UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

*"Desenvolvimento de um espectrofotômetro a laser de centro de cor aplicado ao
estudo de cristais de $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ "*

José Luis Fabris

Tese apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos para obtenção do título de
Doutor em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

Departamento de Física e Ciências dos Materiais
São Carlos - São Paulo

1994

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE JOSE LUIZ FABRIS APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10/03/1994

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Máximo Siu Li

Prof. Dr. Jarbas Caiado de Castro Neto

Prof. Dr. René Ayres Carvalho

Profa. Dra. Ana Regina Black

Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Junior

RESUMO

Este trabalho se encontra dividido em duas partes. Em uma parte inicial, relatamos a construção e caracterização de um *laser de centro de cor* (LCC) com meio ativo de $\text{KCl}:\text{Li}^+$, operando de forma sintonizável no infravermelho na região em torno de $2,7 \mu\text{m}$. São descritas três configurações distintas para a cavidade do laser, e fazemos um estudo comparativo do desempenho do LCC para os três casos.

Na segunda parte, o laser de centro de cor foi transformado em um espectrofotômetro de duplo feixe de alta resolução (largura de linha $\delta\nu < 0,2 \text{ cm}^{-1}$), com o qual passamos a estudar amostras cristalinas de NaF multiplamente dopadas com impurezas moleculares OH^- e monoatômicas Cu^+ . Relatamos novas características desse material, que surgem em virtude da interação entre as referidas impurezas. Dentre essas características, temos o surgimento de um espectro complexo de linhas deslocadas para menores energias com relação à banda de absorção do modo de estiramento do OH^- . Parâmetros de anarmonicidade são analisados, os quais sugerem a existência de anarmonicidade elétrica em adição à anarmonicidade mecânica. Estudos da dependência das larguras das bandas de absorção com a temperatura juntamente com medidas de TSDC (corrente de despolarização termo-estimulada), revelaram a existência de um comportamento diferente daquele de rotor quase livre encontrado para o OH^- em vários halogenetos alcalinos. Os resultados mostraram que no cristal de NaF tanto o OH^- isolado quanto o acoplado estão permanentemente orientados.

ABSTRACT

This work has two parts. The starting one is related with the construction and characterization of a tunable color center laser (CCL) with an active medium of KCl:Li^+ , which works in the mid infrared region around $2.7\text{ }\mu\text{m}$. It is discussed three different configurations set up for the laser cavity, and the profile of each case is compared between each other.

For the second part, the color center laser is used as the source of a high resolution double beam spectrophotometer (line width $\delta\nu < 0.2\text{ cm}^{-1}$). The spectrophotometer is used to study multiple doped NaF crystal samples, with OH^- molecules and monoatomic Cu^+ impurities. New optical properties are found due to assumed coupling interaction between both impurities, which gives rise to a more complex spectrum where several lines are displaced to lower energies relative to the main OH^- stretching mode absorption. Some anharmonic effects are observed, which suggests the existence of electric anharmonicity added to the mechanical one. Further study of the bandwidth temperature dependence, together with thermally stimulated depolarization current measurements, reveal a different behavior of the usual OH^- quasi-free rotor found in several alkali halides. The results show that for the NaF crystal the isolated and coupled OH^- ions are permanently oriented.

Agradecimentos

Desejo expressar meu reconhecimento a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização dessa tese. Em particular ao Prof. Dr. Máximo Siu Li, que orientou o desenvolvimento da pesquisa, e aos técnicos Jonas, Frigo e Edivaldo, que contribuíram de forma definitiva para a finalização do trabalho.

Ao Grupo de Crescimento de Cristais, em particular ao Dr. Antônio Carlos Hernandez, pelas amostras de $\text{KCl}:\text{Li}^+$ e $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$. Também ao Dr. W. Gellermann e ao Dr. S. Kapphan pelo fornecimento de amostras que foram usadas paralelamente com as fornecidas pelo Grupo de Crescimento de Cristais do IFQSC.

Ao Prof. Dr. Otaciro Rangel, pelas medidas de EPR, e aos técnicos das oficinas de Ótica, Mecânica e Criogenia.

Ao Prof. Dr. Francisco C. Nart do Departamento de Físico-Química, pela utilização do espectrofotômetro Bomem DA-8, e ao grupo de Biofísica pelo uso da mesa digitalizadora.

Finalmente, aos órgãos financiadores Fapesp, Capes, CNPq e Finep.

ÍNDICE

	página
Resumo.....	ii
Abstract.....	iii
Agradecimentos.....	iv
Índice.....	v
Índice de figuras e tabelas.....	vii
Considerações iniciais.....	x

CAPÍTULO 1 - TEORIA

1.1. Introdução à Emissão Estimulada.....	02
1.2. Condições Limiares em Lasers.....	03
1.2.1. Limiar de Inversão de População.....	03
1.2.2. Análise do Ganho.....	07
1.3. O Laser de Centro de Cor (LCC).....	07
1.3.1. Meio Ativo para o LCC.....	07
1.3.2. A Cavidade do LCC.....	13
1.3.3. Análise do Feixe Laser.....	16
1.3.4. Duas Configurações para Operação Sintonizável do LCC.....	21
1.3.4.1. Configuração com Rede de Difração em Montagem de Littrow.....	22
1.3.4.2. Configuração com Expansor de Feixe e Rede de Difração em Montagem de Littrow.....	25
1.3.4.3. Número de Passagens do Feixe Laser pela Cavidade.....	26
1.4. O Íon OH^- em Cristais.....	27
1.5. O Íon Cu^+ em Cristais.....	28
1.6. Interação de Íons Moleculares OH^- com Outros Defeitos em Cristais.....	31

CAPÍTULO 2 - TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. Amostras Cristalinas Utilizadas.....	34
2.2. Sistema de Coloração do Meio Ativo do LCC.....	34
2.3. Medidas de Absorção Óptica.....	36
2.4. O LCC como Espectrofotômetro Infravermelho.....	37

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1. O Laser de Centro de Cor.....	41
3.1.1. Preparação do Meio Ativo do LCC.....	41
3.1.2. Operação não Sintonizável do LCC.....	44
3.1.3. Operação Sintonizável do LCC com uma Rede de Difração em Montagem de Littrow.....	46
3.1.4. Operação Sintonizável do LCC com Expansor de Feixe e uma Rede de Difração em Montagem de Littrow.....	50
3.1.5. Operação do LCC como Espectrofotômetro com Expansor de Feixe e Rede de Difração em Montagem de Littrow.....	53
3.2. O Cristal de $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$	54
3.2.1. Polimento do NaF.....	54
3.2.2. As Impurezas OH^- e Cu^+ no NaF.....	55
3.2.3. Espectros de Absorção UV do $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$	56
3.2.4. Espectros de Absorção IV (3600 cm^{-1}) do $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$	59
3.2.5. Espectros de Absorção IV (7000 cm^{-1}) do $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$	63
3.2.6. Monitoração da Profundidade de Difusão do Cu^+	67
3.2.7. Influência da Temperatura no Espectro de Absorção IV (3600 cm^{-1}).....	69

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES

4.1. Vantagens da Espectroscopia Laser.....	76
4.2. Considerações Comparativas sobre as Configurações do LCC.....	77
4.3. A Interação Cu^+ - OH^-	79
Sugestões para Trabalhos Futuros.....	81
Anexo A(I) - Qualidade do Feixe Laser.....	83
Referências.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

CAPÍTULO 1 - TEORIA

1.2.1.(1). Representação de uma Cavidade Óptica Ressonante.....	04
1.3.1.(1). Modelo Iônico e Níveis de Energia do Centro F.....	08
1.3.1.(2). Modelo Iônico e Níveis de Energia do Centro $F_A(\text{II})$	09
1.3.1.(3). Ciclo Óptico do Centro $F_A(\text{II})$	12
1.3.2.(1). Representação Esquemática da Cavidade do LCC.....	13
1.3.3.(1). Representação Esquemática do Perfil Gaussiano de um Feixe Laser.....	18
1.3.3.(2). Parâmetros do Feixe na Cavidade do Laser.....	19
1.3.3.(3). Representação Esquemática dos Elementos Relevantes da Cavidade do LCC para Cálculo da Segunda Cintura do Feixe.....	21
1.3.4.1.(1). Vista Lateral de uma Rede de Difração.....	23
1.3.4.2.(1). Arranjo Esquemático da Cavidade do LCC com Expansor de Feixe e uma Rede de Difração em Montagem de Littrow.....	25
1.5.(1). Níveis de Energia do Íon Cu^+	30

1.5.(2). Espectro de Absorção UV do NaF:Cu ⁺	31
---	----

CAPÍTULO 2 - TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS EXPERIMENTAIS

2.2.(1). Sistema de Coloração Aditiva Empregado.....	35
2.4.(1). Arranjo Experimental do LCC como Espectrofotômetro.....	37

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1.1.(1). Espectros de Absorção do KCl:Li ⁺ com Centros F e F _A (II).....	43
3.1.2.(1). Relação entre os Parâmetros das Cavidades Transformada e Real.....	45
3.1.3.(1). Espectro Parcial das Linhas de Absorção do Vapor d'água Atmosférico obtido com o LCC com uma Rede de Difração em Montagem de Littrow.....	47
3.1.3.(2). Gráfico Mostrando a Largura do Feixe do LCC.....	48
3.1.3.(3). Largura do Feixe $\omega(z)$ do LCC Medida em Diversas Distâncias.....	49
3.1.4.(1). Espectro Parcial de Absorção do Vapor d'água Atmosférico Obtido com o LCC na Configuração de Duas Redes.....	52
3.1.5.(1). Espectro de Absorção do Vapor d'água Atmosférico Mostrando a Melhor Resolução Obtida com o LCC.....	54
3.2.2.(1). Absorção Vibracional do OH ⁻ no Cristal de NaF a 100 K.....	56
3.2.3.(1). Absorção UV do NaF:Cu ⁺ :OH ⁻ para Duas Temperaturas.....	57
3.2.3.(2). Comportamento das Intensidades das Bandas de Absorção UV do NaF:Cu ⁺ :OH ⁻ à 100 K Mediante a Realização de Tratamentos Térmicos.....	58
3.2.4.(1). Espectro de Absorção IV do NaF:Cu ⁺ :OH ⁻ a 100 K.....	60
3.2.4.(2). Intensidade das Bandas de Absorção IV do NaF:Cu ⁺ :OH ⁻	

a 100 K Mediante a Realização de Tratamentos Térmicos.....	61
3.2.4.(1). Tabela com os Números de Onda e Coeficientes de Absorção das Linhas em Torno de 3600 cm^{-1}	62
3.2.5.(1). Espectro de Absorção na Região de 7000 cm^{-1} do $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ na Temperatura de 100 K.....	63
3.2.5.(2). Relação entre os Coeficientes de Absorção Vibracional das Transições $0\rightarrow 1$ e $0\rightarrow 2$ para Diferentes Concentrações de Defeitos.....	64
3.2.5.(3). Espectro Comparativo IV para as Transições Vibracionais $0\rightarrow 1$ e $0\rightarrow 2$ a 100 K no $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$	65
3.2.5.(1). Tabela com os Números de Onda e Anarmonicidade das Linhas de Absorção mais Intensas a 100 K.....	67
3.2.6.(1). Arranjo Experimental para Determinação do Grau de Uniformidade de Difusão do Cu^+ nos Cristais de $\text{NaF}:\text{OH}^-$	68
3.2.6.(2). Gráfico Comparando a Uniformidade da Difusão de Cu^+ no $\text{NaF}:\text{OH}^-$ para dois Processos de Introdução da Impureza.....	69
3.2.7.(1). Influência da Temperatura nas Larguras de Algumas das Linhas mais Intensas de Absorção do $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$	71
3.2.7.(2). Formato Lorentziano para Algumas Absorções Vibracionais no $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$	72
3.2.7.(3). Influência da Temperatura na Largura e na Área da Absorção Vibracional do OH^- Livre no $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$	74

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES

4.2.1.(1). Tabela com as Principais Características das Diferentes Configurações do LCC.....	77
---	----

Considerações iniciais

Este trabalho descreve a construção de um espectrofotômetro infravermelho para a região de 3700 cm^{-1} ($2,7\text{ }\mu\text{m}$), a partir de um *laser de centro de cor* (LCC). Posteriormente, apresentamos uma aplicação do instrumento no estudo do cristal de NaF dopado simultaneamente com íons Cu^+ e OH^- .

O capítulo 1 é uma introdução teórica, onde inicialmente fazemos uma breve revisão sobre condições básicas em lasers. A seguir, descrevemos o *laser de centro de cor* com mais detalhes, e apresentamos duas configurações que permitem a operação sintonizável do LCC. Encerramos este capítulo teórico com um apanhado geral sobre as características dos íons Cu^+ e OH^- em matrizes cristalinas.

A seguir, no capítulo 2 são detalhados os equipamentos e técnicas experimentais utilizados no decorrer do trabalho, e descrevemos os detalhes da construção e operação do espectrofotômetro laser.

Posteriormente, o terceiro capítulo apresenta os resultados experimentais e também interpretações desses resultados, bem como a aplicação no LCC da teoria descrita no primeiro capítulo. São apresentados dados sobre o funcionamento do LCC de forma *não sintonizada* e de forma *sintonizada* em duas configurações diferentes. Também apresentamos o desempenho do espectrofotômetro por meio da análise das absorções do vapor d'água atmosférico. A seguir passamos aos resultados obtidos no estudo do cristal de $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ com a realização de espectroscopia ultravioleta e infravermelha em diversas amostras.

Finalmente, no capítulo 4, resumizamos e comparamos os dados obtidos nas diversas configurações operacionais do LCC, e posteriormente fazemos algumas considerações finais sobre a interação entre as impurezas Cu^+ e OH^- no cristal de NaF.

CAPÍTULO 1

TEORIA

1.1. INTRODUÇÃO À EMISSÃO ESTIMULADA

Emissão e absorção de radiação

Sistemas atômicos, tais como átomos, íons e moléculas, podem existir somente em certos estados estacionários que correspondem a valores definidos de energia. Transições entre estes estados estacionários podem ocorrer com absorção ou emissão de energia na forma de radiação, ou com transferência de energia de um sistema para outro. Se a transição é radiativa, a frequência ν da radiação emitida ou absorvida pelo sistema é dada pela relação de Bohr:

$$h \nu = E_2 - E_1 \quad 1.1.(1)$$

onde E_1 e E_2 são as energias dos estados que participam da transição e h é a constante de Planck.

Quando um sistema se encontra em um estado excitado, ele pode emitir radiação sem a interferência de qualquer agente externo. Esse processo é chamado *emissão espontânea de radiação*. A probabilidade de que um sistema atômico em um nível n faça uma transição radiativa para um nível inferior m dentro de uma unidade de tempo é chamada probabilidade de emissão espontânea, denotada por A_{nm} .

