-locked laser pulses.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian agencies CAPES, FAPEMIG National Institute of Photonics (INCT Project/CNPq), CAPES/COFECUB, and CNPq.

REFERENCES

1. F. Träger, ed., *Handbook of Lasers and Optics* (Springer, 2007), pp. 636–648.
2. J. L. Doualan, L. B. Su, G. Brasse, A. Benayad, V. Ménard, Y. Y. Zhan, A. Braud, P. Camy, J. Xu, and R. Moncorgé, "Improvement of infrared laser properties of Nd:CaF₂ crystals via codoping with Y³⁺ and Lu³⁺ buffer ions," *J. Opt. Soc. Am. B* **30**, 3018–3021 (2013).
3. J. C. Michel, D. Morin, and F. Auzel, "Propriétés spectroscopiques et effet laser d'un verre tellurite et d'un verre phosphate dopés en néodyme," *Rev. Phys. Appl.* **13**, 859–866 (1978).
4. A. Miguel, J. Azkargorta, R. Morea, I. Iparraguirre, J. Gonzalo, J. Fernandez, and R. Balda, "Spectral study of the stimulated emission of Nd³⁺ in fluorotellurite bulk glass," *Opt. Express* **21**, 9298–9307 (2013).
5. H. Kalaycioglu, H. Cankaya, G. Ozen, L. Ovecoglu, and A. Sennaroglu, "Lasing at 1065 nm in bulk Nd³⁺-doped tellurite-tungstate glass," *Opt. Commun.* **281**, 6056–6060 (2008).
6. I. Iparraguirre, J. Azkargorta, J. M. Fernández-Navarro, M. Al-Saleh, J. Fernández, and R. Balda, "Laser action and upconversion of Nd³⁺ in tellurite bulk glass," *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 990–992 (2007).
7. N. Lei, B. Xu, and Z. H. Jiang, "Ti-sapphire laser pumped Nd-tellurite glass laser," *Opt. Commun.* **127**, 263–265 (1996).
8. W. Ryba-Romanowski, S. Golab, L. Cichosz, and B. J. Ttzebiatowska, "Influence of temperature and acceptor concentration on energy transfer from Nd³⁺ to Yb³⁺ and from Yb³⁺ to Er³⁺ in tellurite glass," *J. Non-Cryst. Solids* **105**, 295–302 (1988).
9. J. S. Wang, E. M. Vogel, E. Snitzer, J. L. Jackel, V. L. da Silva, and Y. Silberberg, "1.3 μ m emission of neodymium and praseodymium in tellurite-based glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **178**, 109–113 (1994).
10. R. A. H. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data* (CRC Press, 2001).
11. R. R. Petrin, M. L. Kliewer, J. T. Beasley, R. C. Powell, I. D. Aggarwal, and R. C. Ginther, "Spectroscopy and laser operation of Nd:ZBAN glass," *IEEE J. Quantum Electron.* **27**, 1031–1038 (1991).
12. J. Azkargorta, I. Iparraguirre, R. Balda, J. Fernández, E. Dénoue, and J. L. Adam, "Spectroscopic and laser properties of Nd³⁺ in

- BiGaZLuTm fluoride glass," *IEEE J. Quantum Electron.* **30**, 1862–1867 (1994).
13. J. Azkargorta, I. Iparraguirre, R. Balda, and J. Fernández, "On the origin of bichromatic laser emission in Nd³⁺-doped fluoride glasses," *Opt. Express* **16**, 11894–11906 (2008).
 14. T. Schweizer, D. W. Hewak, D. N. Payne, T. Jensen, and G. Huber, "Rare-earth doped chalcogenide glass laser," *Electron. Lett.* **32**, 666–667 (1996).
 15. D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, J. H. Rohling, and M. L. Baesso, "Laser emission at 1077 nm in Nd³⁺-doped calcium aluminosilicate glass," *Appl. Phys. B* **77**, 59–63 (2003).
 16. J. Fernandez, I. Iparraguirre, R. Balda, J. Azkargorta, M. Voda, and J. M. Fernandez-Navarro, "Laser action and upconversion of Nd³⁺ in lead–niobium–germanate bulk glass," *Opt. Mater.* **25**, 185–191 (2004).
 17. J. S. Wang, E. M. Vogel, and E. Snitzer, "Tellurite glass: a new candidate for fiber devices," *Opt. Mater.* **3**, 187–203 (1994).
 18. A. Jha, S. Shen, and M. Naftaly, "Structural origin of spectral broadening of 1.5- μ m emission in Er³⁺ doped tellurite glasses," *Phys. Rev. B* **62**, 6215–6227 (2000).
 19. M. J. Weber, "Science and technology of laser glass," *J. Non-Cryst. Solids* **123**, 208–222 (1990).
 20. L. R. P. Kassab, L. F. Freitas, T. A. A. de Assumpção, D. M. da Silva, and C. B. de Araújo, "Frequency upconversion properties of Ag: TeO₂–ZnO nanocomposites codoped with Yb³⁺ and Tm³⁺ ions," *Appl. Phys. B* **104**, 1029–1034 (2011).
 21. T. A. A. de Assumpção, M. E. Camilo, L. R. P. Kassab, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, and N. U. Wetter, "Frequency upconversion properties of Tm³⁺ doped TeO₂–ZnO glasses containing silver nanoparticles," *J. Alloys Compd.* **536**, S504–S506 (2012).
 22. L. R. P. Kassab, R. A. Kobayashi, M. J. V. Bell, A. P. Carmo, and T. Catunda, "Thermo-optical parameters of tellurite glasses doped with Yb³⁺," *J. Phys. D Appl. Phys.* **40**, 4073–4077 (2007).
 23. A. P. Silva, A. P. Carmo, V. Anjos, M. J. V. Bell, L. R. P. Kassab, and R. A. Pinto, "Temperature coefficient of optical path of tellurite glasses doped with gold nanoparticles," *Opt. Mater.* **34**, 239–243 (2011).
 24. V. D. Del Cacho, A. L. Siarkowski, N. Morimoto, H. V. Borges, and L. R. P. Kassab, "Fabrication and characterization of TeO₂–ZnO rib waveguides," *ECS Transactions* **31**, 225–229 (2010).
 25. B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions," *Phys. Rev.* **127**, 750–761 (1962).
 26. G. S. Ofelt, "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions," *J. Chem. Phys.* **37**, 511–520 (1962).
 27. W. K. Krupke, "Induced emission cross-sections in neodymium laser glasses," *IEEE J. Quantum Electron.* **10**, 450–457 (1974).
 28. A. A. Sidek, S. Rosmawati, Z. A. Talib, M. K. Halimah, and W. M. Daud, "Synthesis and optical properties of ZnO–TeO₂ glass system," *Am. J. Appl. Sci.* **6**, 1489–1494 (2009).
 29. D. Findlay and R. A. Clay, "The measurement of internal losses in 4-levels lasers," *Phys. Lett.* **20**, 277–278 (1966).
 30. J. A. Caird, S. A. Payne, P. R. Staver, A. J. Ramponi, L. L. Chase, and W. F. Krupke, "Quantum electronic properties of Na₃Ga₂Li₃F₁₂:Cr³⁺," *J. Quantum Electron.* **24**, 1077–1099 (1988).
 31. R. Moncorgé, "Current topics in rare-earth lasers," in *Spectroscopic Properties of Rare-Earths in Optical Materials*, G. Liu and B. Jacquier, eds., Springer Series in Materials Science (Springer, 2005), Chap. 6, pp. 320–378.
 32. J. S. Wang, D. P. Machewi, F. Wu, E. Snitzer, and E. M. Vogel, "Neodymium-doped tellurite single-mode fiber laser," *Opt. Lett.* **19**, 1448–1449 (1994).

The effects of Nd_2O_3 concentration in the laser emission of $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ glasses

L. M. Moreira, V. Anjos, M. J. V. Bell

Laboratório de Espectroscopia de Materiais, Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, Brazil

C. A. R. Ramos, L.R.P. Kassab.

Faculdade de Tecnologia de São Paulo, Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos, Faculdade de Tecnologia de São Paulo, CEETEPS/UNESP, São Paulo, Brazil

D. J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé

Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR CNRS-CEA-Ensicaen, Université de Caen, 6 Boulevard Maréchal Juin, F-14050 Caen, France

Abstract:

The present work reports the modification introduced by different Nd_2O_3 concentration on optical properties and the laser operation of Nd^{3+} doped ($\text{TeO}_2\text{-ZnO}$) bulk tellurite glass. The spectroscopic data are analyzed within the Judd Ofelt formalism framework and the results are compared to the fluorescence lifetime and emission measurements to derive values for the quantum efficiency and the stimulated emission cross section of the considered ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ infrared laser transition around $1062.5 \mu\text{m}$. Continuous-wave laser action is achieved with this bulk tellurite glass by pumping the sample inside a standard plan-concave mirror laser cavity with different output couplers. It is possible to observe coherent emission only for the lower concentration (0.5%(wt.) of Nd_2O_3). Also laser action could only be observed for this sample with threshold pump power of 73mW associated with a laser slope efficiency of 8% for an output coupler transmission of 4% indicating that $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ are potential materials for laser action. The results presented in this work together with those previously reported with higher concentration (1.0%(wt) of Nd_2O_3) determine the adequate Nd_2O_3 concentration for laser action and guide the correct experimental procedure for $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ glasses preparation.

Introduction:

Nd^{3+} doped laser materials are very attractive and extensively studied for a wide variety of applications due to their easier 4-levels laser operation mode and usually higher gain cross sections if compared to Yb^{3+} doped laser materials. These features show to be true even considering applications on short pulse with high peak power laser systems [1]. The search for Nd^{3+} doped new solid-state laser hosts with specific thermo-mechanical and optical properties is very active, even though laser action of Nd^{3+} has been observed in a many solid media such as Nd:YAG systems. This is the case of some Nd doped nonlinear tellurite glasses [2,3,4,5,6,7,8]. They have a conjunction of good thermo-mechanical

properties, typical of crystals, and broad-band spectral properties, typical of glasses. Also, a very interesting combination of large nonlinear refractive index (25 times larger than that of silica), wide transmittance range, and low maximum phonon frequency which allows rare-earth ion laser emissions in a wide spectral range [9] are observed glasses.