Transições entre diferentes níveis de energia podem ocorrer não apenas de maneira espontânea, mas também sob forma estimulada por uma radiação eletromagnética de frequência apropriada. Essa discussão foi primeiramente levantada por Einstein na referência (1). A taxa de transição desde um nível superior 2 para um nível inferior 1 é dada por:

$$P_{21} = A_{21} + u_\nu B_{21} \quad 1.1.(2)$$

onde u_ν é a densidade de radiação de frequência ν dada pela eq. 1.1.(1). As quantidades A_{21} e B_{21} são constantes características do sistema. Por outro lado, as transições desde o nível 1 para o nível 2 ocorrem com uma taxa

$$P_{12} = u_\nu B_{12} \quad 1.1.(3)$$

onde novamente B_{12} é uma quantidade característica do sistema. De forma mais geral, podemos escrever as relações entre as constantes A e B como:

$$B_{\text{em}} = B_{\text{abs}} \quad , \quad A_{\text{em}} = \frac{8\pi h \nu^3 B_{\text{em}}}{c^3} \quad 1.1.(4)$$

que são conhecidos como *coeficientes de Einstein para absorção e emissão de radiação*.

Características essenciais de um sistema laser

Um laser pode ser considerado como um oscilador óptico, cujas características principais são:

- a) Um meio amplificante, que pode ser um sólido, um líquido ou um gás. À esse meio deve ser fornecida uma excitação, cuja finalidade é a de torná-lo capaz de amplificação. Esta capacidade é devida à inversão de população causada pela excitação.
- b) Uma realimentação positiva, geralmente assegurada pelo uso de espelhos apropriados. Essa realimentação faz com que parte da radiação emitida seja confinada dentro da cavidade, realizando diversas passagens pelo meio amplificante.
- c) Um limiar de operação, que é alcançado quando o ganho (devido à inversão de população) é suficiente para sobrepujar as perdas no material e nos espelhos que fecham a cavidade.

1.2. CONDIÇÕES LIMIARES EM LASERS

1.2.1. Limiar de Inversão de População

Seja uma cavidade óptica ressonante de comprimento L' , representada esquematicamente na figura 1.2.1.(1), preenchida parcialmente por um meio ativo de comprimento L . A cavidade é encerrada entre dois espelhos E_1 e E_2 , cujas refletividades são, respectivamente, $R_1=100\%$ e $R_2<100\%$.

Em cada reflexão do feixe laser no espelho de saída E_2 , uma fração $(1-R_2)$ da intensidade total não retorna à cavidade. Seja $\exp(-\gamma)$ a fração da intensidade que permanece na cavidade após uma passagem, onde γ é o coeficiente de perda por passagem. Este coeficiente inclui todos os tipos de perda:

Fig. 1.2.1.(1). Representação de uma cavidade óptica ressonante.

- a) perdas por difração;
- b) perdas por auto-absorção pelo meio ativo na frequência de emissão do laser, caracterizadas por um coeficiente de absorção β e que gera uma perda por passagem de $\exp(-\beta L)$;
- c) perdas por decaimentos não radiativos desde o nível laser superior e decaimentos radiativos para outros níveis que não o nível laser inferior, caracterizadas por uma eficiência quântica η ;
- d) perdas por absorção na frequência de emissão do laser causadas pelo meio que preenche o comprimento total L' da cavidade (como por exemplo o ar, gases ou partículas).

Em cada passagem pela cavidade, o aumento na intensidade de radiação é dada por $\exp(G L)$, onde G é o coeficiente de ganho do meio ativo na presença de inversão de população.

Dessa forma, depois de uma passagem pelo comprimento L' da cavidade, a fração de troca na intensidade da radiação é:

$$F = \exp(G L - \gamma) \quad 1.2.1.(1)$$

Quando $F < 1$, as perdas superam o ganho e a oscilação não pode ser alcançada. Para $F > 1$, a intensidade da radiação cresce rapidamente, despopulando o nível laser

superior e diminuindo G (esse é o comportamento que origina a operação de lasers pulsados). A condição limiar de operação ocorre então quando $R=1$, ou:

$$G_0 L = \gamma \quad 1.2.1.(2)$$

onde G_0 é o coeficiente de ganho no pico da curva de amplificação. A amplificação do meio ativo é dada por²:

$$G(\nu) = \alpha(\nu)_0 n \quad 1.2.1.(3)$$

onde $\alpha(\nu)_0$ é o coeficiente de absorção do material não excitado (dado em cm^{-1}), e

$$n = \frac{1}{N_0} \left(\frac{g_i}{g_s} N_s - N_i \right) \quad 1.2.1.(4)$$

é a inversão de população relativa. As quantidades g_s e g_i são as degenerescências dos níveis laser superior e inferior, cujas densidades de átomos são N_s e N_i , respectivamente. N_0 é a densidade de átomos no estado fundamental.

A operação do laser ocorre então quando:

$$G_0 = n \alpha_0 \geq \frac{\gamma}{L} \quad 1.2.1.(5)$$

não só na frequência de pico da curva de amplificação, mas para todas as frequências nas quais $G(\nu)$ está acima de γ/L . O coeficiente de absorção no pico da banda é²

$$\alpha_0 = K N_0 g(0) \quad 1.2.1.(6)$$

onde $g(0)$ é a função de forma de linha na frequência ν_0 e K é a secção de choque de absorção integrada por átomo:

$$K = \frac{\lambda^2 A_{si} g_s}{8 \pi g_i} \quad 1.2.1.(7)$$

A_{si} é a probabilidade de emissão espontânea entre os níveis laser superior e inferior, e é relacionada com o tempo de vida radiativo da transição por $\tau_{rad} = 1/A_{si}$ e λ é o comprimento de onda laser no meio ativo de índice de refração n_r . Assim:

$$K = \frac{c^2 g_s}{8 \pi n_r^2 \nu^2 \tau_{rad} g_i} \quad 1.2.1.(8)$$

e a inversão de população limiar por unidade de volume do cristal é

$$\left(\frac{g_i}{g_s} N_s - N_i \right)_{\text{lim}} = \frac{\gamma}{K L g(0)} \quad 1.2.1.(9)$$

Seja $t' = L'/c$ o tempo de passagem de um fóton pela cavidade da figura 1.2.1.(1). A taxa de passagem deste fóton é $1/t'$, e dado um número inicial P_0 grande de fótons, após m passagens o número de fótons restante será $P_0 \exp(-\gamma m)$. Com o tempo dado por $t = m t'$ gasto para m passagens, os fótons viajando num laser não excitado decaem no tempo com $P = P_0 \exp(-\gamma t t')$. O tempo de vida médio de um fóton t_p na cavidade é aquele que reduz a população P por um fator de $1/e$ de seu valor inicial P_0 :

$$t_p = \frac{L'}{c\gamma} \quad 1.2.1.(10)$$

Se considerarmos que todas as perdas γ são devidas exclusivamente aos espelhos, a fração da intensidade inicial que permanece na cavidade após uma volta completa é $\exp(-2\gamma) = R_1 R_2$.

Como excluimos de γ todas as perdas, exceto aquelas devidas aos espelhos, devemos incluir a eficiência quântica η , que relaciona o tempo de vida medido da luminescência τ_l com o tempo de vida exclusivamente radiativo por $\tau_l = \eta \tau_{\text{rad}}$. Incluindo um fator extra de perdas em γ devido à absorção pelo cristal na frequência do laser, caracterizado pelo coeficiente de absorção β , a expressão final para a inversão limiar será dada por:

$$\left(N_s - \frac{g_s}{g_i} N_i \right)_{\text{lim}} = \frac{8\pi n^2 \tau_l \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{R} \right) + \beta L \right]}{\eta \lambda^2 L g(0)} \quad 1.2.1.(11)$$

A forma de linha $g(0)$ pode ser expressa em termos da largura de linha total à meia altura $\Delta\nu$ da banda de emissão. Para bandas Gaussiana e Lorentziana temos, respectivamente:

$$g(0)_G = \frac{2}{\Delta\nu} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 1.2.1.(12)$$

$$g(0)_L = \frac{2}{\pi \Delta\nu} \quad 1.2.1.(13)$$

1.2.2. Análise do Ganho

Pela Lei de Beer, o ganho é definido em termos das intensidades de saída e entrada como:

$$Ganho = \frac{I_{saída}}{I_{entrada}} = \exp(G' L) \quad 1.2.2.(1)$$

Aqui, L é o comprimento do meio ativo e

$$G' = G - \beta \quad 1.2.2.(2)$$

onde G é o coeficiente de ganho calculado na presença de inversão de população e β é o coeficiente de perdas por absorção pelo cristal na frequência de emissão do laser. Ganho líquido só ocorre quando $G > \beta$.

O coeficiente de ganho limiar no pico da banda de emissão pode ser escrito como:

$$G_0 = \left(N_s - \frac{g_s}{g_i} N_i \right)_{\text{lim}} \frac{\lambda_0^2 \eta}{8 \pi n_r^2 \tau_1^2} g(0) \quad 1.2.2.(3)$$

1.3. O LASER DE CENTRO DE COR (LCC)

1.3.1. Meio Ativo para o LCC

Centros F em halogenetos alcalinos

Existe uma grande variedade de defeitos em cristais, dotados de ciclos ópticos de absorção e emissão, que podem ser utilizados como meios ativos para lasers. O *centro F* ou *centro de cor* é um defeito pontual que pode ser encontrado em cristais de halogenetos alcalinos. Este centro consiste de um elétron preso a uma vacância de íon negativo. Por analogia aos átomos hidrogenóides, os níveis de energia dos centros F são denominados 1s (estado fundamental), 2p (primeiro estado excitado), e assim por diante. Na figura 1.3.1.(1a) está esquematizado um modelo iônico do centro F, enquanto que na figura 1.3.1.(1b) apresentamos um esquema dos seus níveis de energia³.

Fig. 1.3.1.(1). (a) modelo iônico do centro F, (b) diagrama dos níveis de energia.

O ciclo óptico consiste na absorção de um fóton com comprimento de onda em torno de 550 nm (para centro F em KCl), promovendo o elétron para o estado 2p. Como neste estado a função de onda eletrônica não está mais em equilíbrio com a rede cristalina vizinha, ocorre uma relaxação com a emissão de fônons para o estado relaxado excitado. A partir daí, o elétron decai radiativamente emitindo um fóton com comprimento de onda em torno de 1 μ m. Após este decaimento, a função de onda eletrônica está novamente fora de equilíbrio com a rede, ocorrendo uma nova relaxação via fônons para o estado fundamental. O tempo de relaxação é da ordem de 10 ps, enquanto que o tempo de vida do estado relaxado excitado é de cerca de 580 ns. Como podemos ver, o centro F é um sistema de quatro níveis com características que o tornam um excelente candidato para meio ativo de laser. No entanto, devido ao fato do estado relaxado excitado estar muito próximo da banda de condução ($\Delta E=0,16$ eV), os elétrons neste estado podem ser facilmente promovidos para esta banda, interrompendo o ciclo óptico. Na rede cristalina de KCl, a banda F possui uma largura à meia altura de 0,16 eV³.

Centros $F_A(II)$ em cristais de $KCl:Li^+$

Um defeito semelhante ao centro F, mas que possibilita a obtenção de ação laser e que foi usado por nós, é o centro $F_A(II)$. Este defeito pode ser encontrado em cristais de $KCl:Li^+$, e consiste de um elétron preso a uma vacância de um íon negativo ligado a uma impureza positiva de Lítio na rede cristalina. Na figura 1.3.1.(2a) é mostrada uma representação iônica do centro $F_A(II)$ juntamente com seus níveis de energia na configuração normal, enquanto que na figura 1.3.1.(2b) vemos o correspondente diagrama da configuração relaxada.

Fig. 1.3.1.(2). Modelo iônico e níveis de energia para o centro $F_A(II)$ nas suas configurações (a) normal e (b) relaxada.

A presença da impureza Li^+ na matriz de KCl reduz a simetria do centro de cor, que passa de cúbica local para tetraédrica. Isso causa uma quebra da tripla degenerescência do estado excitado 2p, separando-o em dois níveis: um não degenerado (p_z) e outro com dupla degenerescência (p_x, p_y)³. O estado p_z de menor

ordem de 10 ps, enquanto que o tempo de vida do estado relaxado excitado é de cerca de 85 ns em 77 K. A banda F_{A2} (em 550 nm) possui uma largura à meia altura de 0,19 eV, enquanto que a banda F_{A1} (em 630 nm) tem uma largura de 0,12 eV.

Produção de centros F e conversão $F \rightarrow F_A(II)$

Em cristais de $KCl:Li^+$, é possível produzir centros F por um método aditivo de coloração⁵. Esse método consiste em manter o cristal próximo à temperatura de fusão numa atmosfera de Potássio. Nessas condições, o metal alcalino é adsorvido pela superfície do cristal.

Como é exigida uma neutralidade de carga total, à medida em que os átomos de Potássio vão sendo incorporados à rede, os elétrons liberados de cada um dos átomos são transportados pelo interior do cristal, onde são capturados pelas vacâncias de íon Cl^- .

A conversão de centro F para centro $F_A(II)$ pode então ser feita pelo método descrito na referência (3). O cristal é irradiado na banda F (em torno de 540 nm) à uma temperatura de $-30^\circ C$. Elétrons são liberados dos centros F, deixando uma vacância negativa. O elétron liberado é capturado por outro centro F, formando um centro F' . Tanto o centro F' como a vacância têm alta mobilidade na rede cristalina, podendo ser capturados pela impureza Li^+ . O centro F' capturado libera o elétron adicional, transformando-se num centro $F_A(II)$. Esse elétron liberado pode ser capturado por uma vacância ligada a uma impureza Li^+ , formando outro centro $F_A(II)$.

Equações de taxa para centros $F_A(II)$ em $KCl:Li^+$

O ciclo óptico do centro $F_A(II)$ em cristais de $KCl:Li^+$ pode ser descrito por um sistema de quatro níveis, conforme mostra a figura 1.3.1.(3).

As taxas de transição entre esses níveis são indicadas pelas letras S e W , significando transições espontâneas e estimuladas, respectivamente. A principal diferença entre elas é que as taxas S são independentes da densidade do campo de radiação, enquanto que as taxas W são proporcionais a esta densidade. Seja W_{14} a taxa de bombeio óptico, W_{32} a taxa de emissão estimulada e S_{43} e S_{21} as taxas de transições

não radiativas. $S_{32}' = 1/\tau_1$ inclui a taxa de emissão espontânea A_{32} mais a taxa de transição não radiativa S_{32} , onde τ_1 é o tempo de vida medido da luminescência.

Fig. 1.3.1.(3). Ciclo óptico do centro $F_A(II)$, mostrando as taxas de transição.

Os processos não radiativos S_{43} e S_{21} ocorrem em tempos da ordem de 10^{-12} s, que são pequenos quando comparados com o tempo de vida τ_1 do nível 3 (~ 85 ns). Assim, as únicas populações relevantes serão N_1 (estado fundamental) e N_3 (estado relaxado excitado). Se N_0 é a concentração de centros F_A no cristal, então:

$$N_0 = N_1 + N_3 \quad 1.3.1.(1)$$

A população N_3 varia no tempo segundo a relação:

$$\frac{dN_3}{dt} = W_{14}N_1 - (S'_{32} + W_{32})N_3 \quad 1.3.1.(2)$$

Enquanto a inversão de população não for alcançada, W_{32} é negligenciável, e a condição de estado estacionário é $dN_3/dt=0$. Considerando somente transições radiativas desde o nível 3, temos:

$$N_1W_{14} = N_3A_{32} \quad 1.3.1.(3)$$

ou seja, no limiar (e abaixo dele) a taxa de excitação deve ser igual à taxa de emissão espontânea. Para centros $F_A(II)$ em $KCl:Li^+$, $\beta = 0$ para a emissão, uma vez que a separação de energia ΔE entre o estado relaxado excitado e a banda de condução é

maior que a energia do fóton da luminescência, e também não há superposição da banda de absorção dos centros F' com a banda de emissão dos centros $F_A(II)$. Assim, pondo $\beta=0$ na eq. 1.2.2.(2), o ganho fica:

$$Ganho = \exp(G L) \quad 1.3.1.(4)$$

Especificamente para este sistema de quatro níveis, as eqs. 1.2.1.(11) e 1.2.2.(3) devem ser modificadas com $N_i = N_2 \equiv 0$ e $N_s = N_3 \equiv N_{lim}$.

1.3.2. A Caverna do LCC

Intervalo de estabilidade para a configuração linear

A caverna do LCC utilizada neste trabalho pode ser representada esquematicamente conforme ilustrado na figura 1.3.2.(1).

Fig. 1.3.2.(1). Representação esquemática da caverna do LCC.

E_1 é um espelho plano dicróico, com alta transmitância para o feixe de bombeio e alta refletividade para a luminescência do centro $F_A(II)$. E_2 e E_3 são espelhos

esféricos de Prata com distância focal f , e E_4 é o espelho plano dicróico que fecha a cavidade. As distâncias entre os diversos componentes também estão indicadas na figura. Um sistema semelhante a este foi estudado na referência (6). Os diversos parâmetros que compõem a cavidade devem obedecer algumas restrições, de forma que o campo eletromagnético da radiação estimulada possa oscilar de forma estável no interior da cavidade.

Com a finalidade de simplificar o formalismo matemático, podemos representar a cavidade da figura 1.3.2.(1). como uma sucessão de lentes e espelhos, e aplicar o formalismo da matriz raio⁷ para encontrar as equações que regem a estabilidade da cavidade laser. Fazendo isso, e definindo um parâmetro de ajuste δ dado por:

$$\delta = d_{23} - 2f \quad 1.3.2.(1)$$

podemos encontrar, após uma série de manipulações algébricas

$$0 < \delta < \frac{f^2}{d_{34} - f} \quad 1.3.2.(2)$$

$$\frac{f^2}{d_{12} - f} < \delta < \frac{f^2}{d_{12} - f} + \frac{f^2}{d_{34} - f} \quad 1.3.2.(3)$$

com a restrição de que $d_{34} > d_{12}$.

Compensação do astigmatismo

Quando um espelho esférico é atingido por um raio luminoso sob incidência oblíqua, duas imagens são formadas em pontos diferentes do espaço. Essa aberração de imagem é denominada astigmatismo⁸.

Na cavidade do LCC utilizada por nós (fig. 1.3.2.(1)), vemos que o feixe laser forma um ângulo 2θ com relação aos espelhos E_2 e E_3 , o que leva a uma aberração astigmática na cintura do feixe laser sobre o cristal. Isso pode comprometer o desempenho do sistema. No entanto, esse astigmatismo pode ser compensado por uma escolha adequada da espessura do cristal que será utilizado como meio ativo do LCC, bem como do ângulo de incidência do feixe de bombeio em relação ao espelho esférico E_2 na figura 1.3.2.(1).

Astigmatismo do espelho

Quando um dos espelhos esféricos de distância focal f da cavidade é atingido por um raio em incidência oblíqua com ângulo θ , as duas imagens geradas pelo astigmatismo serão formadas em duas distâncias focais diferentes. Essas distâncias são chamadas foco primário (ou tangencial) e foco secundário (ou sagital). A derivação para estas duas distâncias focais é dada na referência (9) e fornece:

$$f_x = \frac{f}{\cos \theta} \quad 1.3.2.(4)$$

$$f_y = f \cos \theta \quad 1.3.2.(5)$$

Astigmatismo do cristal em ângulo de Brewster

O meio ativo do LCC em ângulo de Brewster age diferentemente nos raios sagital e tangencial. Essa ação pode ser expressa por duas diferentes distâncias efetivas d_x e d_y que o raio deve atravessar^{10,11}. Para um cristal em ângulo de Brewster, com espessura t e índice de refração n temos, usando a Lei de Snell e o Princípio de Huygens:

$$d_x = t \frac{(n^2 + 1)^{\frac{1}{2}}}{n^2} \quad 1.3.2.(6)$$

$$d_y = t \frac{(n^2 + 1)^{\frac{1}{2}}}{n^4} \quad 1.3.2.(7)$$

As equações 1.3.2.(4-7) indicam que existirá uma pequena diferença entre os intervalos de estabilidade da cavidade se considerarmos os raios sagital e tangencial. A finalidade da compensação astigmática é a de produzir a maior superposição possível entre os intervalos de estabilidade para as direções x e y . Fazendo uso das equações anteriores, essa condição é expressa por:

$$\frac{t}{n^4} (n^2 + 1)^{\frac{1}{2}} (n^2 - 1) = 2 f \tan \theta \sin \theta \quad 1.3.2.(8)$$

Essa equação mostra que podemos alcançar a compensação astigmática ajustando a espessura do cristal e o ângulo de incidência θ do feixe de bombeio.

Experimentalmente, é mais conveniente escolher a espessura adequada do cristal, uma vez que o arranjo geométrico da cavidade não oferece muita flexibilidade para o ajuste do ângulo θ .

1.3.3. Análise do Feixe Laser

A seguir, damos uma descrição abreviada sobre os parâmetros que caracterizam o feixe laser. O formalismo apresentado aqui pode ser visto com mais detalhes na referência (12).

Solução aproximada da equação de onda

Os feixes de lasers são similares em muitos pontos às ondas planas. Contudo, a distribuição das intensidades não é uniforme, mas concentrada próxima ao eixo de sua propagação, e suas frentes de onda são levemente curvadas. Uma componente do campo coerente satisfaz a equação de onda:

$$\nabla^2 u + k^2 u = 0 \quad 1.3.3.(1)$$

onde $k=2\pi/\lambda$ é o vetor de onda.

Para uma onda que se propaga na direção z , supomos uma solução da forma:

$$u = \psi(x, y, z) \exp(-i k z) \quad 1.3.3.(2)$$

onde ψ é uma função que varia lentamente com z e representa as diferenças entre uma onda plana e o feixe laser. Estas diferenças podem incluir:

- não uniformidade na distribuição de intensidades;
- expansão do feixe com a propagação;
- curvatura da frente de fase.

Com a solução proposta, a eq. 1.3.3.(1) toma a forma:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - 2 i k \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad 1.3.3.(3)$$

que é similar à equação de Schroedinger independente do tempo. A solução é:

$$\psi = \exp \left\{ -i \left[P(z) + \frac{k}{2q(z)} r^2 \right] \right\}, \quad r^2 = x^2 + y^2 \quad 1.3.3.(4)$$

$P(z)$ representa o desvio de fase complexo associado com a propagação do feixe. O termo $q(z)$ é o parâmetro de feixe complexo, o qual descreve a variação de intensidade do feixe Gaussiano com a distância r desde o eixo óptico, bem como a curvatura da frente de fase (a qual é esférica próximo ao eixo). Esta equação é válida para simetria cilíndrica e dependências pequenas de ψ com z .

Leis de propagação para o modo fundamental

O feixe de luz coerente com perfil Gaussiano obtido no item anterior não é a única solução da eq. 1.3.3.(3). Além deste (chamado "modo fundamental"), existem outros modos de maior ordem. Um *modo* é definido como uma configuração de campo eletromagnético auto-consistente, cujos parâmetros de feixe permanecem inalterados após uma volta completa pela cavidade do laser. Limitaremos nossa discussão ao modo fundamental.

Por conveniência, introduzimos dois parâmetros de feixe $R(z)$ e $\omega(z)$, relacionados ao parâmetro $q(z)$ (parâmetro de feixe complexo) por:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{R} - i \frac{\lambda}{\pi \omega^2} \quad 1.3.3.(5)$$

Com isso, a eq. 1.3.3.(4) toma a forma:

$$\psi = \exp \left[-i \left(P + \frac{k}{2R} r^2 \right) \right] \exp \left(- \frac{k \lambda}{2 \pi \omega^2} r^2 \right) \quad 1.3.3.(6)$$

Uma Gaussiana tem a forma $g(x) = C \exp[-(x - X)^2 / h^2]$, onde a constante C é uma medida da altura da Gaussiana, X é o centro e h governa a meia-largura. Tomando apenas a exponencial real da eq. 1.3.3.(6), vemos que $\omega(z)$ dá uma medida do decréscimo da amplitude de ψ (ou do campo elétrico) com a distância desde o eixo z . Esse decréscimo é Gaussiano na forma, e ω é a distância na qual a amplitude é $1/e$ do seu valor E_0 no eixo z (ver fig. 1.3.3.(1)). A largura é Gaussiana em qualquer secção

do feixe, e muda ao longo da direção de propagação ($\omega = \omega(z)$). Chamamos ω de *raio do feixe laser*.

O significado físico de $R(z)$ é que este é o *raio de curvatura* do feixe Gaussiano que intercepta o eixo em z . O feixe se contrai a um mínimo diâmetro $2\omega_0$ na *cintura do feixe*, onde a frente de fase é plana.

Figura 1.3.3.(1) - Representação esquemática do perfil Gaussiano de um feixe laser.

As expressões para $R(z)$ e $\omega(z)$ são:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \quad 1.3.3.(7)$$

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right] \quad 1.3.3.(8)$$

A eq. 1.3.3.(8) é uma hipérbole com ângulo de inclinação assintótico dado por:

$$\theta_{div} = \frac{\lambda}{\pi \omega_0} \quad 1.3.3.(9)$$

Esse parâmetro é a *divergência do feixe*.

Outro parâmetro de importância no projeto de uma cavidade laser é a localização da cintura do feixe laser. Podemos utilizar as equações acima e considerar uma cavidade de dois espelhos como uma sequência bi-periódica de lentes para encontrar:

$$\omega_0^4 = \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^2 \frac{d'_{12} (R'_1 - d'_{12}) (R'_2 - d'_{12}) (R'_1 + R'_2 - d'_{12})}{(R'_1 + R'_2 - 2d'_{12})^2} \quad 1.3.3.(10)$$

$$t'_1 = \frac{d'_{12} (R'_2 - d'_{12})}{R'_1 + R'_2 - 2d'_{12}} \quad 1.3.3.(11)$$

$$t'_2 = \frac{d'_{12} (R'_1 - d'_{12})}{R'_1 + R'_2 - 2d'_{12}} \quad 1.3.3.(12)$$

Esses parâmetros estão indicados na figura 1.3.3.(2).

Fig.1.3.3.(2). Parâmetros do feixe na cavidade do laser.

Podemos reduzir a cavidade de quatro espelhos do LCC (fig. 1.3.2.(1)) a uma cavidade de dois espelhos semelhante à da fig.1.3.3.(2), utilizando o processo descrito

no item 1.3.2. Fazendo isso, os termos com (') da cavidade imaginária de dois espelhos podem ser relacionados com os termos da cavidade real de quatro espelhos por:

$$R_1' = \frac{f^2}{f - d_{12}} \quad 1.3.3.(13)$$

$$R_2' = \frac{f^2}{f - d_{34}} \quad 1.3.3.(14)$$

$$d_{12}' = d_{23} - \frac{f d_{12}}{d_{12} - f} - \frac{f d_{34}}{d_{34}' - f} \quad \text{eq. 1.3.3.(15)}$$

Na fig. 1.3.3.(2), os espelhos E_1' e E_2' da cavidade transformada estão situados nas distâncias d_1' e d_2' dos espelhos E_2 e E_3 da cavidade real (fig. 1.3.2.(1)), cujas equações se relacionam por:

$$d_1' = \frac{f d_{12}}{d_{12} - f} \quad 1.3.3.(16)$$

$$d_2' = \frac{f d_{34}}{d_{34} - f} \quad 1.3.3.(17)$$

A cintura ω_0 dada pela eq. 1.3.3.(10) não é a única cintura existente. Quando um feixe Gaussiano passa através de uma lente convergente, este sofre uma transformação que gera uma nova cintura⁶. Supomos que o feixe esteja se propagando para a direita, como mostra a figura 1.3.3.(3). Aqui, a lente de distância focal f pode ser identificada com o espelho E_3 da cavidade da figura 1.3.2.(1).

Antes de sofrer a transformação pela lente, o feixe possui uma cintura ω_0 a uma distância t_2 . A lente gera uma nova cintura ω_1 a uma distância d_1 . Ambas as distâncias são consideradas positivas. Fazendo uso dos ângulos assintóticos (eq. 1.3.3.(9)), encontramos:

$$\frac{1}{\omega_1^2} = \frac{1}{\omega_0^2} \left(\frac{t_2}{f} - 1 \right)^2 + \frac{1}{f^2} \left(\frac{\pi \omega_0}{\lambda} \right)^2 \quad 1.3.3.(18)$$

$$d_1 - f = (t_2 - f) \frac{f^2}{(t_2 - f)^2 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \right)^2} \quad 1.3.3.(19)$$

Fig.1.3.3.(3)- Representação esquemática dos elementos relevantes da cavidade do LCC para cálculo da segunda cintura do feixe.

1.3.4. Duas Configurações para Operação Sintonizável do LCC

A representação esquemática da cavidade do LCC dada na figura 1.3.2.(1) não permite a operação sintonizável do laser, uma vez que o espelho de saída E_4 possui um espectro de refletividade bastante amplo em torno de $2,7 \mu\text{m}$. Para possibilitar oscilação em um dado comprimento de onda dentro da curva de ganho do laser, devemos substituir o espelho E_4 por um elemento refletivo dispersivo. No nosso trabalho utilizamos com essa finalidade uma rede de difração.

Foram empregadas duas configurações distintas, que possibilitaram a obtenção de características diferentes na operação do laser. Passamos em seguida à descrição dessas duas configurações.

1.3.4.1. Configuração com Rede de Difração em Montagem de Littrow

A substituição do espelho E_4 por uma rede de difração em montagem de Littrow¹³ permite a operação sintonizável do LCC com uma montagem relativamente simples. A luz incidente na superfície de uma rede de difração é difratada pelas ranhuras, sendo que a distribuição angular da intensidade da luz difratada é dependente do comprimento de onda, do ângulo da luz incidente e do espaçamento entre as ranhuras.

Se a luz difratada em um ângulo θ_d (desde a normal à rede) em uma dada ranhura, difere em fase da luz difratada por uma ranhura adjacente por um múltiplo inteiro m de 2π , será observado um máximo na intensidade difratada. Essa condição é expressa matematicamente por:

$$m\lambda = d(\sin \theta_i \pm \sin \theta_d) \quad 1.3.4.1.(1)$$

onde d é a constante da rede, θ_i e θ_d os ângulos de incidência e difração com relação à normal à rede e m é a ordem da difração (ver figura 1.3.4.1.(1)). O sinal positivo aplica-se quando os raios incidente e difratado estão do mesmo lado da normal à superfície da rede. Para $m = 0$, $\theta_i = \theta_d$ e a rede atua como um espelho, com todos os comprimentos de onda da luz incidente estando superpostos. Para qualquer outra ordem, o máximo de difração de diferentes comprimentos de onda caem em diferentes ângulos.