In general, crystalline laser hosts lead to higher absorption and emission cross sections, while glasses can be produced in larger volumes with optimal optical quality at lower cost. In order to minimize the non-radiative multiphonon relaxations and to optimize the quantum efficiency of the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ emission of Nd^{3+} , it is also suitable to work with Nd^{3+} doped host materials with low phonon frequencies and low contents of OH impurities. In that sense, laser emission of Nd^{3+} in glasses has been reported in fluorides [10,11,12], chalcogenides [13], aluminosilicates [14], germanates [15], and, as just mentioned, in tellurite glasses [2,3,4,5,6]. Among oxo-tellurites, the $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ glass combines good mechanical stability, chemical durability, high linear and nonlinear refractive indices, together with low phonon energies ($\sim 750 \text{ cm}^{-1}$), a wide transmission window (0.4-6 μm) and a high rare-earth solubility [10, 16,17]. The large linear refractive index (1.97) [18] of this tellurite glass imply large stimulated emission cross-sections, sometimes larger than for phosphate glasses [19]. Their high nonlinear optical properties can be used advantageously for the development of Kerr-lens mode-locked subpicosecond lasers. The thermal properties of tellurite glasses have also been investigated and thermal conductivity and thermal diffusivity present reasonable values that encourage the development of optical devices. ^{20,21} Tellurite glasses have also been studied these last years for the possibility of using thin films for the fabrication of rib waveguides [22], and for the possibility of increasing the luminescent quantum yield of rare-earth ions in general with the addition of silver nanoparticles [23,24]. Recently an encouraging improvement has been reported regarding the laser performance of a TZO ($\text{TeO}_2\text{-ZnO}$) mixed tellurite and zinc oxide glass doped with 1%(wt.) of Nd_2O_3 . In that work, a low laser threshold of 8mW and a laser slope efficiency of 21% were observed [25]. That result motivated the present study that investigates for the first time how the Nd_2O_3 concentration influenceates on the optical properties as well as on the laser emission considering the same TZO matrix

of ref. [25]. Three different concentrations were analyzed and only at 0.5%(wt.) of Nd_2O_3 true CW laser emission could be obtained. Finally this paper has the purpose to complement the previous results recently reported [25] related to laser action of Nd^{3+} doped TeO_2 - ZnO glasses and determine the suitable Nd_2O_3 concentration for laser action operation.

1. Experimental details

The investigated spectroscopic and laser samples were prepared by using the melting quenching technique with the following composition (in wt%): 85% TeO_2 -15% ZnO (TZO). Three (3) samples were prepared with 0.5%, 2.0%, and 3.0%(wt.) of Nd_2O_3 (TZO:x%Nd), one for each concentration. Reagents were melted at 800°C in a platinum crucible for 20 min, quenched in a pre-heated brass mold, annealed at 325°C for 2h, and cooled down to room temperature during 2h to avoid internal stresses.

The absorption spectra was measured in a Perkin-Elmer LAMBDA 9 spectrophotometer in wavelength range from 350 to 1000nm. The emission spectra was obtained by exciting the samples with a Titanium Safire(Ti:Si) laser emitting at 808 nm (300mW) and chopped at 100Hz. The light emitted by the sample is collected with an optical fiber detector and a signal is analyzed with the aid of an Optical Spectrum Analyzer (OSA). The fluorescence lifetime measurements were achieved by exciting the sample with a pulsed optical parametric oscillator (OPO) system emitting at 808 nm (7mJ, 5ns pulse). The light produced by the sample is collected with a lens to the photomultiplier and finally it hits the detector that sends the signal to the oscilloscope coupled to a computer.

The laser set-up consisted in a standard plan-concave laser resonator. The flat dichroic mirror was highly reflective ($R > 99.5\%$) around 1064 nm and highly transmissive ($T > 95\%$) around 808 nm. Two different concave output mirrors with a radius of curvature of 100 mm and transmissions of 0.8% and 4% around 1064nm were experimented. The laser samples were prepared in the form of a 10x10mm² platelet of 1.65 , 3.2 and 3.2mm thickness, for the different concentrations with carefully polished and parallel end-faces but without any anti reflection coatings. They were stickled with silver

paste on a copper sample holder without any particular cooling, and pumped through the dichroic input mirror by using a CW Ti: Sapphire laser tuned at 806 nm and focused with a lens of 10 cm focal length.

2. Spectroscopic and luminescence properties

The UV-VIS-NIR absorption (absorption coefficient) spectrum of the samples, as registered between 350 nm and 950 nm is shown in Fig. 1. The features corresponding to the main absorption transitions of Nd³⁺ from ⁴I_{9/2} fundamental level to excited levels ⁴F_{3/2}(890nm), ⁴F_{5/2}+²H_{9/2}(808 nm), ⁴F_{7/2}+⁴S_{3/2}(750nm), ⁴F_{9/2}(690nm), ²H_{9/2}, ⁴G_{5/2}+²G_{7/2}(580nm) and ⁴G_{7/2}+⁴G_{9/2}+²K_{13/2} (520 nm) ²G_{9/2}+²D_{3/2}+²K_{15/2} (480 nm) have been identified and highlighted in the figure. As expected for a glass, the absorption features appear as broad bands.

Afterwards, the UV-VIS-NIR absorption spectrum was analyzed within the framework of the Judd-Ofelt (J.O.) formalism [26,27]. This led to the J.O. parameters as depicted in table 1. It was as well possible to derive the radiative rate for the ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} emission transition A(⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}), the radiative emission lifetime for the ⁴F_{3/2} laser emitting level τ_R, and branching ratios β_{9/2}, β_{11/2}, β_{13/2} and β_{15/2} for the ⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{13/2} and ⁴I_{15/2} emission transitions (Fig. 2) around 900nm, 1060nm, 1350nm and 1800 nm (not observed), respectively. These results are displayed in table 2.

Fig.2 shows the near infrared (NIR) luminescence spectra of the samples. They were obtained with excitation at 806nm within the ⁴I_{9/2} →⁴F_{5/2}+²H_{9/2} absorption band (Fig.1). It consists of three broad-band emissions peaking around 882nm, 1062nm and 1335nm. They are assigned to the three usual Nd³⁺ emission transitions, ⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}, ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}, and ⁴F_{3/2} →⁴I_{13/2}, and associated with the experimental branching ratios (fraction of photons emitted within each of the emission transitions) with

$$\beta_i = \frac{\int \lambda I_i(\lambda) d\lambda}{\sum_{i=1,2,3} \int \lambda I_i(\lambda) d\lambda} \text{ and } i = 9/2, 11/2 \text{ and } 15/2, \text{ respectively. The results obtained are close to those}$$

found from the J.O. treatment (Table 2). In view of the good RMS values obtained with the J.O. treatment, and the more delicate procedure to get perfectly calibrated emission spectra (problem of correction from the spectral response of the equipment and problem of reabsorption which always

affect the shape and the intensity of the emission transition around 900nm), a better credit will be given in the following for the values derived with the J.O. analysis. It is also worth noting here that no visible upconversion emission was observed with the considered excitation.

Table 4 shows the fluorescence decay lifetimes(τ_f) associated with the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ emission transition around 1062 nm. The decays were fully exponential. Therefore, according to the radiative lifetime (τ_R) in table 2, the quantum efficiency for the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ emission transition, i.e. $\eta = \tau_f / \tau_R$, are displayed in Table 4. They are lower than 80% for 2% and 3%(wt.) of Nd_2O_3 . This means that no concentration quenching occurs in this material at the dopant concentration of 0.5%(wt.) of Nd_2O_3 ; this is not case, for instance, for the higher concentration (2% and 3%(wt.)). So the decrease of the fluorescence lifetime is related to the concentration quenching observed in Figures 2 and 3 for the sample with 3% (wt) of Nd_2O_3 if compared to the sample with 2% (wt) of Nd_2O_3 . This fact is also connected to the existence of nonradiative energy transitions, such as decay through multiphonon. Also, the higher Nd_2O_3 concentration samples display lower optical quality and thermal resistance.

Based on the derived spectroscopic and luminescence data, the emission spectrum reported in Fig. 2 can be used to estimate the stimulated emission cross section of the considered ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ emission transition peaking around 1062nm by using the following expression [28]:

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda} \cdot A({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}) \quad (1)$$

where $\Delta\lambda$ (=24nm for all three samples) stands for the width of the emission line at half maximum and $n \approx 1.97$ is the refractive index of the material [18]. This expression leads to the emission cross sections (σ_{em}) shown in Table 3 for all the samples.

3. CW laser results

Although all three samples were tested for laser emission, true CW laser action could only be obtained with the lowest concentration (0.5%(wt.) of Nd_2O_3). Figure 4 shows the laser output versus absorbed pump power curves obtained after pumping the sample around 806 nm. Threshold pump powers (P_{th})

of 53mW and 73mW (as extrapolated with the straight lines reported in the figure) and slope efficiencies of 6.6% and 8.2% were obtained for the output coupler transmissions of 0.8% and 4%, respectively.

These slopes can be considered to estimate the intrinsic round-trip optical losses (L) noted inside the laser cavity and to have an idea of the optical quality of the laser sample. For that purpose, the Findlay-Clay or technique [29] should be applied. It consists in a plot of P_{th} versus the transmission T of the output coupler, through the expression below where a and b are obtained from ref³⁰:

$$\begin{aligned}
 P_{th} &= aT + b \\
 &\text{with [28]} \\
 a &= \frac{h\nu_L S}{2\eta_q \sigma_{em} \eta_e \tau_R \eta_R \varepsilon_p \eta_p}, b = aL
 \end{aligned} \tag{2}$$

In equation (2), ν_L stands for the laser emission frequency $S \approx \pi(\omega_p^2 + \omega_c^2)/2$ with ω_p^2 and ω_c^2 the pump and cavity mode waist radii, σ_{em} is the stimulated emission cross section, $\eta_e = \sigma_{em}^{eff} / \sigma_{em}$, with $\sigma_{em}^{eff} = (\sigma_{em} + \sigma_a - \sigma_{esa})$, $\eta_q = \lambda_p / \lambda_L$ the quantum conversion efficiency, $\eta_R = \tau_f / \tau_R$ the radiative quantum efficiency, ε_p the pump efficiency, i.e. the fraction of absorbed pump photons in the laser levels, and $\eta_p = 1 - \exp(-\sigma_p Nl)$ the fraction of absorbed versus incident pump photons. Even if not detailing the values of all these parameters, the plot (fig.3) can be used to extrapolate threshold pump powers from the straight lines in the graph. It leads to round-trip optical losses $L \approx 7.2\%$. Therefore, it can be concluded that the laser material introduces single pass optical losses less than 3.6%, which is higher than in ref. [25] but reasonable.

Finally, Table 5 gives a comparison between the laser results of this work and those obtained recently for the same glass host with 1%(wt.) of Nd₂O₃ [25]. It is possible to notice that for the lower concentration (0.5%(wt.)) it is already possible to observe 1062nm CW laser action even though at a modest efficiency of 8.2% at 4% transmission and a laser threshold of 73 mW, for 806nm pumping. In this case laser action is obtained for higher threshold pump power probably because of the higher single pass optical loss that is of 3.6% whereas for the sample with 1%(wt) of Nd₂ O₃ this value is of 0.2% [25]. However the sample with 0.5% (wt) exhibits fractures comparable to those of the one with 1%(wt),

a large emission cross section ($4.2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$), and a similar value of the wide emission bandwidth of 24 nm (29 nm for the 1%(wt) of Nd_2O_3). On the other hand, a lower fluorescence lifetime of 158 μs is obtained, whereas for 1% (wt) of Nd_2O_3 it is of 210 μs [25]. On the other hand, samples with higher concentrations than 1%(wt.) exhibited no laser emission probably due to cluster formation and concentration quenching. Finally considering the previous results recently reported [25] we come to the conclusion that TeO_2 -ZnO glasses are suitable for laser action when prepared with 0.5 % and 1% (wt) of Nd_2O_3 .

4. Conclusions

We have demonstrated true CW laser action in a bulk Nd^{3+} -doped TeO_2 -ZnO tellurite glass at 1062nm, with an acceptable laser threshold of 73mW and a slope efficiency of 8.2% for an output mirror transmission of 4%. Such laser result remains modest specially if compared to the result obtained by Bell et al.[25]. So the present work complements those in ref [25] as it confirms that the best concentration for low threshold pump power is 1% (wt) of Nd_2O_3 ; it also shows that laser operation is possible for 0.5%(wt) because of the reasonable quality achieved, attested by low internal losses, together with a fairly long emission lifetime of about 158 μs , an emission quantum efficiency of 0.8 and a high stimulated emission cross section of $4.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, for a wide emission bandwidth of 24 nm.

The main contribution of the present investigation lies in the possibility of establishing the Nd_2O_3 concentration range for laser action operation in TeO_2 -ZnO glasses, guiding the correct method for the preparation of these glasses for solid state laser applications.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian agencies CAPES, National Institute of Photonics (INCT Project/CNPq), CAPES/COFECUB, and CNPq.

Figures and Tables

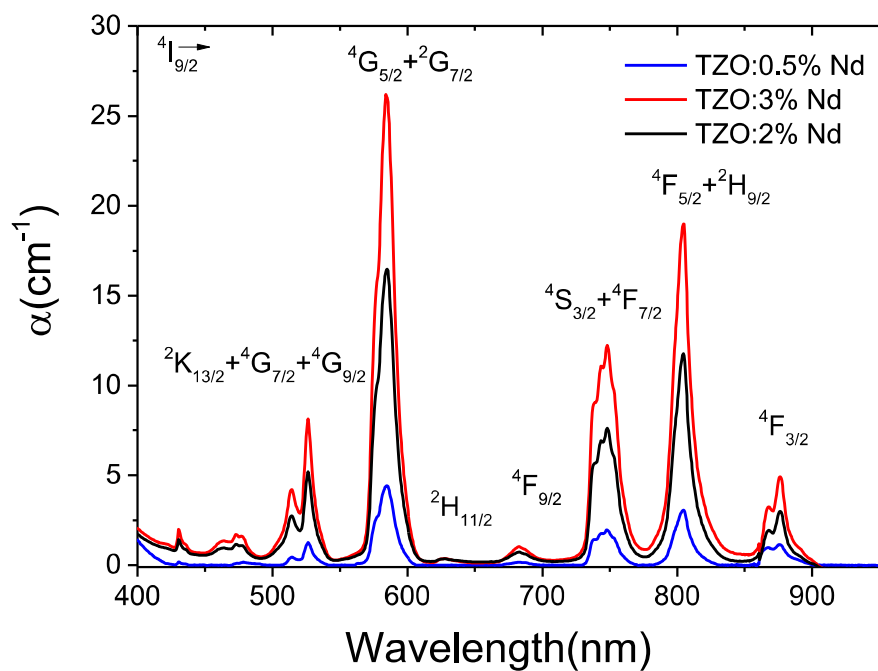


Figure 1- UV-Vis-NIR absorption spectra for the TZO:Nd samples. The features corresponding to the main absorption transitions of Nd^{3+} from $4I_{9/2}$ fundamental level to excited levels $4F_{3/2}$ (890nm), $4F_{5/2}+2H_{9/2}$ (808 nm), $4F_{7/2}+4S_{3/2}$ (750nm), $4F_{9/2}$ (690nm), $2H_{9/2}$, $4G_{5/2}+2G_{7/2}$ (580nm) and $4G_{7/2}+4G_{9/2}+2K_{13/2}$ (520 nm) $2G_{9/2}+2D_{3/2}+2K_{15/2}$ (480 nm) have been identified and highlighted in the figure.

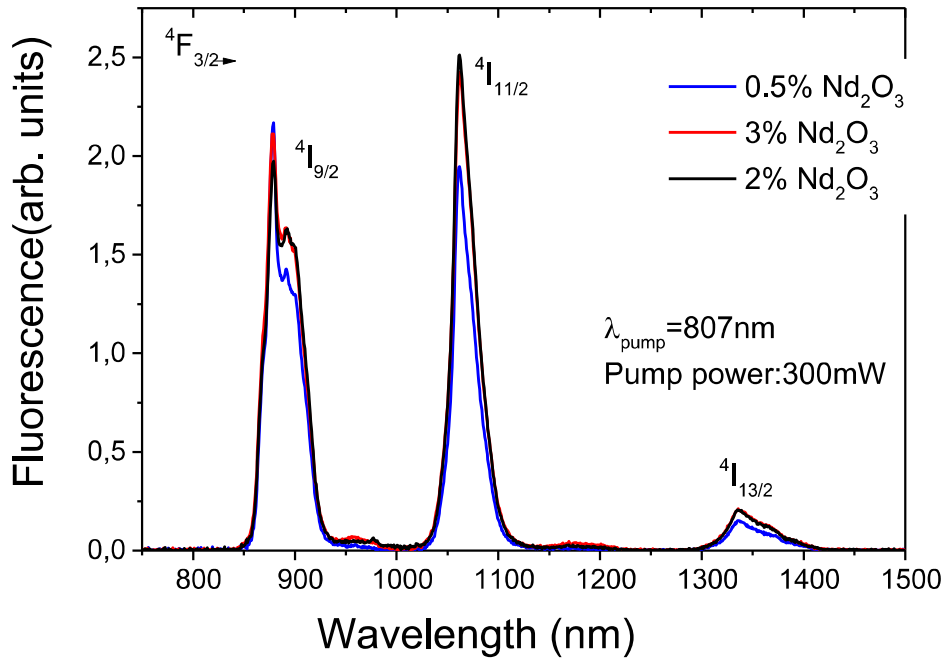


Figure 2-NIR Fluorescence spectra of the TZO:Nd samples. They were obtained with excitation at 806nm within the $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2} + ^2H_{9/2}$ absorption band. It consists of three broad-band emissions peaking around 882nm, 1062nm and 1335nm. They are assigned to the three usual Nd^{3+} emission transitions, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, and $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$.

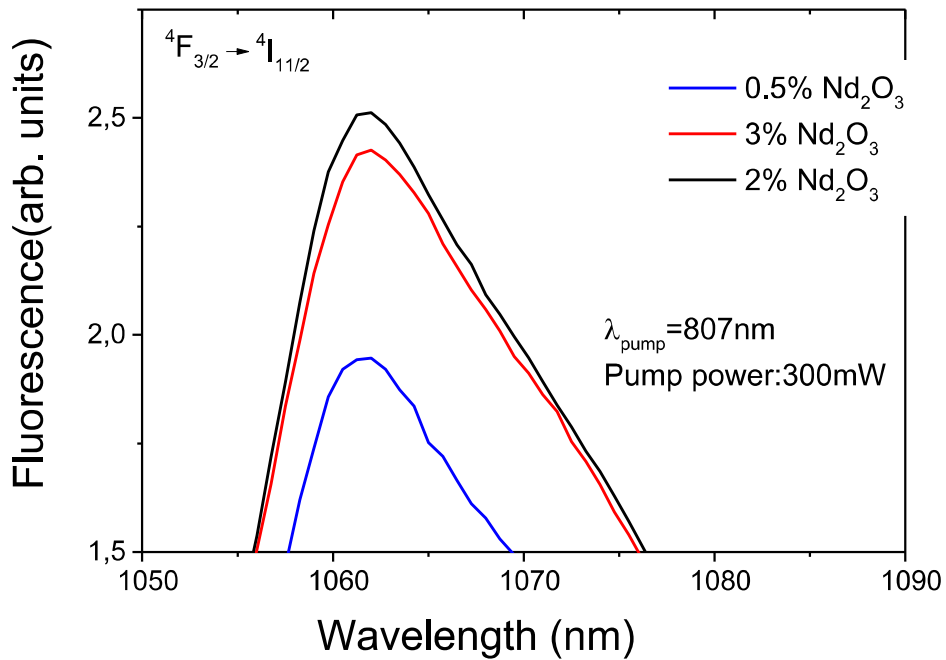


Figure 3 - NIR Fluorescence spectra of the TZO:Nd samples for the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, (1062 nm) transition. Zooming in this part of the emission spectra it is possible to notice the quenching effect in the TZO: 3%Nd sample emission spectrum.

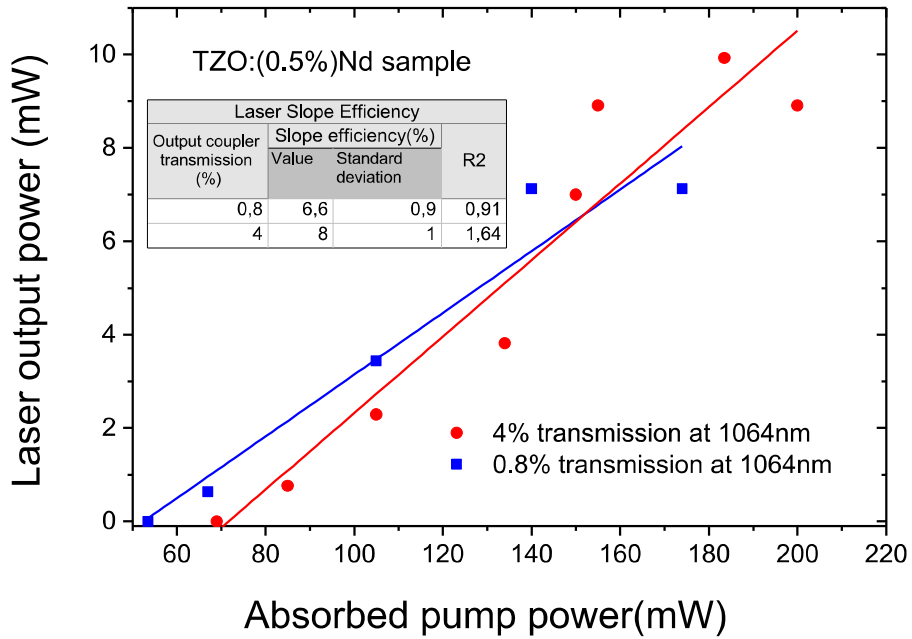


Figure 4- Laser output power versus absorbed pump power curves obtained after pumping the TZO glass sample around 806 nm, for the output coupler transmissions of 0.8%, and 4%. for the TZO:0.5%Nd sample. Threshold pump powers (P_{th}) of 53mW and 73mW (as extrapolated with the straight lines reported in the figure) and slope efficiencies of 6.6% and 8.2% were obtained for the output coupler transmissions of 0.8% and 4%, respectively.