A rede de difração em montagem de Littrow é ajustada num ângulo para o qual a difração de primeira ordem de um dado comprimento de onda seja refletida novamente para o interior da cavidade do LCC (realimentação positiva). Desta forma, obtemos um elemento refletivo com espectro de refletância bastante estreito, e o laser passa a oscilar em apenas um dado comprimento de onda dentro da curva de ganho específica do material utilizado como meio ativo. O comprimento de onda de emissão do laser é então definido pelo ângulo de utilização da rede e pelas suas características de construção.

Fig. 1.3.4.1.(1)- Vista lateral de uma rede de difração.

O ângulo exato para o qual o feixe incidente e o pico de difração coincidem depende do comprimento de onda da radiação. Assim, girando a rede em torno de um eixo vertical (as ranhuras estando também na vertical), o comprimento de onda de pico é alterado, possibilitando a operação do LCC de forma continuamente sintonizável. Para um dado ângulo de incidência, a radiação de saída do laser é observada na difração de ordem $m = 0$ (reflexão), apresentando somente o comprimento de onda que foi realimentado para o interior da cavidade pela ordem $m = 1$. No caso da montagem de Littrow, a equação da rede é reduzida para:

$$m\lambda = 2d \sin \theta \quad , \quad \theta = \theta_i = \theta_d \quad 1.3.4.1.(2)$$

Quando θ é igual ao ângulo de inclinação de corte da ranhura (ângulo "blaze") θ_B , obtemos o comprimento de onda "blaze" de primeira ordem, no qual a energia espectral estará concentrada:

$$\lambda_B = 2d \sin \theta_B \quad \text{eq. 1.3.4.1.(3)}$$

Dispersão

Fica claro, a partir da equação da rede, que a condição para a formação de uma ordem difratada depende do comprimento de onda da luz incidente. Para considerar a formação do espectro, precisamos saber como o ângulo de difração varia com o

comprimento de onda da luz incidente. Isso é feito diferenciando a equação da rede 1.3.4.1.(1) com relação a θ_d e considerando o ângulo de incidência fixo:

$$\frac{d\theta_d}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos \theta_d} \quad 1.3.4.1.(4)$$

essa quantidade é a dispersão angular da rede.

Ordens de difração

O número de ordens de difração que podem ser produzidas por uma dada rede é limitado pela constante da rede d , já que θ_i não pode exceder 90° . A ordem de difração mais alta é dada por:

$$m_{\max} = \frac{d}{\lambda} \quad 1.3.4.1.(5)$$

Largura de linha

A largura de linha resultante será dependente do número total de passagens do feixe laser pela cavidade. Para uma única passagem, a largura de linha é dada por^{14,15}:

$$\delta\lambda_1 = \frac{2\delta\alpha}{d\theta/d\lambda} \quad 1.3.4.1.(6)$$

onde $\delta\alpha$ é o meio-ângulo de divergência do feixe incidente na rede, e $d\theta/d\lambda$ a dispersão angular. Usando a eq. 1.3.3.(9), $\delta\alpha = \lambda/\pi\omega_1$, e com as eqs. 1.3.4.1.(2-4), a largura de linha total por passagem é dada por:

$$\delta\lambda_1 = \frac{\lambda^2}{\pi\omega_1 \tan \theta} \quad 1.3.4.1.(7)$$

No item 1.3.4.3 veremos como estimar o número total de passagens do feixe laser pela cavidade.

Como podemos ver, para um dado comprimento de onda, a largura de linha é limitada pelo tamanho do feixe ω_1 sobre a rede de difração. Para aumentar a resolução do LCC, podemos lançar mão de uma nova configuração para a cavidade, fazendo uso de um expensor de feixe. Isso será descrito a seguir.

1.3.4.2. Configuração com Expansor de Feixe e Rede de Difração em Montagem de Littrow

Na figura 1.3.4.2.(1) mostramos um arranjo esquemático da cavidade do LCC, onde estão indicados os seus diversos elementos.

G_1 é uma rede de difração usada sob incidência rasante, que atua como um elemento dispersivo expensor do feixe, enquanto que G_2 é uma rede usada em montagem de Littrow que fornece uma dispersão adicional e serve como elemento de sintonia. Essa configuração é similar à usada na referência (16).

Fig.1.3.4.2.(1) Arranjo esquemático da cavidade do LCC com expensor de feixe e uma rede de difração em montagem do Littrow.

A saída do laser é coletada por meio da reflexão especular da rede G_1 , enquanto que a ordem de difração m_1 dessa rede é utilizada incidindo sobre G_2 . Essa,

por sua vez, é utilizada com a ordem m_2 voltando na mesma direção do feixe incidente para realimentar a cavidade (montagem de Littrow). A sintonia é feita por meio da rotação de G_2 . Os ângulos indicados na figura 1.3.4.2.(1) são definidos como:

- θ_0 : ângulo de incidência rasante;
- θ_1 : ângulo de difração de ordem m_1 de G_1 ;
- θ_2 : ângulo de difração de Littrow de ordem m_2 da rede G_2 .

Os espaçamentos entre as ranhuras das redes G_1 e G_2 são, respectivamente, d_1 e d_2 . O ângulo de incidência θ_0 deve ser escolhido de forma que o feixe incidente não ultrapasse as dimensões físicas da rede. Também temos que $d_{3A} + d_{AB} = d_{3A}$.

Dispersão angular e largura de linha

Para a configuração adotada, a dispersão do feixe é equivalente à dispersão de um esquema triplo de redes de difração, uma vez que o feixe laser passa duas vezes em G_1 e uma vez em G_2 a cada volta completa pela cavidade. A dispersão é dada por¹⁷:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_0} \left(\frac{2m_1}{d_1 \cos\theta_1} + \frac{m_2}{d_2 \cos\theta_2} \right) \quad 1.3.4.2.(1)$$

De forma análoga à descrita no item 1.3.4.1, a largura de linha total por passagem do feixe laser na cavidade é:

$$\delta\lambda_1 = \frac{2\lambda \cos\theta_0}{\pi\omega_1 \left(\frac{2m_1}{d_1} + \frac{m_2 \cos\theta_1}{d_2 \cos\theta_2} \right)} \quad 1.3.4.2.(2)$$

1.3.4.3. Número de Passagens do Feixe Laser pela Cavidade

Conforme vimos, as larguras de linha indicadas nos itens 1.3.4.1 e 1.3.4.2 dizem respeito a uma única passagem do feixe laser pela cavidade. Para conhecer a

largura de linha real, devemos estimar o número de passagens que o feixe realiza pela cavidade antes de abandoná-la.

Conforme expresso pela eq.1.2.1.(10), o tempo de vida de um fóton na cavidade é $t_p = L'/c\gamma$, onde L' é o comprimento total da cavidade e γ um fator de perdas por passagem. Considerando que as perdas são devidas à refletividade da rede, e incluindo um fator Δ de perdas internas inerentes à própria cavidade, temos:

$$\gamma = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{R} \right) + \Delta \quad 1.3.4.3.(1)$$

onde R é a refletividade da rede. Para a configuração de duas redes, $R = (R_1)^2 R_2$, uma vez que o feixe passa duas vezes pela rede G_1 e uma vez pela rede G_2 a cada volta completa pela cavidade. Com isso, o número de passagens do fóton pela cavidade é $n = c t_p / L'$, e podemos estimar a largura de linha total como:

$$\delta\lambda' = \frac{\delta\lambda_1}{n} \quad 1.3.4.3.(2)$$

Até aqui, limitamos nossa discussão teórica às características que envolvem o laser de centro de cor. Nos dois próximos itens abordaremos o comportamento apresentado pelos íons Cu^+ e OH^- em matrizes cristalinas, e no item seguinte veremos como íons moleculares e defeitos podem interagir em cristais.

1.4. O ÍON OH^- EM CRISTAIS

O íon molecular OH^- , o qual pode ser facilmente introduzido em cristais e onde passa a ocupar uma posição substitucional²⁴, influencia de várias maneiras as propriedades desses materiais. Com relação às características ópticas, eles introduzem uma banda de absorção vibracional em torno de 2,7 μm , e também uma absorção eletrônica na região ultravioleta do espectro^{18,19}. A absorção vibracional surge da excitação óptica do modo de vibração de estiramento da molécula OH^- .

Estes íons também influenciam as propriedades de condutividade térmica²⁰, reações fotoquímicas^{21,19,22} e condutividade iônica²³. Outra característica do defeito OH⁻ é que eles possuem momentos de dipolo elétrico e elástico permanentes. Assim, a aplicação de campos elétricos ou elásticos dá lugar ao alinhamento destes dipolos (comportamento paraelétrico e paraelástico). Este fenômeno foi investigado com o uso de diferentes técnicas, como por exemplo medidas eletro-ópticas^{25,26,27} e medidas elasto-ópticas²⁸.

Uma banda lateral de absorção aparece no lado de alta energia da banda de estiramento, separada por cerca de 300 cm⁻¹. Estudos realizados por meio da substituição do OH⁻ por OD⁻ levaram à interpretação dessa banda como uma excitação do modo de estiramento mais uma excitação libracional (torcional) da molécula hidroxila²⁹.

Outra característica importante dos íons OH⁻ diz respeito ao seu comportamento reorientacional mecânico-quântico de tunelamento ao longo das suas direções equivalentes na rede³⁰. Em virtude desse comportamento, o defeito OH⁻ não "congela" mesmo em temperaturas extremamente baixas, e medidas experimentais para observação de relaxação clássica (como por exemplo correntes de despolarização termo-estimuladas) não trazem resultados objetivos³¹.

Particularmente em cristais de NaF, a absorção vibracional do OH⁻ se encontra em torno de 3728 cm⁻¹, com uma largura de 29 cm⁻¹ à temperatura ambiente³². A banda de absorção eletrônica dos íons OH⁻ nesses cristais se encontra em 66141 cm⁻¹ (151 nm), com uma largura de 7017 cm⁻¹ (16,1 nm) à temperatura ambiente³³. Esses dados serão utilizados para comparação com aqueles mostrados no presente trabalho.

1.5. O ÍON Cu⁺ EM CRISTAIS

Nos íons Cu⁺, a configuração de estado fundamental é d¹⁰ (¹A_{1g}), e os primeiros estados excitados são derivados da configuração d⁹s¹ ³⁴, formados por oito estados: ¹E_g, ¹T_{2g}, ³E_g (¹T_{1g}, ¹T_{2g}) e ³T_{2g} (³A_{2g}, ³E_g, ³T_{1g}, ³T_{2g}). Os estados singletos são

responsáveis pela maior parte do espectro ultravioleta observado. Os estados 3E_g podem ser observados também em emissão. Na figura 1.5.(1) vemos o desdobramento dos níveis de energia do íon Cu^+ na matriz de NaF.

As transições eletrônicas observadas em absorção no cristal de NaF: Cu^+ podem ser divididas em dois grupos com características diferentes com relação à temperatura³⁵. Duas bandas (chamadas I e II) em 31500 e 35700 cm^{-1} , respectivamente, desviam para o azul cerca de 700 cm^{-1} quando a temperatura é diminuída de ambiente para 77 K. As áreas dessas bandas de absorção são pequenas e decrescem acentuadamente com a temperatura, seguindo a lei da cotangente hiperbólica:

$$A(T) = A(0) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \quad 1.5.(1)$$

Esse comportamento é esperado para transições inter-atômicas $3d^{10} \rightarrow 3d^94s$ para o íon Cu^+ ocupando uma posição em centro num sítio da rede^{36,37}. As transições, proibidas por paridade, são tornadas possíveis mediante vibrações da rede, as quais misturam *dinamicamente* as funções de onda inicial e final com funções de onda de diferentes paridades, resultando numa força de oscilador $f \sim 10^{-3}$.

Já para o caso de um íon de impureza ocupando uma posição fora de centro (Cu^+ no KCl ou RbCl), a mistura das funções de onda predominante é *estática* (devido à quebra da simetria local) e muito mais intensa do que a mistura dinâmica, gerando transições com $f \sim 10^{-2}$ e quase independentes da temperatura³⁷. Na figura 1.5.(2.a) é apresentado o espectro de absorção das bandas I e II do Cu^+ no NaF à temperatura de 77 K³⁵.

Um segundo grupo de bandas de absorção no NaF: Cu^+ apresenta um comportamento diferente. Essas bandas (denominadas bandas III e IV) se encontram na região de ultravioleta de vácuo em 58200 e 68500 cm^{-1} , respectivamente (fig. 1.5.(2.b)). Elas possuem alta intensidade e são fracamente dependentes da temperatura, o que sugere transições permitidas³⁵.

Fig. 1.5.(1). Níveis de energia do íon Cu^+ : (a) livre, (b) na matriz de NaF, (c) sujeitos ao efeito Jahn-Teller, (d) sujeitos ao efeito spin-órbita³⁴.

Fig. 1.5.(2.a-b) Espectro de absorção³⁵ UV do NaF:Cu⁺.

1.6. INTERAÇÃO DE ÍONS MOLECULARES OH⁻ COM OUTROS DEFEITOS EM CRISTAIS

Um dos casos mais simples de interação entre íons moleculares OH⁻ com defeitos em cristais é o chamado centro F_H(OH⁻), que resulta do acoplamento entre centros F em halogenetos alcalinos com impurezas OH⁻³⁸. Esse acoplamento, em cristais de halogenetos de Césio, separa a absorção eletrônica do centro F acoplado em duas bandas. A absorção vibracional do OH⁻ acoplado também é modificada, dando surgimento a novas bandas de absorção deslocadas com relação ao modo de estiramento do OH⁻ isolado³⁹.

Outro tipo de interação existente entre íons OH^- e metais divalentes positivos é resultante da formação de complexos do tipo $\text{OH}^-\dots(\text{V}_c\text{Me}^{2+})_x$, onde V_c é uma vacância catiônica^{40,41,42,43}. Na referência (40), (interação entre OH^- com Pb^{2+} em cristais de NaF), o surgimento de uma nova banda de absorção na região ultravioleta do espectro é atribuído ao efeito da interação, bem como o aparecimento de um espectro complexo de linhas deslocadas para menores energias com relação à absorção vibracional do modo de estiramento do íon OH^- . Efeitos de anarmonicidade mecânica e elétrica também podem surgir em virtude da perturbação causada pelo Me^{2+} sobre o OH^- , como por exemplo os relatados na referência (43).

Mais recentemente, foram realizados estudos sobre novas propriedades de cristais em virtude da interação do íon molecular OH^- com metais monovalentes positivos. Um exemplo é dado nas referências (44) e (45), onde é mostrada a existência de compostos formados pela associação entre Cu^+ e OH^- em cristais de NaCl . Essa interação se caracteriza pelo surgimento de uma nova banda de emissão em torno de 420 nm, deslocada com relação à banda de emissão em 360 nm dos íons Cu^+ não perturbados nos cristais de NaCl .

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. AMOSTRAS CRISTALINAS UTILIZADAS

Os cristais utilizados como meio ativo para o laser de centro de cor são cristais de KCl, crescidos pela técnica de Czochralski⁴⁶ e dopados com uma concentração de 1% de LiCl. Segundo a referência (47), a concentração mínima de Li no KCl necessária para obtenção de ação laser é de aproximadamente 0,005 %. No entanto, segundo a mesma referência, não existe impacto negativo sobre a potência do laser ou na sua faixa de sintonia com o uso de cristais com concentrações de Lítio acima deste valor no caso de centros $F_A(II)$. Para evitar a contaminação do cristal com OH^- (existente no vapor d'água atmosférico), o crescimento é feito numa atmosfera controlada de Argônio. Ao lado disso, também utilizamos cristais de $KCl:Li^+$ cedidos pelo Prof. W. Gellermann, da Universidade de Utah (EUA).

Já para os cristais de NaF (onde a introdução do OH^- era desejada), o crescimento foi feito no ar com o uso da mesma técnica⁴⁶.

A introdução da impureza iônica Cu^+ no NaF foi realizada com o uso de duas técnicas diferentes: por difusão térmica e durante o crescimento do cristal. Os cristais de $NaF:Cu^+:OH^-$ foram fornecidos pelo Grupo de Crescimento de Cristais do DFCM-IFQSC. O crescimento dos cristais foi realizado em um forno resistivo num cadinho de Platina-Ródio, com uma taxa de puxamento de 5 mm/h e uma frequência de rotação de 25 rpm. Os cristais de $NaF:OH^-$ nos quais realizamos a difusão de Cu^+ foram cedidos pelo Prof. S. Kapphan da Universidade de Osnabrück (Alemanha).

2.2. SISTEMA DE COLORAÇÃO DO MEIO ATIVO DO LCC

O método empregado para a coloração dos cristais de $KCl:Li^+$ é similar ao desenvolvido por Van Doorn⁴⁸, e um diagrama esquemático pode ser visto na figura 2.2.(1). Este consiste de um tubo de aço inoxidável com 3,4 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento, com uma tela metálica na parte interior e aberto na extremidade superior. Esta extremidade é fechada por meio de uma flange com anel de vedação.

A flange é acoplada a uma haste com 45 cm de comprimento, que é usada para a introdução da amostra a ser colorida no interior do tubo. No interior dessa haste encontra-se uma resistência de aquecimento cuja temperatura é regulada por um controlador cujo sensor é um termopar. A extremidade inferior dessa haste possui um compartimento destinado à acomodar as amostras.

Fig. 2.2.(1). - Sistema de coloração aditiva empregado

O tubo de coloração pode ser introduzido em um forno elétrico cuja temperatura também é regulada por um controlador com o auxílio de outro termopar, e cujas dimensões se encontram na figura 2.2.(1). A parte superior deste tubo é resfriada por meio de uma serpentina na qual corre um fluxo de água. Completam o sistema de coloração um sistema de vácuo mecânico e um cilindro de Nitrogênio superseco.

Funcionamento do sistema

Um pedaco de metal alcalino é depositado no fundo do tubo de coloração. Em seguida, é introduzida a haste com as amostras e é feito vácuo (~ 15 mtorr) no interior

do tubo. Após isto feito, introduzimos gás Nitrogênio até à pressão de uma atmosfera, e novamente é feito vácuo. Este processo é repetido por três vezes, e tem por finalidade purgar o interior do tubo de coloração. Finalmente, uma pressão desejada de gás Nitrogênio é introduzida no tubo, após o que este é vedado por meio da válvula de esfera (fig. 2.2.(1)).

Em seguida, aquece-se as amostras até uma temperatura desejada por meio da resistência no interior do tubo (temperatura de difusão), e quando esta temperatura é atingida o conjunto é introduzido no forno, que já se encontra em uma dada temperatura (temperatura de evaporação do metal alcalino). O metal alcalino evaporado se eleva para a parte superior do tubo, onde a temperatura é mais baixa. A altura da coluna de vapor do metal é controlada pela pressão de Nitrogênio injetado no tubo. É nessa interface *vapor de metal / Nitrogênio* que se encontra a tela metálica. Assim, o vapor de metal atinge o ponto de orvalho, escorre pela tela para a parte inferior do tubo onde torna a evaporar, criando um fluxo constante de vapor de metal na região onde se encontra o cristal. Os parâmetros utilizados no presente trabalho encontram-se listados no item 3.1.1 (capítulo 3).

Após transcorrido o tempo de coloração, o tubo é retirado do forno, a resistência da haste é desligada e o sistema é levado rapidamente até à temperatura ambiente por meio de imersão em água fria. Esse resfriamento rápido tem por finalidade evitar a formação de aglomerados de centros F no cristal.

2.3. MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Para as medidas de absorção óptica utilizamos dois espectrofotômetros, dependendo da faixa do espectro em questão:

- 190 nm (52631 cm^{-1}) a 1500 nm (6667 cm^{-1}): Cary-17;
- 1333 nm (7500 cm^{-1}) a 1470 nm (6800 cm^{-1}): Bomem DA-8.

Para as medidas realizadas em baixa temperatura utilizamos um criostato com janelas de BaF_2 para a região visível e ultravioleta, e de CaF_2 para a região do infravermelho.

Para as medidas da absorção vibracional de estiramento do OH^- em torno de $2,7 \mu\text{m}$ (3700 cm^{-1}), utilizamos um espectrofotômetro composto pelo laser de centro de cor por nós construído, cuja montagem experimental é descrita em detalhes no item 2.4. Os espectros de absorção foram digitalizados com uma mesa digitalizadora.

2.4. O LCC COMO ESPECTROFOTÔMETRO INFRAVERMELHO

Um diagrama esquemático da montagem que utiliza o laser de centro de cor como espectrofotômetro é indicado na figura 2.4.(1).

Fig. 2.4.(1)- Arranjo experimental do LCC como espectrofotômetro.

O meio ativo do laser (cristal de $\text{KCl}:\text{Li}^+$) é montado sobre um suporte em ângulo de Brewster que se encontra em contacto térmico com um reservatório de Nitrogênio líquido. O vácuo na câmara do dedo frio é realizado com uma bomba difusora até um valor final de 2×10^{-6} torr. A conversão dos centros F para centros $F_A(\text{II})$ é realizada dentro da própria câmara de vácuo do LCC através de uma janela lateral com o uso de uma lâmpada de Tungstênio de 50 W.

A excitação do cristal é feita com um laser de Kr^+ INNOVA-200 operando em 647,1 nm com uma potência de 3 W, cujo feixe passa através de um modulador eletromecânico operando em uma frequência de 144 Hz. Para garantir a correta orientação da polarização do feixe de bombeio quando este incide sobre o meio ativo, é utilizado um rotador de polarização.

A emissão do LCC é dividida em dois feixes com o uso de uma lâmina de safira, e é posteriormente coletada em dois detectores de InSb (A e B na figura 2.4.(1)). Os sinais desses dois detectores são aplicados a dois Lock-in SR-530 da Stanford Research Systems, e posteriormente combinados em um processador analógico SR-235. A divisão resultante dos dois sinais (10A/B) é aplicada a um registrador $Y \times t$.

Para eliminar as absorções resultantes do vapor d'água atmosférico, todo o espaço intracavidade pode ser purgado com um fluxo de Nitrogênio superseco. Essas absorções podem ser utilizadas para a calibração do LCC, uma vez que elas são tabeladas com excelente resolução⁴⁹. O método empregado para essa calibração é descrito a seguir.

Fazemos com que o feixe que incide no detector A percorra um caminho óptico com baixa umidade do ar (25%), enquanto que o feixe que atinge o detector B percorre um caminho óptico com alta umidade (55% a 70%) e com comprimento em torno de 10 cm. Assim, obtemos um espectro com linhas de absorção bastante estreitas, e cujo comprimento de onda é conhecido com muita precisão⁴⁹.

Uma vez obtido esse espectro, as linhas de absorção podem ser identificadas com o auxílio da tabela da referência (49). Para garantir a correta calibração das

linhas, fazemos uma regressão linear dos seus números de onda (em cm^{-1}) em função de suas distâncias a partir de uma origem arbitrária. Com isso, as linhas podem ser identificadas com um grau de correlação de 0,99998. No capítulo 3 serão apresentados espectros parciais de absorção obtidos com o LCC, mostrando as linhas de absorção do vapor d'água atmosférico identificadas por este método.

Para as medidas de potência de emissão do LCC e do laser de Kr^+ utilizamos um medidor de potência/energia modelo DGX da OPHIR.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Passamos a seguir à descrição dos resultados experimentais obtidos neste trabalho. Inicialmente, relatamos os dados referentes ao desempenho do LCC nas diversas configurações empregadas. A seguir, mostramos os resultados da utilização do laser para a realização de espectroscopia na região do infravermelho no cristal de $\text{NaF:OH}^-:\text{Cu}^+$. Também apresentamos dados sobre espectroscopia UV da amostra.

3.1. O LASER DE CENTRO DE COR

3.1.1. Preparação do Meio Ativo do LCC

Os cristais de KCl:Li^+ podem ser facilmente clivados com o auxílio de uma lâmina afiada e um martelo. Assim, os monocristais foram cortados na forma de pequenos paralelepípedos com dimensões de 4 e 5 mm para a base, e 3 mm para a altura. As dimensões da base são tais que possibilitem a acomodação do cristal no suporte em ângulo de Brewster na cavidade do LCC, ao passo que a espessura deve satisfazer a eq. 1.3.2.(8) para garantir a compensação astigmática da cavidade (ver os cálculos no item 3.1.2).

Os cristais assim obtidos são então submetidos ao processo de coloração descrito no item 1.3.1, sendo que os parâmetros utilizados para a criação de centros F foram:

- temperatura do forno: 400 °C;
- temperatura do cadinho: 650 °C;
- pressão de Nitrogênio: 20 torr;
- tempo de coloração: 15 minutos.

Após transcorrido esse tempo, o tubo de coloração é imerso em água fria para evitar a formação de aglomerados de centros F.

As superfícies desses cristais devem apresentar uma qualidade óptica excelente, pois imperfeições podem comprometer o desempenho do laser. Para atingir a qualidade óptica desejada, realizamos um processo de lapidação e polimento das

amostras. Na lapidação, o cristal é colado com cera de abelha em um polidor com a ajuda de um soprador térmico, e com uma lixa d'água (grão 600) fazemos com que suas faces fiquem paralelas. O passo seguinte é dar o polimento sobre uma matriz de vidro recoberta com um pano macio, utilizando como lubrificante álcool etílico. Dois abrasivos são utilizados: carborundum (grão 2000 μ) e alumina (grão 0,3 μ), nessa ordem. O polimento com carborundum ainda é feito com o auxílio do polidor para evitar uma distorção no paralelismo das faces do cristal. O cristal é então descolado do polidor, e os resíduos de cera são removidos com tricloroetileno. Em seguida passa a ser feito o polimento com alumina, ainda sobre pano e com o auxílio de dedeiras de látex. O manuseio do cristal com dedeiras de látex é necessário, uma vez que o cristal de KCl é altamente higroscópico. Também devemos ter cuidado para não umedecer o cristal com o vapor d'água da respiração. Além disso, é necessário manter o máximo grau de limpeza possível durante o processo de polimento.

A absorção da banda F desses cristais tem formato gaussiano, cujo espectro à temperatura ambiente pode ser visto na figura 3.1.1.(1) (linha tracejada). A conversão de centros F para centros $F_A(II)$ é feita irradiando-se o cristal na banda F com uma lâmpada de Tungstênio de 50 W, durante uma hora e a uma temperatura de -30 °C. O espectro de absorção do cristal à temperatura de 100 K após a conversão também é mostrado na figura 3.1.1.(1) (linha contínua).

Com esse espectro, podemos verificar se a conversão dos centros se deu de forma eficiente, e também calcular a concentração de centros F no cristal. Para os centros F em cristais de KCl, a força de oscilador para a transição $1s \rightarrow 2p$ é $f=0,9^{50}$. Quando o centro F se acopla com a impureza Li^+ , o estado triplamente degenerado $2p$ é dividido, ficando um nível duplamente degenerado (550 nm) e outro simples (630 nm) (ver fig. 1.3.1.(2)). Como a área da banda de absorção do nível duplamente degenerado é duas vezes maior que a do nível simples, temos pela definição de força de oscilador⁵¹ $f = 0,6$ para o nível duplamente degenerado, e $f = 0,3$ para o nível não degenerado. Um procedimento semelhante é descrito na referência (52).

O cálculo da concentração de centros F (ou de centros $F_A(II)$, uma vez que a conversão é completa) pode ser feito mediante a fórmula de Smakula⁵³:

$$N = \frac{0,87 \times 10^{17} n \alpha W}{f(n^2 + 1)^2} \quad 3.1.1.(1)$$

Fig. 3.1.1.(1).- Espectros de absorção do cristal de $KCl:Li^+$ com centros F à 300 K (linha tracejada) e com centros $F_A(II)$ à 100 K (linha contínua).

onde N é a concentração de centros (em cm^{-3}), $n = 1,493$ é o índice de refração do KCl (para $\lambda = 550$ nm), W é a largura da banda de absorção à meia altura (em eV), f a força de oscilador da transição e α o coeficiente de absorção no pico da banda (dado em cm^{-1}). Em função da densidade ótica DO , α pode ser expresso como:

$$\alpha = \frac{2,3 DO}{x} \quad 3.1.1.(2)$$

onde x é a espessura do cristal (em cm). Aplicamos a fórmula de Smakula no pico em 550 nm, uma vez que esse é mais definido que o pico em 630 nm. Para todos os cristais utilizados, a concentração de centros ficou na faixa entre $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Esses valores de concentração são os comumente citados na literatura⁵⁴.

3.1.2. Operação não Sintonizável do LCC

Elementos e parâmetros da cavidade

Para a operação do LCC no regime não sintonizado (ou seja, a emissão laser é de banda larga em todos os comprimentos de onda que possuem ganho para oscilar), os diversos elementos utilizados na cavidade (ver fig. 1.3.2.(1)) são:

- E_1 : espelho dielétrico plano com refletividade $R_1 = 98\%$ para $2,7 \mu\text{m}$ e 80% de transmitância para $647,1 \text{ nm}$;

- E_2, E_3 : espelhos esféricos de Prata (alta refletividade para o infravermelho) com distância focal $f = 3,75 \text{ cm}$ (raios de curvatura $R_2 = R_3 = 7,5 \text{ cm}$);

- E_4 : espelho dielétrico plano com $R_4 = 97\%$ de refletividade em $2,7 \mu\text{m}$.

As distâncias entre esses elementos são:

$$d_{12} = 27,9 \text{ cm}, d_{23} = 7,75 \text{ cm} \text{ e } d_{34} = 28,5 \text{ cm}.$$

Com esses valores, o parâmetro de ajuste δ dado pela eq. 1.3.2.(1) vale $\delta = 0,25 \text{ cm}$, o que satisfaz a condição de estabilidade da cavidade dada pela eq. 1.3.2.(2):

$$0 < \delta < 0,57 \text{ cm} \quad 3.1.2.(1)$$

Na montagem experimental da cavidade, o ângulo de inclinação entre os espelhos esféricos e o feixe laser vale $\theta = 7^\circ$. Com esse valor, podemos calcular a espessura t do meio ativo do LCC que produz a compensação do astigmatismo. Usando o índice de refração do KCl para $\lambda = 2,7 \mu\text{m}$ ($n = 1,49$), a eq. 1.3.2.(8) resulta em $t = 2,5 \text{ mm}$.