Table 1- Judd-Ofelt parameters for the TZO:Nd samples.

J.O. Parameters (10^{-20} cm^2)				
Sample	Ω_2	Ω_4	Ω_6	RMS
TZO:0.5%Nd	3.865	4.018	3.792	0.132
TZO:2%Nd	3.990	4.133	4.317	0.495
TZO:3%Nd	3.633	4.908	4.633	0.400

Table 2- Results from J.O. framework analysis.

Results from J.O. framework analysis						
Sample	Branching Ratios (%)				Radiative lifetime τ_R (μs)	Radiative Rate $A(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2})$ (s^{-1})
	$\beta_{9/2}$	$\beta_{11/2}$	$\beta_{13/2}$	$\beta_{15/2}$		
TZO:0.5%Nd	44.951	45.558	9.015	0.446	198.121	2301
TZO:2%Nd	43.38	46.709	9.444	0.467	182.296	2562
TZO:3%Nd	44.914	45.614	9.025	0.446	161.99	2816

Table 3- Branching ratios calculated from the emission spectra from fig.2.

Sample	Branching Ratios (%)			
	$\beta_{9/2}$	$\beta_{11/2}$	$\beta_{13/2}$	$\beta_{15/2}$
TZO:0.5%Nd	45.00	47.193	7.814	N/A
TZO:2%Nd	45.695	46.236	8.070	N/A
TZO:3%Nd	42.355	49.195	8.449	N/A

Table 4- Fluorescence lifetime decay, quantum efficiency and emission cross section.

Sample	Fluorescence Lifetime Decay τ_f (μs)	Quantum Efficiency η (%)	Emission cross section $\sigma_{em}(1062\text{nm})$ (10^{-20} cm^2)
TZO:0.5%Nd	158 \pm 1	79.750 \pm 0.005	4.2 \pm 0.2
TZO:2%Nd	124 \pm 1	68.019 \pm 0.005	4.6 \pm 0.2
TZO:3%Nd	90.1 \pm 0.7	55.617 \pm 0.004	5.10 \pm 0.3

Table 5- Laser cavity parameters of TZO: Nd³⁺ tellurite glasses. λ_{laser} , λ_{pump} , η_{slope} , T, P_{th} , σ_{em} means emission wavelength, pumping wavelength, slope efficiency, output coupled transmission, threshold and stimulated emission cross section.

Parameter	TZO:x%Nd Glasses			
	Bell et all. [25]	This work		
Nd ₂ O ₃ (%(wt.))	1	0.5	2	3
λ_{laser} (nm)	1062	1062	N/A	N/A
λ_{pump} (nm)	806	806	806	806
η_{slope} (%)	21	8	N/A	N/A
P_{th} (mW)	8	73	N/A	N/A
T(%)	2.7	4	N/A	N/A
τ_f, τ_R (μ s)	210,217	158,198	124,182	90,162
$\eta_{Quantum}$ (%)	95	80	68	56
$\Delta\lambda$ (nm)	29	24	24	24
σ_{em} (10^{-20} cm ²)	3.1	4.2	4.6	5.1

References

- ¹ .“Handbook of Lasers and Optics”, Solid-State Lasers/Nd lasers, F. Träger ed.,Springer, New-York, pp 636-648 (2007)
- ² J.C. Michel, D. Morin et F. Auzel, “Propriétés spectroscopiques et effet laser d’un verre tellurite et d’un verre phosphate dopés en néodyme”, Rev. Phys. Appl. 13, 859 (1978)
- ³ A. Miguel, J. Azkargorta, R. Morea, I. Iparraguirre, J. Gonzalo, J. Fermamdez, and R. Balda. “Spectral study of the stimulated emission of Nd3+ in fluorotellurite bulk glass” Opt. Expr. 21, 009298 (2013).
- ⁴ H. Kalaycioglu, H. Cankaya, G. Ozen, L. Ovecoglu, and A. Sennaroglu, “Lasing at 1065 nm in bulk Nd3+-doped telluride-tungstate glass,” Opt. Commun. 281(24), 6056–6060 (2008).
- ⁵ I. Iparraguirre, J. Azkargorta, J. M. Fernández-Navarro, M. Al-Saleh, J. Fernández, and R. Balda, “Laser action and upconversion of Nd3+ in tellurite bulk glass,” J. NonCryst. Solids 353 (8-10), 990–992 (2007)
- ⁶ N. Lei, B. Xu, and Z. H. Jiang, “Ti-sapphire laser pumped Nd-tellurite glass laser,” Opt. Commun. 127(4-6) 263–265 (1996).
- ⁷ W. Ryba-Romanowski, S. Golab, L. Cichosz and B.J. Ttzebiatowska, “Influence of temperature and acceptor concentration on energy transfer from Nd3+ to Yb3+ and from Yb3+ to Er3+ in tellurite glass”, J. Non-Cryst. Solids 105, 295 (1988).
- ⁸ J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, J.L. Jackel, V.L. da Silva and Y. Silberberg, “1.3 μ m emission of neodymium and praseodymium in tellurite-based glasses”, J. NonCryst. Solids 178, 109 (1994).
- ⁹ R. A. H. El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook-Physical Properties and Data, (CRC Boca Raton, FL2001).

-
- ¹⁰ R. R. Petrin, M. L. Kliewer, J. T. Beasley, R. C. Powell, I. D. Aggarwal, and R. C. Ginther, "Spectroscopy and laser operation of Nd:ZBAN glass," *IEEE J. Quantum Electron.* 27(4), 1031–1038 (1991).
- ¹¹ J. Azkargorta, I. Iparraguirre, R. Balda, J. Fernández, E. Dénoue, and J. L. Adam, "Spectroscopic and Laser Properties of Nd³⁺ in BiGaZLuTMn Fluoride Glass," *IEEE J. Quantum Electron.* 30(8), 1862–1867 (1994).
- ¹² J. Azkargorta, I. Iparraguirre, R. Balda, and J. Fernández, "On the origin of bichromatic laser emission in Nd³⁺-doped fluoride glasses," *Opt. Expr.* 16(16), 11894–11906 (2008).
- ¹³ T. Schweizer, D. W. Hewak, D. N. Payne, T. Jensen, and G. Huber, "Rare-earth doped chalcogenide glass laser," *Electron. Lett.* 32(7), 666–667 (1996).
- ¹⁴ D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, J. H. Rohling, and M. L. Baesso, "Laser emission at 1077 nm in Nd³⁺-doped calcium aluminosilicate glass", *Appl. Phys. B* 77, 59-63 (2003).
- ¹⁵ J. Fernandez, I. Iparraguirre, R. Balda, J. Azkargorta, M. Voda, and J. M. Fernandez-Navarro, "Laser action and upconversion of Nd³⁺ in lead-niobium-germanate bulk glass," *Opt. Mater.* 25(2), 185–191 (2004).
- ¹⁶ J. S. Wang, E. M. Vogel, and E. Snitzer, "Tellurite glass: a new candidate for fiber devices," *Opt. Mater.* 3(3), 187–203 (1994)
- ¹⁷ A. Jha, S. Shen, and M. Naftaly, "Structural origin of spectral broadening of 1.5- μ m emission in Er³⁺ doped tellurite glasses," *Phys. Rev. B* 62(10), 6215–6227 (2000)
- ¹⁸ H.A.A. Sidek, S. Rosmawati, Z.A. Talib, M.K. Halimah and W.M. Daud. "Synthesis and Optical Properties of ZnO-TeO₂ Glass System". *Am. J. Applied Sci.*, 6 (8): 1489-1494 (2009).
- ¹⁹ M. J. Weber, "Science and technology of laser glass," *J. Non-Cryst. Solids* 123(1-3), 208–222 (1990)
- ²⁰ A. P. Carmo, M. J. V. Bell, V. Anjos, R. de Almeida, D. da Silva, L. R. P. Kassab, Thermo-optical properties of tellurite glasses doped with Eu³⁺ and Au nanoparticles, *J. Phys. D-Appl. Phys.* 42, 155404 (2009).
- ²¹ A. P. Silva, A. P. Carmo, V. Anjos, M. J. V. Bell, L. R. P. Kassab, R. A. Pinto, Temperature coefficient of optical path of tellurite glasses doped with gold nanoparticles, *Opt. Mater.* 34, 239-243, (2011).
- ²² V. D. Del Cacho, A. L. Siarkowski, N. Morimoto, H. V. Borges, L. R. P. Kassab, "Fabrication and characterization of TeO₂-ZnO rib waveguides" *ECS Transactions* 31 (1) 219 (2010).
- ²³ L. R. P. Kassab, L. F. Freitas, T. A. A. de Assumpção, D. M. da Silva, C. B. de Araújo, "Frequency upconversion properties of Ag: TeO₂-ZnO nanocomposites codoped with Yb³⁺ and Tm³⁺ ions" *Appl. Phys. B* 104, 1029 (2011).
- ²⁴ T. A. A. de Assumpção, M. E. Camilo, L. R. P. Kassab, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, N. U. Wetter, "Frequency upconversion properties of Tm³⁺ doped TeO₂-ZnO glasses containing silver nanoparticles », *J. All. Comp.* 536, S504-S506, (2012).
- ²⁵ M. J. V. Bell, V. Anjos, L. M. Moreira, R. F. Falci, L. R. P. Kassab, D. S. da Silva, J. L. Doualan, P. Camy and R. Moncorgé. "Laser emission of a Nd-doped mixed tellurite and zinc oxide glass". p.1590-1594. Vol. 31, No. 7, July 2014, *J. Opt. Soc. Am. B.*
- ²⁶ B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions", *Phys. Rev.* 127, 750 (1962)
- ²⁷ G.S. Ofelt, "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions", *J. Chem. Phys.* 37, 511 (1962).
- ²⁸ W.K. Krupke, "Induced emission cross-sections in neodymium laser glasses", *IEEE J. Quant Electron.* QE 10, 450 (1974)
- ²⁹ D. Findlay and R.A. Clay, "The measurement of internal losses in 4-levels lasers" *Phys. Lett.* 20, 277-278 (1966)
- ³⁰ R. Moncorgé, "Current topics in rare-earth lasers" in "Spectroscopic properties of rare-earths in optical materials" eds G. Liu & B. Jacquier, Springer series in Materials Science (2005) Chap. 6, pp 320-378

Title: Non-linear optical properties of mixed tellurite and zinc oxide glass doped with Nd₂O₃ and codoped with silver nanoparticles through ultrafast z-scan spectroscopy

Authors:

M. J. V. Bell, V. Anjos, L. Moreira, R.F. Falci (Laboratório de Espectroscopia de Materiais, Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, Brazil)

L.R.P. Kassab (Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos, Faculdade de Tecnologia de São Paulo, CEETEPS/UNESP, São Paulo, Brazil)

D. S. da Silva (Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da USP, São Paulo, SP, Brazil)

J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé (Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR CNRS-CEA-Ensicaen, Université de Caen, 6 Boulevard Maréchal Juin, F-14050 Caen, France)

Abstract:

The present work reports the non-linear optical properties of (TeO₂-ZnO) bulk tellurite glass doped with Nd³⁺ or codoped with silver nanoparticles. The samples display nonlinear refraction as well as saturable absorption. Reverse saturable absorption could also be observed for the composition containing silver nanoparticles. The measurements were conducted through ultrafast z-scan spectroscopy at 800nm excitation wavelength.

1. Introduction:

Nd³⁺ doped laser materials have a wide variety of applications such as short pulse with high peak power laser systems. Thus, they are very attractive and extensively studied. Also, they have a very interesting ensemble of features, namely, easier 4-levels laser operation mode and usually higher gain cross sections if compared to Yb³⁺ doped laser materials. [1] Even though laser action of Nd³⁺ has been observed in a many solid media such as Nd:YAG systems, the research on Nd³⁺ doped new solid-state laser hosts with specific thermo-mechanical and optical properties is very active. This is the case of some Nd doped nonlinear tellurite glasses [2-8]. They have a conjunction of good thermo-mechanical properties, typical of crystals, and broad-band spectral properties, typical of glasses. Also, a very interesting combination of large nonlinear refractive index (25 times larger than that of silica) , wide transmittance range, and low maximum phonon frequency which allows rare-earth ion laser emissions in a wide spectral range [9] exists in these glasses.

Usually, crystalline laser hosts lead to higher absorption and emission cross sections, while glasses are produced in larger volumes with optimal optical quality at lower cost. In order to minimize the non-radiative multiphonon relaxations and to optimize the quantum efficiency of the ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} emission of Nd³⁺, it is also suitable to work with Nd³⁺ doped host materials with low phonon frequencies and low contents of OH impurities. In that sense, laser emission of Nd³⁺ in glasses has been reported in fluorides [10-12], chalcogenides[13], aluminosilicates[14], germanates[15], and, as just mentioned, in tellurite glasses [2-6]. Among oxo-tellurites, the TeO₂-ZnO glass which is considered here in the present article combines good mechanical stability, chemical durability, high linear refractive index together with low phonon energies (~750 cm⁻¹), a wide transmission window (0.4-6 μm) and a high rare-earth solubility [10, 16, 17]. The large linear refractive index (1.97) [18] of this tellurite glass imply large stimulated emission cross-sections, sometimes larger than for phosphate glasses [19]. These glasses also have high

nonlinear optical properties, which can be used advantageously for the development of Kerr-lens mode-locked sub picosecond lasers.

These tellurite glasses have been also studied these last years for the possibility of using thin films for the fabrication of rib waveguides [20], and for the possibility of increasing the luminescent quantum yield of rare-earth ions in general by codoping the materials with silver nanoparticles [21, 22]. Recently encouraging improvements have been reported regarding the laser performance of a TZO (TeO₂-ZnO) mixed tellurite and zinc oxide glass doped with 0.5% and 1% (wt.)Nd³⁺. In those works, laser slope efficiencies of 21% and 8% were observed, respectively [23,24]. That result motivated the work shown in this work. Here, the nonlinear properties of the TZO matrix of the same composition and codoped with silver nanoparticles. Four different samples were analyzed, only one codoped with silver nanoparticles. They displayed high nonlinear refractive indices and saturable absorption behavior at 800nm.

2. Experimental details

The first three samples were prepared by using the melting quenching technique with the following composition (in wt%): 85%TeO₂-15%ZnO(TZO). They were doped with 0.5%, 1.0%, 2.0%Nd₂O₃ (TZO:x%Nd). Reagents were melted at 800 °C in an platinum crucible for 20 min, quenched in a pre-heated brass mold, annealed at 325 °C for 2h, and cooled down to room temperature during 2h to avoid internal stresses. The fourth sample was prepared using the same process with the only change in the doping composition. Here it has been added 1.0%Nd₂O₃ and 1%AgO₃ (wt.) (TZO:1%Nd:1%Ag). At the end of the fabrication process, the sample goes through a 24h thermal treatment in order to form the silver nanoparticles.

Absorption spectra were measured in a Perkin-Elmer LAMBDA 9 spectrophotometer in wavelength range from 350 to 1000nm.

The nonlinear optical features were obtained through ultrafast single beam z-scan setup displayed in fig.1. The excitation beam is a Mai Tai HP, Ti:Safire NIR, 100fs pulsed Gaussian beam linearly polarized. There is a Glan-Laser linear polarizer (GL5) mounted on the laser output in order to control the output intensity. Just after the GL5, there is the first lens which focuses the excitation beam in the sample posed on a displacement stage. After crossing the sample the beam goes through the aperture that is set either open or partially (50%) closed depending on the experiment needs – nonlinear refraction demands closed aperture, while nonlinear absorption demands open aperture. Then, the beam crosses a lens that collimates the signal into a silicon detector connected to a computer.

3. Absorption spectra

The UV-VIS-NIR absorption (absorption coefficient) spectrum of the samples, registered between 350 nm and 950 nm is shown in Fig. 2. The features corresponding to the main absorption transitions of Nd³⁺ from ⁴I_{9/2} fundamental level to excited levels ⁴F_{3/2}(890nm), ⁴F_{5/2}+²H_{9/2}(808 nm), ⁴F_{7/2}+⁴S_{3/2}(750nm), ⁴F_{9/2}(690nm), ⁴G_{5/2}+²G_{7/2}(580nm) and ⁴G_{7/2}+⁴G_{9/2}+²K_{13/2} have been identified and highlighted in the figure. As expected for a glass, the absorption features appear as broad bands. Also it is interesting to notice that the addition of silver nanoparticles (TZO:1%Nd:1%Ag) to the initial composition (TZO:1%Nd) have resulted in a reasonable enhancement of the absorption.

The linear absorption coefficients (α_0) correspondent to the chosen excitation wavelength for each sample can be found at table 1.

4. Nonlinear Refraction

Nonlinear refraction of the four samples was examined with the aid of the z-scan setup depicted on fig.1. To evaluate the nonlinear refraction of a transparent medium the aperture should be set partially closed, thus the closed aperture (C.A.) experiment. Namely, the aperture is set open by 50%, to let only the center of the spot at far field pass to the detector. The data acquisition is done by the computer and analyzed with the aid of origin™.

Fig. displays the normalized transmittance at 0.7GW/cm² for all samples. Three of them were excited at 800nm. Only the TZO:2%Nd sample was excited at 790nm, since it was damaged at the attempt to execute the experiment at 800nm. These data were fitted to the following expression [26, 27]:

$$T(x, \Delta\Phi_0) = 1 - \frac{4x\Delta\Phi_0}{(x^2+1)(x^2+9)} \quad (1)$$

$$\Delta\Phi_0 = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) Z_0 I_0 n_2, \quad x = \frac{Z}{Z_0}$$

Where $\Delta\Phi_0$ is nonlinear phase with the sample at the focus, Z_0 is the Rayleigh length, Z the sample position relative to the focus ($Z=0$ mm), λ is the excitation laser wavelength, n_2 is the nonlinear refractive index and I_0 is the peak intensity.

With the results obtained from the data fitting it is possible to obtain the value of n_2 . These results are available at tab.2 along with their ratio to the SiO₂ nonlinear refractive index ($n_{2(\text{SiO}_2)}=2.5 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{W}$ [28]). Even though the TZO:0.5%Nd sample show a low ratio in comparison to the other samples specially the TZO:2.0%Nd.

Table 3 shows the nonlinear refractive indices for other Nd laser glasses at 1064nm[29]. Apart from the TZO:0.5%Nd sample, the samples presented in this work show comparable or higher refractive index. This feature is directly related to Kerr effect [26,27] and therefore would possibly be applied as mode-locking laser media.

5. Nonlinear Absorption

The nonlinear absorption have been studied through open aperture (O.A.). The experimental setup is de same described with the 100% aperture opening. Also, the excitation intensity has been set from 0.024 up to 0.692 Gw/cm². With the intensity variation is was possible to observe the sample absorption behavior face to the increasing incident intensity.

All samples showed to be saturable absorbers. Those doped only with Nd³⁺ displayed the same kind of signal as depicted at fig.4A, while the codoped sample showed to reverse saturable absorption at low intensity and saturable absorption at higher intensity (fig.5A).

The Nd only doped samples showed to be in agreement with the theory developed by Gu et all [30] and thus were analyzed accordingly. The total absorption coefficient (α) is described as follows [31]:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2(I)I \quad (2)$$

$$\alpha_2(I) = \frac{\alpha_0}{\sqrt{1+I/I_s}}$$

Where α_0 is the linear absorption coefficient, α_2 is the saturable absorption function of the incident intensity I and I_s the saturation intensity.

The normalized transmittance fitting distribution:

$$T(x) = e^{\alpha_0 l} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{-(\alpha_0 l)^m}{m!} q_m(\rho) \right] \quad (3)$$

Where, for ultra-short pulses and so quasi continuum excitation regime: $\rho = \frac{I_0}{I_s(1+x^2)}$.