Para otimizar o funcionamento do laser, é desejável que a cintura ω_0 do feixe esteja localizada sobre o meio ativo (ver fig. 1.3.3.(2)). Com o auxílio dessa cavidade transformada (fictícia), podemos calcular os parâmetros referentes à cintura do feixe para a cavidade real utilizada. Procedendo dessa forma, os parâmetros para a cavidade transformada são dados pelas eqs. 1.3.3.(10-17):

$$R_1' = -0,58 \text{ cm} \quad R_2' = -0,57 \text{ cm}$$

$$t_1' = -0,46 \text{ cm} \quad t_2' = -0,44 \text{ cm}$$

$$d_1' = 4,33 \text{ cm} \quad d_2' = 4,32 \text{ cm}$$

$$d_{12}' = -0,90 \text{ cm}$$

$$\omega_0' = \omega_0 = 45,1 \mu\text{m}$$

onde a identificação $\omega_0' = \omega_0$ é feita por considerações geométricas sobre a cavidade⁵⁵. Na figura 3.1.2.(1) mostramos como os parâmetros da cavidade transformada (indicados por ') se relacionam com os parâmetros da cavidade real.

Fig. 3.1.2.(1).- Relação entre os parâmetros das cavidades transformada e real.

Com isso, a localização da cintura ω_0 na cavidade do LCC estará em:

$$t_1 = d_1' + t_1' = 3,87 \text{ cm}$$

$$t_2 = d_2' + t_2' = 3,88 \text{ cm}$$

Podemos calcular também os parâmetros referentes à segunda cintura do feixe.

Fazendo uso das eqs.1.3.3.(18-19):

$$\omega_1 = 626 \text{ } \mu\text{m}$$

$$d_1 = 28,8 \text{ cm}$$

A divergência do feixe pode ser calculada com a eq. 1.3.3.(9) usando $\omega_0 = \omega_1$:

$$\theta_{div} = 1,37 \text{ mrad } (\sim 0,08^\circ)$$

Eficiência do laser

A eficiência do laser é definida como a razão entre as potências de saída e de entrada. Uma vez que o bombeio do LCC é feito com o laser de Kr^+ modulado com uma frequência de 144 Hz, os dados desse item são valores médios. Para uma potência de bombeio de 910 mW, obtivemos 23,2 mW do LCC (em emissão de banda larga), o que leva a uma eficiência de 2,5%. Essa eficiência foi obtida utilizando um espelho de saída E_4 com uma transmitância de 3% em $2,7 \text{ } \mu\text{m}$.

3.1.3. Operação Sintonizável do LCC com Rede de Difração em Montagem de Littrow

Para possibilitarmos a seleção de um dado comprimento de onda dentro da banda larga de emissão do laser, substituímos o espelho E_4 por uma rede de difração em montagem de Littrow. A rede é feita de Ouro, e possui 420 ranhuras / mm. O ângulo "blaze" é de $26^\circ 45'$ para um comprimento de onda de $2,4 \text{ } \mu\text{m}$. Na montagem de Littrow, a refletividade da rede é de 90% para um comprimento de onda $\lambda = 2,7 \text{ } \mu\text{m}$.

Pela eq. 1.3.4.1.(5), a rede utilizada apresenta apenas as ordens de difração $m=0$ e $m=1$ para $\lambda=2,7 \text{ } \mu\text{m}$. Utilizando a eq. 1.3.4.1.(2), o ângulo para o qual a ordem $m=1$ realimenta a cavidade vale $\theta_i = \theta_d = 34,5^\circ$ em $\lambda=2,7 \text{ } \mu\text{m}$.

Por motivos de espaço físico, precisamos alterar o valor da distância d_{34} para 56,6 cm. As outras distâncias foram mantidas inalteradas com relação às utilizadas no

item 3.1.2. O novo valor para d_{34} ainda satisfaz a condição de estabilidade da cavidade, dada pela eq. 1.3.2.(2), com $\delta = 0,25$ cm:

$$0 < \delta < 0,27 \text{ cm} \quad 3.1.3.(1)$$

Uma vez providenciado o alinhamento da cavidade do LCC, coletamos um espectro de absorção das linhas de vapor d'água atmosférico, e aplicamos o processo de calibração descrito em detalhes no item 2.4. O resultado assim obtido é mostrado na figura 3.1.3.(1). Na figura, indicamos também a melhor resolução obtida com essa montagem ($1,675 \text{ cm}^{-1}$)

Fig. 3.1.3.(1).- Espectro parcial das linhas de absorção do vapor d'água atmosférico obtido com o LCC com uma rede de difração em montagem de Littrow. A largura de linha de $1,675 \text{ cm}^{-1}$ corresponde à separação entre as linhas tabeladas $3724,946$ e $3726,621 \text{ cm}^{-1}$.

Procedendo de forma semelhante à descrita no item 3.1.2, podemos calcular os parâmetros do laser de centro de cor:

Primeira cintura: $\omega_0 = 27,8 \mu\text{m}$, $t_1 = 3,76 \text{ cm}$, $t_2 = 3,99 \text{ cm}$.

Segunda cintura: $\omega_1 = 407 \mu\text{m}$, $d_1 = 55,1 \text{ cm}$

Divergência: $\theta_{div} = 2,11 \text{ mrad}$ ($\sim 0,12^\circ$)

A faixa de comprimentos de onda dentro da qual foi possível obter ação laser se estende desde $2,43 \mu\text{m}$ (4115 cm^{-1}) até $2,87 \mu\text{m}$ (3533 cm^{-1}). Para o comprimento de onda de $2,7 \mu\text{m}$, obtivemos uma eficiência de 0,2 %.

Determinação experimental da divergência ($\theta_{div(e)}$) e do raio $\omega(z)$

Para a determinação experimental dessas quantidades, utilizamos um detector de PbS com um filtro de Germânio e uma fenda (0,1 mm) colocada na entrada do detector, sendo que todo o conjunto podia ser movimentado perpendicularmente ao feixe laser com o auxílio de um parafuso micrométrico. Foi levantado um gráfico da intensidade do sinal do LCC contra deslocamento do conjunto detector + fenda. Por definição, o diâmetro do feixe (2ω) é a largura do feixe onde a intensidade do sinal cai de $1/e^2$ do seu valor máximo. Um resultado típico é mostrado na figura 3.1.3.(2).

Fig. 3.1.3.(2).- Gráfico mostrando a largura do feixe do LCC.

Uma vez que o valor 2ω depende da distância percorrida pelo feixe do laser (ver eq. 1.3.3.(8)), repetimos essas medidas em diversas distâncias (medidas a partir da segunda cintura ω_1). O resultado é mostrado na figura 3.1.3.(3).

Fig.3.1.3.(3).- Largura do feixe $\omega(z)$ do LCC medida em diversas distâncias: (o) pontos experimentais. (a) Linha sólida: curva teórica para $\omega(z)$ com $\omega_0=\omega_1$. Linha tracejada: ângulo de divergência teórico $\theta_{div(t)}$. Linha pontilhada: ângulo de divergência experimental $\Theta_{div(e)}$. (b) Linha sólida: curva teórica $W(z)$, onde é levada em consideração a *qualidade do feixe laser* (ver anexo A.(I)).

Na figura 3.1.3.(3) também são apresentados os ângulos de divergência teórico $\theta_{div(t)} = 2,11$ mrad e experimental $\theta_{div(e)} = 2,95$ mrad. A discrepância entre os valores pode ser explicada pela introdução do conceito de *qualidade do feixe laser*⁵⁶, discutido com detalhes no anexo A(I).

Largura de linha

Com a eq. 1.3.4.1.(7), podemos estimar a largura de linha teórica do LCC para uma única passagem do feixe laser pela cavidade. Utilizando o valor já calculado para o ângulo de Littrow da ordem $m = 1$ em $2,7 \mu\text{m}$ ($\theta_d = 34,5^\circ$), e o valor calculado da segunda cintura do feixe ($\omega_1 = 407 \mu\text{m}$), a largura de linha é $\delta\lambda_1 = 8,3$ nm.

Com o valor dado da refletividade da rede ($R=0,9$), e estimando as perdas internas da cavidade em 10% ($\Delta = 0,1$ na eq. 1.3.4.3.(1)), o número de passagens do feixe pela cavidade é $n = 6,5$ (valor calculado). Com isso, a eq. 1.3.4.3.(2) fornece $\delta\lambda' = 1,28$ nm ($1,75 \text{ cm}^{-1}$) para a largura de linha final. Esse valor está em boa concordância com o valor experimental de $1,675 \text{ cm}^{-1}$ (ver fig. 3.1.3.(1)).

3.1.4. Operação Sintonizável do LCC com Expansor de Feixe e Rede de Difração em Montagem de Littrow

Neste arranjo da cavidade, a distância d_{34} foi novamente alterada para possibilitar a introdução de mais uma rede de difração (utilizada como expensor de feixe). Com relação à figura 1.3.4.2.(1), temos:

$$d_{3A} = 27 \text{ cm}, d_{AB} = 31 \text{ cm}, d_{34} = d_{3A} + d_{AB} = 58 \text{ cm}.$$

Aqui, d_{3A} é a distância do espelho E_3 até a rede expansora G_1 , e d_{AB} é a distância entre a rede expansora G_1 e a rede de Littrow G_2 . Ambas as redes são feitas de Ouro, possuem 420 ranhuras por milímetro (parâmetro de rede $d_1 = d_2 = 1/420$ mm), e utilizamos as ordens de difração $m_1 = m_2 = 1$.

A estabilidade da cavidade (com $\delta = 0,25$ cm) é garantida pela eq. 1.3.2.(2):

$$0 < \delta < 0,26 \text{ cm} \quad 3.1.4.(1)$$

Os parâmetros do LCC para esta configuração, calculados da mesma maneira que nos itens anteriores, são:

Primeira cintura: $\omega_0 = 23,5 \mu\text{m}$, $t_1 = 3,76 \text{ cm}$, $t_2 = 3,99 \text{ cm}$.

Segunda cintura: $\omega_1 = 355 \mu\text{m}$, $d_1 = 55,1 \text{ cm}$

Divergência: $\theta_{div} = 2,42 \text{ mrad}$ ($\sim 0,14^\circ$)

Largura de linha

Utilizando as equações deduzidas no itens 1.3.4.2 e 1.3.4.3 podemos fazer uma estimativa da largura de linha teórica para operação do LCC nesta configuração. Utilizamos dois ângulos de incidência rasante θ_0 sobre a rede G_1 (expansor do feixe): 79° e 75° . Esses dois valores foram escolhidos por produzirem uma quase completa iluminação da rede expansora de feixe (portanto sem perdas de intensidade), e com a finalidade de analisarmos o grau de influência desse parâmetro sobre o desempenho do LCC.

Para $\theta_0 = 79^\circ$, e usando a eq. da rede 1.3.4.1.(1), o ângulo de difração da rede G_1 para $\lambda = 2,7 \mu\text{m}$ é $\theta_d = 8,76^\circ$ (identificamos esse ângulo com ϵ_1 na eq. 1.3.4.2.(2)). O ângulo θ_2 para a rede G_2 usada em montagem de Littrow é dado pela eq. 1.3.4.1.(2) vale $\theta_2 = 34,5^\circ$.

A refletividade da rede G_1 para o ângulo rasante θ_0 em $2,7 \mu\text{m}$ é aproximadamente 80% ($R_1 = 0,8$), enquanto que a refletividade da rede de Littrow G_2 é 90% ($R_2 = 0,9$). Com uma cavidade com perdas internas da ordem de 10%, o número calculado de passagens do feixe laser pela cavidade é $n = 2,7$ (ver item 1.3.4.3). Com isso, a largura de linha teórica total é $\delta\lambda' = 0,25 \text{ nm}$ ($0,35 \text{ cm}^{-1}$). Procedendo da mesma forma para o ângulo de incidência de 75° , encontramos $\delta\lambda' = 0,34 \text{ nm}$ ($0,47 \text{ cm}^{-1}$).

Para os dois ângulos θ_0 utilizados, obtivemos valores diferentes de faixa de sintonia, eficiência e de largura de linha experimental:

- $\theta_0 = 79^\circ \rightarrow$ Obtivemos 11,6 mW de potência do LCC em $2,7 \mu\text{m}$, com uma eficiência de 1,2%. A faixa de sintonia compreende $2,84\text{-}2,56 \mu\text{m}$ ($3520 - 3900 \text{ cm}^{-1}$), e a largura de linha experimental obtida foi de $0,186 \text{ cm}^{-1}$.

$\theta_0 = 75^\circ \rightarrow$ Obtivemos 12,7 mW em 2,7 μm , com uma eficiência de 1,3%. A faixa de sintonia compreende 2,86-2,54 μm (3500 - 3940 cm^{-1}), e a largura de linha experimental obtida foi de 0,372 cm^{-1} .

Na figura 3.1.4.(1) apresentamos um espectro parcial de absorção do vapor d'água atmosférico obtido para o ângulo de incidência mais rasante ($\theta_0 = 79^\circ$).

Fig. 3.1.4.(1).- Espectro parcial de absorção do vapor d'água atmosférico obtido com o LCC na configuração de duas redes para $\theta_0 = 79^\circ$)

Comparando esse espectro com o obtido com o LCC na configuração com uma rede de difração (fig. 3.1.3.(1)), notamos que a melhoria na resolução obtida se reflete numa melhor definição das absorções do vapor d'água atmosférico. Isso é fundamental para a realização de uma espectroscopia de alta resolução. Deve ser notado também

que a melhoria na resolução leva à formação de franjas de interferência no espectro. Essas franjas podem ser eliminadas com a utilização de espectroscopia de duplo feixe, conforme veremos a seguir.

3.1.5. Operação do LCC como Espectrofotômetro com Expansor de Feixe e Rede de Difração em Montagem de Littrow

Utilizando a última configuração apresentada para a cavidade do LCC (item 3.1.4), fizemos as modificações necessárias para a transformação do laser em um espectrofotômetro de duplo feixe. Um diagrama esquemático da montagem experimental foi mostrado na figura 2.4.(1). Isso é necessário para que se possa diminuir ao máximo as absorções resultantes do vapor d'água atmosférico, e também as franjas de interferência vistas na figura 3.1.4.(1). Apesar da cavidade se achar purgada com um fluxo de gás Nitrogênio, o efeito da umidade remanescente produz uma absorção ainda significativa, uma vez que a absorção se dá intracavidade. A técnica de espectroscopia de duplo feixe minimiza essas absorções a um nível aceitável.

Na figura 3.1.5.(1) mostramos um espectro das linhas de absorção do vapor d'água obtido com essa montagem, fazendo com que o feixe que atinge o detector B na fig.2.4.(1) percorra um caminho no ar com maior umidade (55% a 70%) do que o caminho percorrido pelo feixe que atinge o detector A (25%). Mostramos nesse espectro a melhor resolução obtida ($0,186 \text{ cm}^{-1}$).

A comparação do espectro de absorção obtido com o sistema de duplo feixe (fig. 3.1.4.(1)) com o espectro da fig. 3.1.5.(1) revela uma sensível diminuição nas intensidades das franjas de interferência. Essas franjas podem ser causadas, por exemplo, por múltiplas reflexões do feixe laser nos filtros de germânio colocados nas entradas dos detectores e nas próprias janelas destes.

Com as modificações realizadas, o espectrofotômetro se encontra pronto para ser utilizado no estudo do cristal de $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$. Isso será feito a seguir.