In addition, for practical proposes, here only the first 3 terms q_m were applied:

$$\begin{aligned} q_1(\rho) &= \frac{2}{\rho} \left[(1+\rho)^{1/2} - 1 \right] \\ q_2(\rho) &= \frac{1}{2(1+\rho)} + \frac{\ln(1+\rho)}{2\rho} \\ q_3(\rho) &= \frac{2}{5\rho} \left[1 - \frac{1}{(1+\rho)^{5/2}} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

When applied, (3) returns the value of the ratio I_0/I_s . Then it is possible to plot $(I_0/I_s)^{-1}$ as function of I_0 and so calculate I_s as depicted in fig. 4B for sample TZO:1.0%Nd. The same process have been applied to the TZO:0.5%Nd and TZO:2.0%Nd data, the results are in tab.4. None of the TZO:x%Nd samples showed reverse saturable absorption making the excited state absorption crosssection (σ_{ESA}) not available (N/A) through O.A. z-scan measure.

Figure 5A shows the O.A. z-scan data for the TZO:1.0%Nd:1.0%Ag sample. It is possible to notice that its behavior differs clearly from the other samples and so, this material needed a different approach analysis. Firstly, it shows reverse saturable absorption [27] at lower incident intensity, and when this intensity increases, it is possible observe also saturable absorption. These two phenomena should be taken into account in the calculation of nonlinear absorption [27,30]:

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha(I) \quad (5)$$

$$\Delta\alpha(I) = -\frac{\sigma_{ESA}\lambda F}{2hc} + \frac{a_0}{1 + \frac{I}{I_s}} \quad (6)$$

Where $\Delta\alpha(I)$ is the nonlinear part of the total absorption coefficient as function of the excitation intensity (I), F is the excitation beam fluency $F = It_{pulse}$ (t_{pulse} is the pulse width), h is the Plank's constant, c is the speed of light, λ is the excitation beam wavelength, σ_{ESA} is the excited state absorption crosssection.

The following expression [27] have been used to fit normalized transmittance (fig.5A) of the O.A. z-scan data:

$$T(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^n}{(1+x^2)^n (n+1)^{3/2}} \quad (7)$$

$$q_0 = l_{eff} \Delta\alpha(I_0) \quad (8)$$

Where $l_{eff} = (1 - e^{-\alpha_0 l}) / \alpha_0$ is the effective sample thickness. Also, for practical reasons, n is taken up to 3. The fitting in use of expression (7) returns the value for q_0 and so, for $\Delta\alpha(I_0)$. This value is plotted as function of I_0 in fig.5B. With aid of expression (6), the fitting returned the values for I_S and σ_{ESA} available in tab.4.

Saturable absorbers are optical materials with a certain optical loss reduced at high optical intensities. In media with absorbing dopant ions, like the TZO samples in this work, when receive a strong optical intensity it leads to depletion of the ground state of these ions. Their main applications are passive mode locking and Q-switching of lasers. However, saturable absorbers are also useful for purposes of nonlinear filtering outside laser resonators, such as cleaning up pulse shapes [32-36].

The three TZO:Nd samples show to saturable absorbers with different I_S for each concentration. They demand furthers examinations such as recovery time and damage threshold to better define a potential application for these materials.

On the other hand, the TZO:Nd:Ag sample showed a similar and yet completely different behavior, at reversible saturable absorption and saturable absorption. Looking only at the z-scan signals it resembles the TZO:2.0%Nd behavior. While when looking at other spectroscopic features like linear absorption it is closely to the TZO:1.0%Nd. Therefore, delivering unexpected results that deserve further investigation such as laser emission tests.

6. Conclusion

Mixed tellurite doped and codoped glasses samples nonlinear optical characteristics were studied with the aid of ultrafast z-scan procedure. They revealed high nonlinearities making these samples promising candidates for applications such as Q-switching laser media.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian agencies CAPES, FAPEMIG National Institute of Photonics (INCT Project/CNPq), CAPES/COFECUB, and CNPq.

Figures

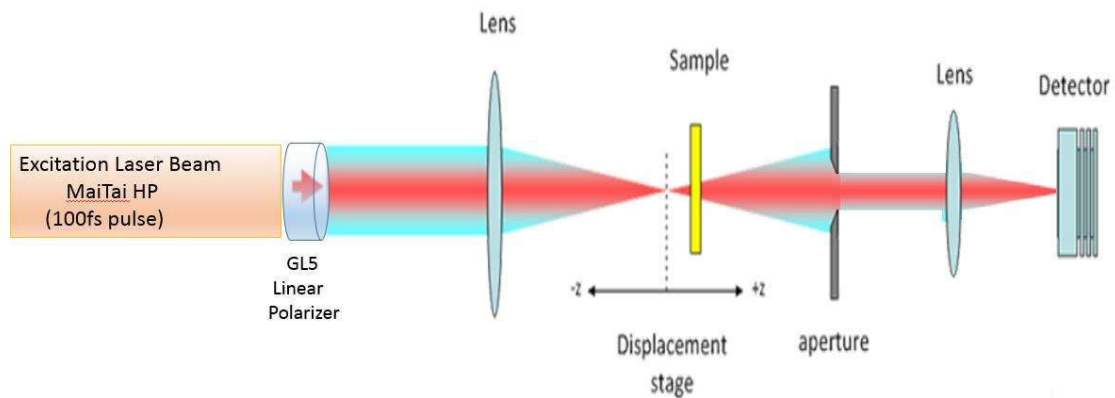


Figure 1- Z-scan experimental setup.[25]

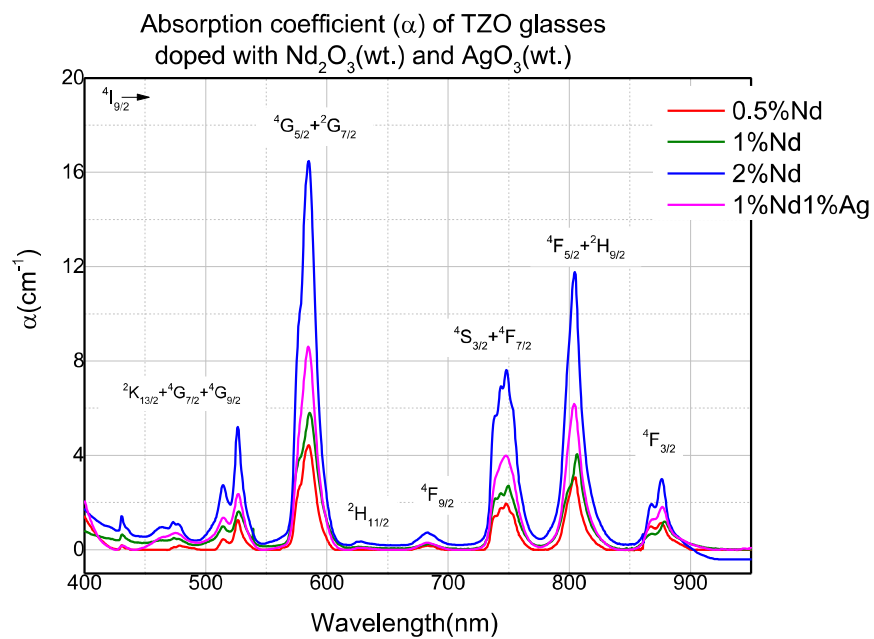


Figure 2- UV-Vis-NIR absorption spectra for the doped TZO samples.

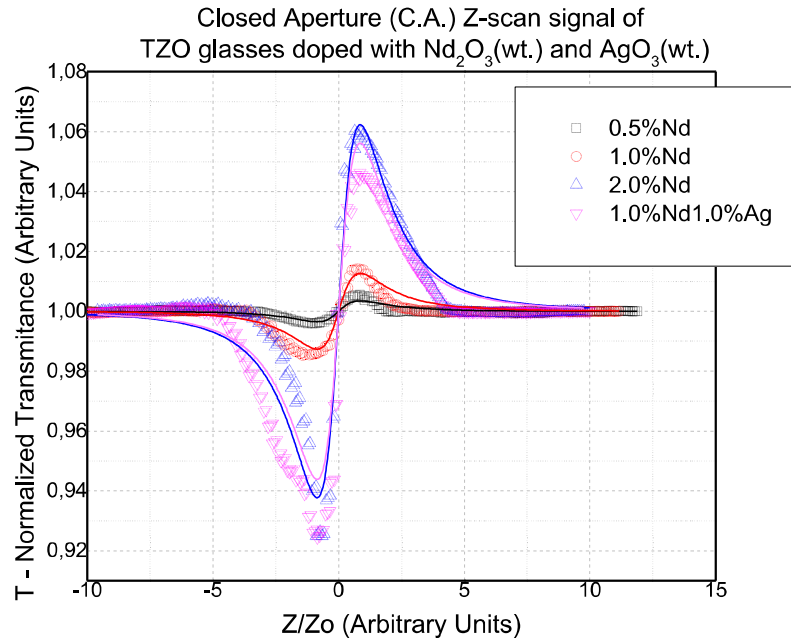


Figure 1- Closed Aperture (C.A.) Z-scan signal for TZO samples.

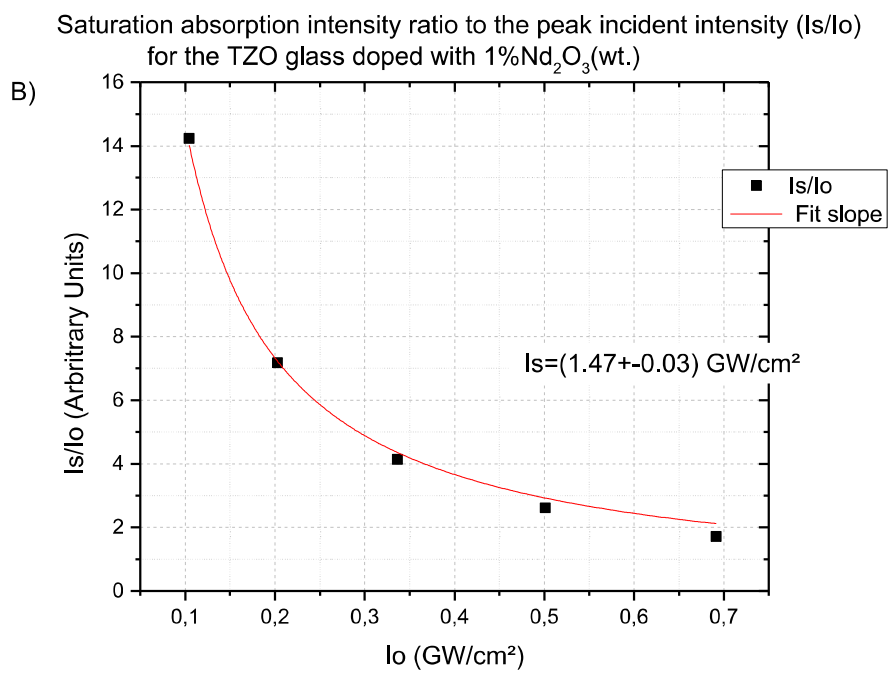
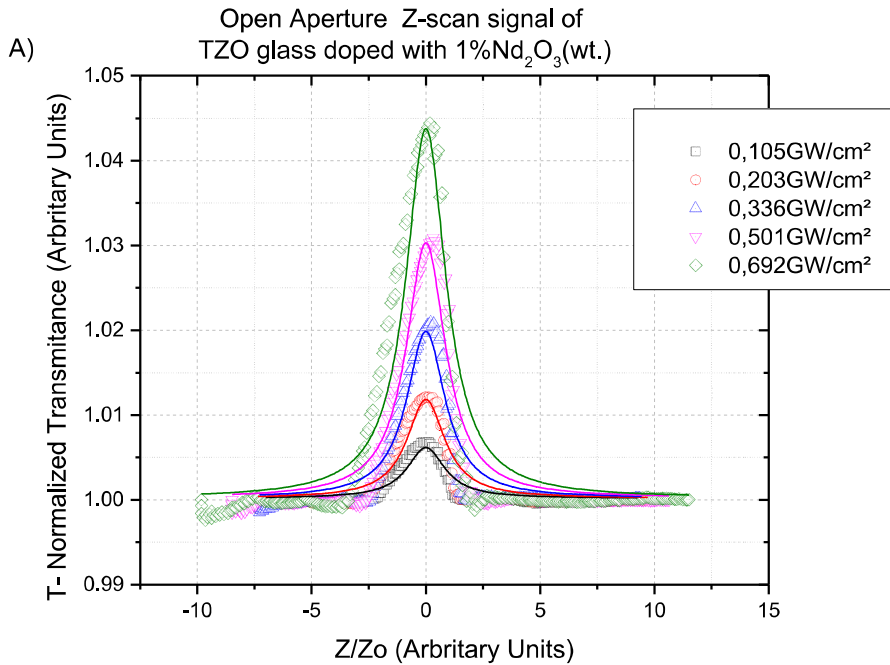


Figure 4- A)Open Aperture (O.A.) Z-scan signal for TZO: 1%Nd(wt.) sample and B)Saturation intensity(I_s) ratio to the peak excitation intensity(I₀) as function of I₀.

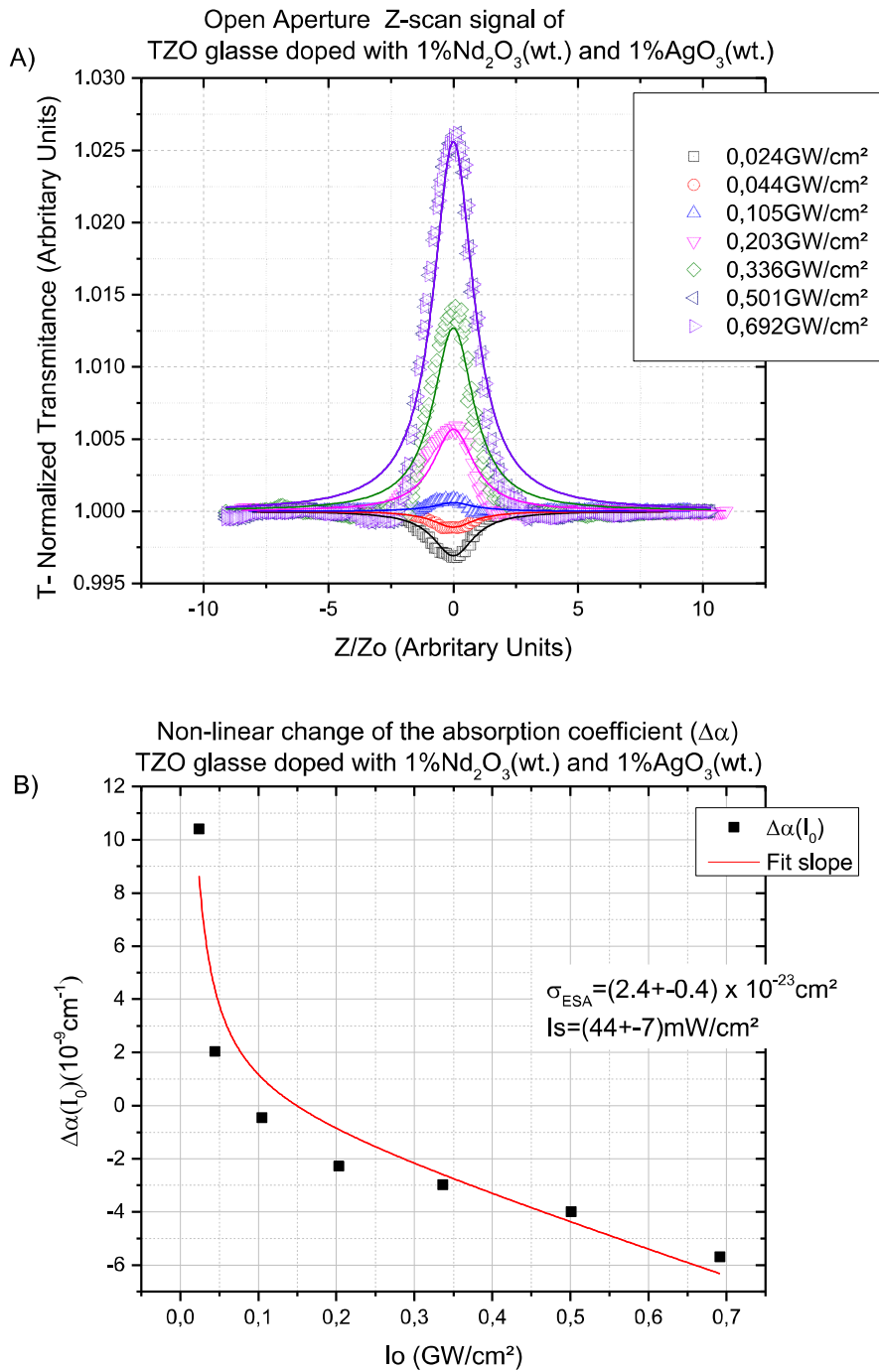


Figure 5- A) Open Aperture (O.A.) Z-scan signal for TZO: 1%Nd: 1%Ag(wt.) sample and B) Absorption coefficient variation ($\Delta\alpha$) as function of the peak excitation intensity (I_0).

Tables

Table 1- TZO samples parameters.

Sample	Linear absorption coefficient α_0 (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Thickness l(mm)
TZO:0.5%Nd	2.45	800	1.95
TZO:1%Nd	2.63	800	1.65
TZO:2%Nd	1.70	790	3.20
TZO:1%Nd:1%Ag	4.85	800	2.98

Table 2- TZO nonlinear refractive indices (n_2).

Sample	Nonlinear refractive index n_2 (10 ⁻¹⁶ cm ² /w)	Wavelength (nm)	Ratio to $n_2(\text{SiO}_2)$ $n_2/n_{2(\text{SiO}_2)}$
TZO:0.5%Nd	0.415	800	0.17
TZO:1%Nd	17.629	800	7.05
TZO:2%Nd	35.658	790	14.26
TZO:1%Nd:1%Ag	10.897	800	4.36

Table 3- Nonlinear refractive indices (n_2) for other Nd doped laser glasses at 1064nm [29].

Nd Laser Glass	Type	Refractive index n_0	Nonlinear refractive index n_2 (10 ⁻¹⁶ cm ² /w)
Silicate	C-835	1.50	5.10
Silicate	C-2828	1.53	5.69
Silicate	ED-2	1.57	4.05
Phosphate	EV-1	1.51	2.53
Phosphate	LHG-5	1.54	3.15
Phosphate	LHG-6	1.53	2.76
Phosphate	Q-88	1.54	3.11
Fluorophosphate	A86-82	1.49	2.00
Fluorophosphate	LG-212	1.43	1.44
Fluoroberyllate	B-121	1.34	1.03

Table 4 - TZO samples nonlinear absorption results.

Sample	Saturation Intensity I_s (Gw/cm ²)	Wavelength (nm)	Excited State Absorption Crosssection σ_{ESA} (10 ⁻²³ cm ²)
TZO:0.5%Nd	3.3±0.6	800	N/A
TZO:1%Nd	0.85±0.04	800	N/A
TZO:2%Nd	1.35±0.06	790	N/A
TZO:1%Nd:1%Ag	(4.4±0.7)×10 ⁻¹¹	800	2.4±0.4