Fig 3.1.5.(1).- Espectro de absorção do vapor d'água atmosférico mostrando a melhor resolução obtida.

3.2. O CRISTAL DE NaF:Cu⁺:OH⁻

3.2.1. Polimento do NaF

A técnica utilizada no polimento dos cristais de NaF é um pouco diferente da empregada no polimento do KCl. Uma vez que o NaF é um cristal de maior dureza, a clivagem é mais difícil, e também é preciso aumentar o tempo de polimento com todos os abrasivos. Também é necessário aplicar uma força maior sobre o cristal em comparação com a força aplicada sobre o KCl. As outras características de polimento são iguais para ambos os cristais.

3.2.2. As Impurezas OH^- e Cu^+ no NaF

A introdução de OH^- no cristal de NaF foi realizada durante o crescimento, uma vez que este se deu no ar. A verificação experimental da existência de OH^- nesses cristais foi realizada por espectroscopia de absorção do modo vibracional de estiramento em $3737,8 \text{ cm}^{-1}$ (à 100 K). Um espectro típico dessa absorção à temperatura de 100 K pode ser visto na figura 3.2.2.(1), onde mostramos também algumas absorções superpostas resultantes do vapor d'água atmosférico. Os espectros de absorção sem vapor d'água serão mostrados posteriormente.

Para a introdução do íon Cu^+ , utilizamos dois processos:

- *Difusão térmica*: Para esse método, foi utilizada uma ampola de quartzo selada a vácuo contendo um cristal de NaF: OH^- no qual foi previamente depositado um filme evaporado de Cobre metálico sobre duas superfícies opostas. A matéria prima é pó de Cobre extra puro (99,5%) da MERCK. A difusão foi realizada a uma temperatura de 850 °C durante um período de 4 horas. Após esse tempo, o tubo de quartzo contendo o cristal é retirado do forno e depositado sobre uma superfície metálica. Com isso, o sistema atinge a temperatura ambiente mais rapidamente, diminuindo a possibilidade de formação de aglomerados.

- *Durante o crescimento*: Utilizamos também em nosso trabalho amostras de NaF cuja dopagem com íons Cu^+ e OH^- se deu simultaneamente durante o crescimento do cristal. Dados referentes ao crescimento dessas amostras já foram fornecidos no capítulo 2.

A monitoração do Cu^+ nas duas amostras foi feita por meio dos espectros de absorção UV, os quais mostraram as bandas características desse íon³⁵. Nenhum traço revelando a existência de Cu^{2+} ou Cu^0 foi encontrado nas amostras resultantes dos dois tipos de processos de introdução de dopantes citados acima e que foram submetidas à medidas de EPR⁵⁷.

Fig. 3.2.2.(1).- Absorção vibracional do OH^- no cristal de NaF em 100 K, para um cristal com espessura de 0,24 cm na presença de vapor d'água.

3.2.3. Espectros de Absorção Ultravioleta do $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ e Influência do Tratamento Térmico

Todas as considerações feitas nos itens 3.2.3 a 3.2.5 dizem respeito às amostras nas quais a impureza Cu^+ foi adicionada durante o crescimento. O motivo para esse procedimento é que as amostras nas quais o Cu^+ foi introduzido por difusão não apresentaram boa uniformidade na distribuição da impureza. No item 3.2.6 apresentamos os dados que justificam essa afirmação. Apesar disso, medidas de

absorção realizadas nas amostras dopadas por difusão térmica apresentaram as mesmas bandas encontradas nas amostras dopadas durante o crescimento.

O espectro de absorção UV do cristal de $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ apresenta as bandas típicas I e II das transições do Cu^+ nessa matriz³⁵. Além dessas duas bandas, podemos notar o surgimento de uma nova absorção de pequena intensidade em torno de 43500 cm^{-1} (ver figuras 3.2.3.(1a-b)), mais visível à 100 K.

Fig. 3.2.3.(1).- Absorção UV do $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ para as temperaturas: (a) de 300 K; (b) 100 K, para uma amostra com espessura de 1,79 cm.

A realização de diferentes tipos de tratamentos térmicos altera as intensidades relativas dessas bandas. Um aquecimento do cristal à uma temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

durante 30 minutos, seguido de um rápido resfriamento até à temperatura de Nitrogênio líquido, resulta num acréscimo das bandas I e II do íon Cu^+ *isolado* e num decréscimo na intensidade da banda em 43500 cm^{-1} (os termos *isolado* ou *livre* são empregados aqui para designar impurezas diluídas ou não acopladas através da rede cristalina).

A mesma amostra, quando submetida a um novo tratamento térmico ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos) e resfriada lentamente (~ 5 horas) até à temperatura ambiente, revela uma recuperação parcial na intensidade da banda em 43500 cm^{-1} e uma diminuição nas bandas do Cu^+ *isolado* (ver figura 3.2.3.(2)).

Fig. 3.2.3.(2).- Comportamento das intensidades das bandas de absorção UV do $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ à 100 K mediante a realização de tratamentos térmicos.

Esse comportamento pode ser compreendido sob a suposição de que a banda de absorção em 43500 cm^{-1} é devida a uma interação entre as impurezas Cu^+ e OH^- . O

aquecimento do cristal aumenta a mobilidade dos íons a ele incorporados, os quais passam a migrar mais livremente pela rede. Se o cristal sofrer então um rápido resfriamento, estes íons não dispõem de tempo suficiente para se reagrupar, levando a uma diminuição na intensidade da absorção atribuída à interação $\text{Cu}^+\text{-OH}^-$ e a um acréscimo na absorção do Cu^+ isolado.

De forma contrária, o resfriamento lento da amostra permite que os íons se reagrupem, levando à diminuição das bandas I e II (Cu^+ isolado) e ao aumento da banda em 43500 cm^{-1} ($\text{Cu}^+\text{-OH}^-$).

Uma observação importante é que, em cristais de NaF dopados unicamente com Cu^+ ou OH^- , não existe nenhuma publicação sobre o surgimento de uma banda de absorção em 43500 cm^{-1} , quaisquer que sejam as concentrações das impurezas. Assim, essa banda não pode ser atribuída a aglomerados de duas ou mais impurezas do mesmo tipo, sejam estes de íons Cu^+ ou OH^- .

3.2.4. Espectros de Absorção Infravermelho (3600 cm^{-1}) do $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$

O espectro IV do cristal de $\text{NaF}:\text{OH}^-$ sofre uma drástica alteração com a inclusão do íon Cu^+ na matriz cristalina.

Ao lado da banda de absorção do modo vibracional de estiramento do OH^- isolado, notamos o aparecimento de um espectro complexo de linhas deslocadas para menores energias. As intensidades relativas dessas linhas são fortemente dependentes da concentração de impurezas no cristal.

Na figura 3.2.4.(1) mostramos o espectro de absorção do cristal de $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ à temperatura de 100 K, onde se vê o surgimento de 15 novas linhas de absorção (rotuladas por A, B, C, ... , O). Na figura, também é mostrada a banda de absorção vibracional do OH^- isolado no cristal de NaF. As intensidades dessas linhas também são significativamente alteradas quando a amostra é submetida aos mesmos tipos de tratamentos térmicos citados no item 3.2.3. Na figura 3.2.4.(2) mostramos as intensidades de absorção dessas bandas à temperatura de 100 K.

Fig. 3.2.4.(1).- Espectro de absorção IV do NaF:Cu⁺:OH⁻ à temperatura de 100 K, para um cristal com espessura de 1,79 cm.

Fig. 3.2.4.(2).- Dependência das intensidades das bandas de absorção IV do $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ à 100 K mediante a realização de diferentes tratamentos térmicos, para uma amostra com espessura de 1,79 cm.

Na tabela 3.2.4.(1) resumizamos os dados de absorção referentes às 15 linhas encontradas, mais à banda do OH⁻ "livre".

Linha	número de onda (cm ⁻¹)	coeficiente de absorção (cm ⁻¹)		
		s/ trat. térmico	c/ resfr. rápido	c/ resfr. lento
OH ⁻ "livre"	3737,8	10,75	12,85	10,58
A	3704,8	0,53	0,41	0,31
B	3642,9	0,10	?	?
C	3642,0	0,10	?	?
D	3641,5	0,10	?	?
E	3633,3	0,44	0,26	0,39
F	3631,2	0,61	0,29	0,49
G	3625,1	0,18	0,20	0,23
H	3622,4	0,76	0,26	0,37
I	3617,3	0,77	0,20	0,44
J	3603,0	0,47	?	0,24
K	3600,2	1,03	0,64	0,92
L	3598,0	3,60	1,76	2,28
M	3592,8	0,20	0,30	0,25
N	3589,3	1,53	0,97	1,41
O	3572,0	0,69	1,43	1,05

Tab. 3.2.4.(1).- Dados de número de onda e coeficiente de absorção das linhas em torno de 3600 cm⁻¹. Os dados marcados com (?) possuem valores muito pequenos para serem determinados, pois se confundem com o ruído.

Aqui novamente (de forma similar ao discutido no item 3.2.3), o comportamento das intensidades das linhas de absorção apresentado pelas amostras

submetidas a tratamentos térmicos permite atribuir o surgimento das novas absorções a diferentes complexos de Cu^+ e OH^- . Também deve ser citado que na literatura nada consta (para cristais de $\text{NaF}:\text{Cu}^+$ ou $\text{NaF}:\text{OH}^-$) sobre o surgimento de um espectro de linhas similar ao encontrado por nós no $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$, quaisquer que sejam as concentrações das impurezas. Essas linhas também estão ausentes no espectro de absorção do cristal de $\text{NaF}:\text{OH}^-$ antes da incorporação do Cu^+ .

3.2.5. Espectros de Absorção Infravermelho (7000 cm^{-1}) do $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$

A existência de um espectro de absorção em uma região de aproximadamente o dobro da energia das absorções relatadas no item 3.2.4 indica que efeitos de anarmonicidade são relevantes para o novo defeito sob estudo. Na figura 3.2.5.(1) mostramos um espectro de absorção obtido para o cristal de $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ com uma espessura de 1,79 cm e à uma temperatura de 100 K.

Fig. 3.2.5.(1).- Espectro de absorção na região de 7000 cm^{-1} para o cristal de $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ à temperatura de 100 K.

Seja n o número quântico vibracional de uma dada transição dos íons moleculares OH^- . Para podermos identificar com segurança a linha da transição $n=0 \rightarrow n=2$ que corresponde a uma dada transição fundamental $n=0 \rightarrow n=1$, analisamos a relação existente entre a intensidade relativa de cada linha fundamental e as intensidades relativas de todas as linhas $0 \rightarrow 2$ para cristais com diferentes concentrações de Cu^+ acoplado ao OH^- . Aqui, utilizamos também os cristais nos quais esse íon foi introduzido por difusão, uma vez que estamos interessados apenas em intensidades relativas. Só existe um par de linhas ($0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$) cuja relação de intensidades é linear⁴³. Na figura 3.2.5.(2) mostramos três pares de linhas identificadas dessa maneira.

Fig. 3.2.5.(2).- Relação encontrada entre os coeficientes de absorção vibracional $0 \rightarrow 1$ (ν_{01}) e $0 \rightarrow 2$ (ν_{02}) para quatro concentrações diferentes de defeitos e à 100 K: (a) $\nu_{01} = 3572,0 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{02} = 6976,7 \text{ cm}^{-1}$; (b) $\nu_{01} = 3598,0 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{02} = 7016,1 \text{ cm}^{-1}$; (c) $\nu_{01} = 3737,8 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{02} = 7001,3 \text{ cm}^{-1}$.

A correlação existente entre as transições $0 \rightarrow 1$ e $0 \rightarrow 2$ pode ser vista na figura 3.2.5.(3). Na figura 3.2.5.(3b) mostramos uma faixa parcial da absorção $0 \rightarrow 2$ do $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ à 100 K, enquanto que na figura 3.2.5.(3c) temos a faixa correspondente à transição $0 \rightarrow 1$ para a mesma temperatura. Deve ser notado que diferentes linhas (correspondentes a diferentes tipos de defeitos) podem possuir diferentes valores de anarmonicidade.

Fig. 3.2.5.(3).- (a) Espectro de absorção IV à 100 K ($0 \rightarrow 1$) do $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$; faixas parciais para as transições: (b) $0 \rightarrow 2$; (c) $0 \rightarrow 1$, à 100 K.

O parâmetro de anarmonicidade pode ser encontrado mediante a utilização de um potencial não puramente harmônico para o defeito, como por exemplo o potencial de Morse⁵⁸:

$$U(r-r_e) = D_e \{1 - \exp[-\beta(r-r_e)]\}^2 \quad 3.2.5.(1)$$

onde r_e é a separação de equilíbrio e D_e e β são constantes. Seguindo esse modelo, a solução da equação de Schroedinger leva aos números de onda das transições de estiramento desde um estado inicial $n = 0$ para um estado final n :

$$\Delta G_{n0} = G(n) - G(0) = n\omega_e [1 - \chi_e(n+1)] \quad 3.2.5.(2)$$

onde ω_e é a frequência, n o número quântico vibracional e χ_e o parâmetro de anarmonicidade. Considerando a razão entre as transições $2 \leftrightarrow 0$ e $1 \leftrightarrow 0$ temos:

$$\frac{\Delta G_{20}}{2\Delta G_{10}} = \frac{1 - 3\chi_e}{1 - 2\chi_e} \quad \text{eq. 3.2.5.(3)}$$

Assim, a determinação dos números de onda dessas transições leva ao parâmetro de anarmonicidade do sistema.

A utilização do potencial de Morse, juntamente com um modelo de dipolo elétrico proporcional à separação O — H, leva a uma razão entre as intensidades de absorção das transições $2 \leftrightarrow 0$ e $1 \leftrightarrow 0$ dada por:

$$\frac{I_{02}}{I_{01}} = \frac{\chi_e(1 - 5\chi_e)}{(1 - 3\chi_e)^2} \equiv \chi_e \quad \text{eq. 3.2.5.(4)}$$

Na tabela 3.2.5.(1) resumizamos os resultados de número de onda e anarmonicidade (calculada com as eqs. 3.2.5.(3 e 4)) para algumas das linhas mais intensas à temperatura de 100 K.

Conforme podemos notar, os valores calculados para anarmonicidade com o auxílio das eqs. 3.2.5.(3 e 4) produzem valores muito diferentes. Isso pode ser devido ao fato de que somente anarmonicidade mecânica foi considerada no modelo utilizado. Esses resultados sugerem a existência de uma não linearidade no momento de dipolo com a separação O — H (anarmonicidade elétrica).

linha	$\Delta G_{10} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta G_{20} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$100\chi_e(3.2.5.(3))$	$100\chi_e(3.2.5.(4))$
OH ⁻ "livre"	3737,8	7301,3	2,23	0,16
F	3631,2	7094,5	2,21	1,64
I	3617,3	7058,3	2,32	0,65
J	3603,0	7038,9	2,22	0,72
K	3600,2	7031,6	2,24	0,43
L	3598,0	7016,1	2,38	0,40
M	3592,8	7018,3	2,22	0,75
N	3598,3	7010,8	2,23	0,54
O	3572,0	6976,7	2,24	0,41

Tab. 3.2.5.(1).- Números de onda e anarmonicidade para as linhas de absorção mais intensas à 100 K.