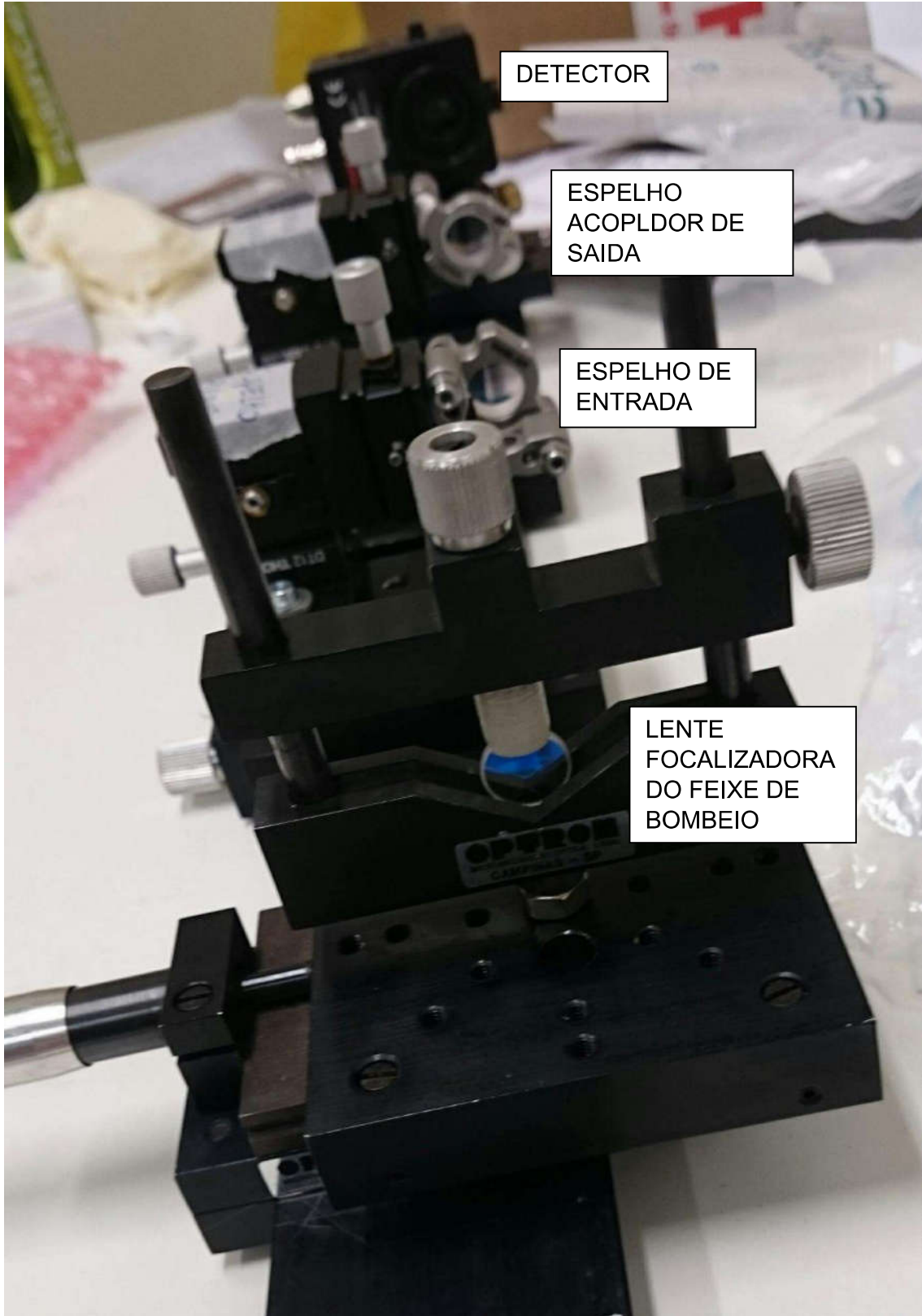
References

1. "Handbook of Lasers and Optics", Solid-State Lasers/Nd lasers, F. Träger ed., Springer, New-York, pp 636-648 (2007)
2. J.C. Michel, D. Morin et F. Auzel, "Propriétés spectroscopiques et effet laser d'un verre tellurite et d'un verre phosphate dopés en néodyme", *Rev. Phys. Appl.* 13, 859 (1978)
3. A. Miguel, J. Azkargorta, R. Morea, I. Iparraguirre, J. Gonzalo, J. Fermamdez, and R. Balda. "Spectral study of the stimulated emission of Nd³⁺ in fluorotellurite bulk glass" *Opt. Expr.* 21, 009298 (2013).
4. H. Kalaycioglu, H. Cankaya, G. Ozen, L. Ovecoglu, and A. Sennaroglu, "Lasing at 1065 nm in bulk Nd³⁺-doped telluride-tungstate glass," *Opt. Commun.* 281(24), 6056–6060 (2008).
5. I. Iparraguirre, J. Azkargorta, J. M. Fernández-Navarro, M. Al-Saleh, J. Fernández, and R. Balda, "Laser action and upconversion of Nd³⁺ in tellurite bulk glass," *J. NonCryst. Solids* 353(8-10), 990–992 (2007)
6. N. Lei, B. Xu, and Z. H. Jiang, "Ti-sapphire laser pumped Nd-tellurite glass laser," *Opt. Commun.* 127(4-6) 263–265 (1996).
7. W. Ryba-Romanowski, S. Golab, L. Cichosz and B.J. Ttzebiatowska, "Influence of temperature and acceptor concentration on energy transfer from Nd³⁺ to Yb³⁺ and from Yb³⁺ to Er³⁺ in tellurite glass", *J. Non-Cryst. Solids* 105, 295 (1988).
15
8. J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, J.L. Jackel, V.L. da Silva and Y. Silberberg, "1.3 μm emission of neodymium and praseodymium in tellurite-based glasses", *J. NonCryst. Solids* 178, 109 (1994).
9. R. A. H. El-Mallawany, **Tellurite Glasses Handbook-Physical Properties and Data**, (CRC Boca Raton, FL2001).
10. R. R. Petrin, M. L. Kliewer, J. T. Beasley, R. C. Powell, I. D. Aggarwal, and R. C. Ginther, "Spectroscopy and laser operation of Nd:ZBAN glass," *IEEE J. Quantum Electron.* 27(4), 1031–1038 (1991).
11. J. Azkargorta, I. Iparraguirre, R. Balda, J. Fernández, E. Dénoue, and J. L. Adam, "Spectroscopic and Laser Properties of Nd³⁺ in BiGaZLuTMn Fluoride Glass," *IEEE J. Quantum Electron.* 30(8), 1862–1867 (1994).
12. J. Azkargorta, I. Iparraguirre, R. Balda, and J. Fernández, "On the origin of bichromatic laser emission in Nd³⁺-doped fluoride glasses," *Opt. Expr.* 16(16), 11894–11906 (2008).
13. T. Schweizer, D. W. Hewak, D. N. Payne, T. Jensen, and G. Huber, "Rare-earth doped chalcogenide glass laser," *Electron. Lett.* 32(7), 666–667 (1996).
14. D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, J. H. Rohling, and M. L. Baesso, "Laser emission at 1077 nm in Nd³⁺-doped calcium aluminosilicate glass", *Appl. Phys. B* 77, 59-63 (2003).
15. J. Fernandez, I. Iparraguirre, R. Balda, J. Azkargorta, M. Voda, and J. M. Fernandez-Navarro, "Laser action and upconversion of Nd³⁺ in lead-niobium-germanate bulk glass," *Opt. Mater.* 25(2), 185–191 (2004).
16. J. S. Wang, E. M. Vogel, and E. Snitzer, "Tellurite glass: a new candidate for fiber devices," *Opt. Mater.* 3(3), 187–203 (1994)
17. A. Jha, S. Shen, and M. Naftaly, "Structural origin of spectral broadening of 1.5-μm emission in Er³⁺ doped tellurite glasses," *Phys. Rev. B* 62(10), 6215–6227 (2000)
18. H.A.A. Sidek, S. Rosmawati, Z.A. Talib, M.K. Halimah and W.M. Daud. "Synthesis and Optical Properties of ZnO-TeO₂ Glass System". *Am. J. Applied Sci.*, 6 (8): 1489-1494 (2009)

19. M. J. Weber, "Science and technology of laser glass," *J. Non-Cryst. Solids* 123(1-3), 208–222 (1990)
20. V. D. Del Cacho, A. L. Siarkowski, N. Morimoto, H. V Borges, L. R. P. Kassab, "Fabrication and characterization of TeO₂-ZnO rib waveguides" *ECS Transactions* 31 (1) 219 (2010).
21. L. R. P. Kassab, L. F. Freitas, T. A. A. de Assumpção, D. M. da Silva, C. B. de Araújo, "Frequency upconversion properties of Ag: TeO₂-ZnO nanocomposites codoped with Yb³⁺ and Tm³⁺ ions" *Appl. Phys. B* 104, 1029 (2011).
22. T. A. A. de Assumpção, M. E. Camilo, L. R. P. Kassab, A. S L Gomes, C B de Araújo, N U Wetter, "Frequency upconversion properties of Tm³⁺ doped TeO₂-ZnO glasses containing silver nanoparticles », *J. All. Comp.* 536, S504-S506, (2012).
23. M. J. V. Bell, V. Anjos, L. M. Moreira, R. F. Falci, L. R. P. Kassab, D. S. da Silva, J. L. Doualan, P. Camy and R. Moncorgé. "Laser emission of a Nd-doped mixed tellurite and zinc oxide glass". p.1590-1594. Vol. 31, No. 7, July 2014, *J. Opt. Soc. Am. B*.
24. M. J. V. Bell, V. Anjos, L. M. Moreira, R. F. Falci, L. R. P. Kassab, D. S. da Silva, J. L. Doualan, P. Camy and R. Moncorgé. "The effects of Nd₂O₃ concentration in the laser emission of TeO₂-ZnO glasses". (Artigo 2, ainda nao publicado)
25. Modified from <http://simphotek.com/bckg/images/z-scan.2.png> accessed in Oct.2015.
26. M. Sheik-Bahae, et al. *IEEE J. Quant. Electron.* 26, 760 (1990).
27. E. W. Van Stryland, M. Sheik-Bahae . "Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials", M. G. Kuzyk and C. W. Dirk, Eds., page 655-692, Marcel Dekker, Inc., 1998.
28. D. N. Christodoulides, I. C. Khoo, G. J. Salamo, G. I. Stegeman, E.W. Van Stryland. "Nonlinear refraction and absorption: mechanisms and magnitudes". *Advances in Optics and Photonics* 2, 60–200 (2010).
29. D. C. Brown. "High-Peak-Power Nd: Glass Laser Systems". Springer, April 17, 2013 - 278 ps.pp 52.
30. Gu, Bing Fan, Ya-Xian ,Wang, Jin, Chen, Jing ,Ding, Jianping, Wang, Hui-Tian, Guo, Bin. "Characterization of saturable absorbers using an open-aperture Gaussian-beam Z-scan". *Phys. Rev. A*.73.6,065803,4,(2006).
31. G. A. Swartzlander, Jr., H. Yin, and A. E. Kaplan, *J. Opt. Soc. Am. B* 6, 1317 (1989).
32. U. Keller et al., "Semiconductor saturable absorber mirrors (SESAMs) for femtosecond to nanosecond pulse generation in solid-state lasers", *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2, 435 (1996)
33. Z. Burshtein et al., "Excited-state absorption studies of Cr⁴⁺ ions in several garnet host crystals", *IEEE J. Quantum Electron.* 34 (2), 292 (1998)
34. F. Shohda et al., "147 fs, 51 MHz soliton fiber laser at 1.56 μm with a fiber-connector-type SWNT/P3HT saturable absorber", *Opt. Express* 16 (25), 20943 (2008)
35. D. D. Hudson et al., "Nonlinear femtosecond pulse reshaping in waveguide arrays", *Opt. Lett.* 33 (13), 1440 (2008)
36. T. Tsai et al., "Passively Q-switched erbium all-fiber lasers by use of thulium-doped saturable-absorber fibers", *Opt. Express* 18 (10), 10049 (2010)

ANEXO E

FOTO DA CAVIDADE RESSONANTE EM
DESENVOLVIMENTO NO LEM



DETECTOR

ESPELHO
ACOPLADOR DE
SAIDA

ESPELHO DE
ENTRADA

LENTE
FOCALIZADORA
DO FEIXE DE
BOMBEIO