3.2.6. Monitoração da Profundidade de Difusão do Cu⁺

Como já citamos anteriormente, as amostras nas quais o íon Cu⁺ foi introduzido por meio do processo de difusão térmica não apresentaram uma boa uniformidade na distribuição da impureza. A verificação experimental desse fato foi realizada utilizando a característica do LCC de apresentar um feixe muito colimado. Deve ser ressaltado mais uma vez que a realização desse tipo de experimento apresentaria grandes dificuldades se estivéssemos utilizando um espectrofotômetro convencional com fonte de luz não coerente.

Realizamos uma varredura ponto a ponto das intensidades de absorção de algumas das novas linhas que surgem no infravermelho através do volume do cristal. Um diagrama esquemático mostrando o arranjo experimental para essa medidas pode ser visto na figura 3.2.6.(1).

Fig. 3.2.6.(1).- Arranjo experimental para a determinação do grau de uniformidade de difusão do Cu^+ nos cristais de $\text{NaF}:\text{OH}^-$.

Fazemos uma varredura com o feixe do LCC em diversas posições ao longo da profundidade do cristal, sendo que a delimitação da área de interesse é feita com o uso de máscaras de tinta de Prata pintadas nas superfícies do cristal. O resultado dessa delimitação é uma fenda com espessura a de aproximadamente 0,2 mm. As duas superfícies do cristal posicionadas nas profundidades O e L são aquelas onde foram depositados os filmes de Cobre metálico. Na figura 3.2.6.(2.a) mostramos o gráfico resultante desse tipo de medida para as linhas "K", "M" e "O". Como podemos notar, a intensidade de absorção de cada uma das linhas muda através do cristal, o que indica que a difusão de Cu^+ não se deu de maneira uniforme. O mesmo tipo de experimento realizado com os cristais nos quais a incorporação de Cu^+ se deu durante o crescimento revelou uma distribuição mais uniforme da impureza (figura 3.2.6.(2.b)). A escala vertical é a mesma para ambos os gráficos.

Fig. 3.2.6.(2).- (a). Gráfico mostrando a não uniformidade da difusão do Cu^+ no cristal de NaF:OH ; (b). Distribuição do íon Cu^+ através do cristal no qual esta impureza foi introduzida durante o crescimento.

3.2.7. Influência da Temperatura no Espectro de Absorção IV (3600 cm^{-1})

O estudo do comportamento das larguras das bandas de absorção pode contribuir para a identificação dos mecanismos causadores do alargamento das bandas dos diferentes defeitos. Em certos tipos de matrizes cristalinas⁶⁰, os íons OH^- se comportam como rotores quase livres. Para energias térmicas grandes comparadas com a barreira de potencial reorientacional ($kT \gg V_0$), esses íons moleculares realizam movimentos de reorientação nos seus sítios equivalentes da rede, e os auto-estados da

molécula devem corresponder aos auto-estados de um rotor quase livre, com auto-valores dados por:

$$E_{n,J} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad 3.2.7.(1)$$

onde n e J são os números quânticos vibracional e rotacional, e I o momento de inércia. As transições com $\Delta J = \pm 1$ dão origem às ramas R e P , enquanto que as transições com $\Delta J = 0$ são proibidas. A forma da banda vibracional-rotacional é determinada pela população térmica dos níveis rotacionais, com uma separação entre os máximos das ramas P e R dada por^{59,60}:

$$\Delta\nu = \left(\frac{8BkT}{hc} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.2.7.(2)$$

onde B é a constante rotacional da molécula. Assim, a separação entre as ramas P e R (dada pela largura da banda de absorção) apresenta um comportamento com $T^{1/2}$.

Para a situação onde $kT \ll V_0$, as moléculas realizam movimentos oscilatórios, e o espectro vibracional consiste de uma rama Q intensa. Nesse caso, a reorientação entre as posições equivalentes de equilíbrio na rede é limitada a processos de tunelamento⁶⁰.

A largura de linha de absorção da impureza molecular OH^- apresenta diferentes comportamentos funcionais com a temperatura, dependendo se esta impureza se encontra "livre" ou "acoplada" ao Cu^+ . Na figura 3.2.7.(1) apresentamos um gráfico mostrando esse comportamento, para o caso do OH^- livre (fig. 3.2.7.(1.a)) e das linhas "L" e "O" e "K" do OH^- acoplado (fig. 3.2.7.(1.b,c,d)).

Para o caso considerado do OH^- livre no cristal de $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$, a largura de linha de absorção do modo vibracional de estiramento em $3737,8 \text{ cm}^{-1}$ apresenta uma relação funcional com a temperatura com $T^{2,0}$ na faixa entre 90 e 300 K, indicando que o comportamento não pode ser comparado com o de um rotor quase livre. Isso sugere a existência de uma alta barreira de potencial entre as posições equivalentes do OH^- no cristal, impedindo processos de reorientação térmica.

Fig. 3.2.7.(1)- Influência da temperatura na largura de algumas das linhas mais intensas de absorção no NaF:Cu²⁺:OH⁻: (a) OH⁻ livre (3737,8 cm⁻¹); (b) linha "L" (3598,0 cm⁻¹); (c) linha "O" (3572,0 cm⁻¹); (d) linha "K" (3600,2 cm⁻¹). As linhas sólidas correspondem a ajustes com $T^{2.0}$, $T^{2.5}$, $T^{1.8}$ e $T^{1.6}$, respectivamente.

Uma primeira indicação dos mecanismos de alargamento de linha envolvidos nas absorções vibracionais do OH⁻ livre e acoplado é fornecida pelas formas das bandas. Dentro de uma boa aproximação, as curvas que melhor ajustam estas bandas possuem formato Lorentziano (ver figura 3.2.7.(2)), sugerindo a existência de alargamento por tempo de vida⁶¹ devido à interação com fônons da rede. Em um processo elástico, um fônon com vetor de onda $\mathbf{k}$ é absorvido e um com vetor de onda

k' é emitido, levando o íon hidroxil desde o estado vibracional excitado para um estado inferior, com uma fase desviada randomicamente. Essa flutuação é equivalente a uma flutuação na frequência, produzindo assim um alargamento na banda⁶². O espalhamento elástico pode ocorrer através de estados intermediários (como por exemplo níveis libracionais), que funcionam como um estado virtual⁶³. A comprovação da existência desses níveis necessita da realização de medidas de absorção em temperaturas próximas à de Hélio líquido.

Fig. 3.2.7.(2)- Ajustes de curvas com formato Lorentziano para as absorções do OH⁻ livre (a) e das linhas "L" e "K" do OH⁻ acoplado (b) no NaF:Cu⁺:OH⁻ em duas temperaturas diferentes.

A área da banda de absorção do OH^- livre no NaF é quase constante dentro da faixa de temperaturas observadas (fig. 3.2.7.(3)). Esse comportamento é similar ao apresentado pelo OH^- em outras matrizes cristalinas⁶⁴. Essa conservação na área é característica de transições permitidas.

Com a finalidade de comprovar a não existência de processos de reorientação térmica para o OH^- no $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ (sugerida pelo comportamento da largura de linha com T^2), as amostras foram submetidas à experimentos de TSDC (corrente de despolarização termo-estimulada), com aplicação de campos elétricos de 25 KV/cm e resfriamento das amostras até temperaturas em torno de 5 K. Nenhuma corrente de despolarização foi detectada mediante aquecimento dos cristais até 300 K. Esse resultado indica duas possibilidades para o comportamento do OH^- : (tanto para a impureza livre como para a acoplada);

- Orientação permanente do dipolo OH^- , devida à existência de uma alta barreira de potencial entre as posições equivalentes na rede;
- A existência de processos reorientacionais por tunelamento entre as posições equivalentes.

No entanto, medidas prévias⁶⁵ de dicroísmo induzido por campo elétrico em cristais de $\text{NaF}:\text{OH}^-$ eliminam a possibilidade de reorientação do defeito OH^- (livre) mediante processos de tunelamento. Mesmo com a aplicação de campos elétricos de elevados valores ($\sim 10^5$ V/cm), nenhum efeito de dicroísmo foi verificado. O confronto entre nossos resultados de TSDC e esses resultados permite assegurar que o OH^- livre no NaF está permanentemente orientado.

As linhas resultantes da interação Cu^+/OH^- apresentam-se muito estreitas mesmo em temperaturas elevadas (~ 300 K), e suas larguras de linha mostram comportamentos diferenciados com a temperatura. Para as três bandas de absorção em 3600,2; 3598,0 e 3572,0 cm^{-1} , as larguras de linha variam com potências de $T^{1,6}$, $T^{2,5}$ e $T^{1,8}$ para a faixa de temperaturas entre 90 e 300 K. Apesar das larguras destas bandas apresentarem fortes dependências com a temperatura, elas chegam a ser cerca de 30 vezes mais estreitas que a banda do OH^- isolado. Essas características são um

indicativo do tipo de interação existente entre os diferentes complexos de Cu^+ e OH^- . A formação de complexos envolvendo os íons Cu^+ e OH^- causa um alinhamento orientacional adicional deste defeito, aumentando ainda mais a barreira de potencial do OH^- acoplado e enfraquecendo a sua interação com a rede, estreitando as bandas. No entanto, não existe um modelo simples para descrever o comportamento observado da largura de linha com a temperatura.

Fig. 3.2.7.(3)- Influência da temperatura na meia largura $\Delta\nu$ e na área A da banda de absorção vibracional do OH^- livre no $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$.

CAPÍTULO 4
CONCLUSÕES

4.1. VANTAGENS DA ESPECTROSCOPIA LASER

A espectroscopia laser apresenta inúmeras vantagens em comparação com a espectroscopia convencional (que utiliza fontes não coerentes de radiação). A seguir discutimos algumas dessas vantagens, bem como suas importâncias na realização desse trabalho.

Se estivermos interessados na caracterização de amostras com dimensões muito reduzidas, é conveniente utilizarmos uma fonte de luz espectroscópica com um feixe bem colimado. Por outro lado, a utilização de amostras opticamente espessas requer fontes com alta intensidade de emissão, que possibilitem uma redução na relação sinal/ruído da medida. Em ambos os casos, a utilização de um espectrofotômetro laser mostra-se altamente conveniente.

No caso deste trabalho, a determinação do grau de uniformidade da distribuição de impurezas nos cristais foi grandemente facilitada com a utilização do laser de centro de cor como fonte de luz espectroscópica. As características de alta concentração e pequena divergência do feixe permitiram a realização de um mapeamento da difusão do Cu^+ através do cristal.

Outro caso em que a espectroscopia laser apresenta vantagens é no estudo de amostras finas com fraca absorção (por exemplo, filmes finos ou amostras com baixa concentração de impurezas). Podemos utilizar a técnica de espectroscopia intracavidade, fazendo com que o feixe laser passe n vezes através da amostra, resultando numa absorção final n vezes maior do que num espectrofotômetro convencional. Aqui, n é o número de passagens do feixe laser através da cavidade.

Embora não se aplique a este trabalho, a característica de pequena divergência de feixe apresentada pelos lasers é fundamental no estudo de poluentes atmosféricos. Nesse caso, o feixe normalmente precisa atravessar uma distância grande através do ar, e as fontes convencionais de luz apresentam uma perda muito grande na intensidade.

4.2. CONSIDERAÇÕES COMPARATIVAS SOBRE AS CONFIGURAÇÕES DO LCC

Inicialmente, devemos destacar que pela primeira vez até o presente momento foi empregado um sistema de sintonia utilizando duas redes de difração como o apresentado por nós em um laser de centro de cor com cavidade de quatro espelhos. No trabalho da referência (16) é descrito um laser de centro de cor com meio ativo de KCl:Li^+ , mas cuja cavidade é composta por de três espelhos. No entanto, a faixa de sintonia obtida pelos autores é de apenas 225 cm^{-1} , enquanto que no nosso caso atingimos um valor de 440 cm^{-1} (para o ângulo de incidência menos rasante $\theta = 75^\circ$ da rede expansora de feixe).

Para facilitar a comparação entre as diferentes configurações de cavidade para o LCC construído por nós e descritas neste trabalho, apresentamos na tabela 4.2.(1) as principais características das diferentes montagens.

Característica	Operação não Sintonizada	Montagem de Littrow	Config. de duas redes	
			$\theta = 79^\circ$	$\theta = 75^\circ$
Potência (mW)	23,2	1,5	11,6	12,7
Eficiência (%)	2,5	0,2	1,2	1,3
$\delta v_{\text{teó.}}$ (cm^{-1})	—	1,75	0,35	0,47
$\delta v_{\text{exp.}}$ (cm^{-1})	—	1,675*	0,186**	0,372***
Sintonia (cm^{-1})	—	3533 - 4115	3520 - 3900	3500 - 3940

(*) Separação entre as linhas $3726,621$ e $3724,946\text{ cm}^{-1}$ da tabela da ref. (49).

(**) Separação entre as linhas $3545,224$ e $3545,038\text{ cm}^{-1}$ da tabela da ref. (49).

(***) Separação entre as linhas $3734,646$ e $3734,274\text{ cm}^{-1}$ da tabela da ref. (49).

Tab. 4.2.(1).- Principais características das diferentes configurações adotadas para o LCC.

A configuração do LCC que possibilitou a obtenção da maior potência foi a utilizada na operação não sintonizada. Isso é esperado, uma vez que nessa configuração a emissão do laser se dá em todos os comprimentos de onda que possuem ganho suficiente para oscilar dentro da banda de emissão do centro $F_A(II)$. No entanto, essa configuração é de pouco interesse para fins de espectroscopia, uma vez que os comprimentos de onda não podem ser facilmente selecionados. Por outro lado, as configurações sintonizáveis, apesar de apresentarem uma menor potência de emissão, são muito mais convenientes para realização de espectroscopia.

A eficiência da operação do LCC também é maior na operação não sintonizada. No entanto, a eficiência na operação com *uma rede* em montagem de Littrow é muito pequena, mesmo se comparada com as eficiências obtidas nas outras duas configurações sintonizáveis. Uma das possíveis causas para esse efeito é que, quando o LCC operava na configuração com uma rede em Littrow, não dispúnhamos de um sistema eficiente para secagem do ar (a umidade ficava em torno de 37 %). Já no caso da configuração com duas rede de difração, a umidade do ar era de 25 %. Isso foi conseguido com a diminuição do volume de ar que cerca a cavidade, com a utilização de caixas de acrílico construídas em torno de seus componentes ópticos.

Para o caso da operação com uma rede de difração em montagem de Littrow, obtivemos uma boa concordância entre a largura de linha experimental e a predição teórica. Já no caso da operação com duas rede, a previsão teórica e o valor experimental não estão em concordância. Isso pode ser devido a um valor superestimado de perdas internas da cavidade (Δ , na eq. 1.3.4.3.(1)). Conforme já citamos, na operação com uma rede de difração a umidade do ar era de 37 %, contra 25 % na operação com duas redes. Isso resulta num fator de perdas internas (por auto-absorção na frequência do LCC) menor na operação com duas redes, possibilitando ao feixe laser realizar mais passagens pela cavidade (o número de passagens é inversamente proporcional às perdas). Consequentemente, a largura de linha teórica será menor, e portanto mais próxima da experimental.

4.3. A INTERAÇÃO Cu^+ - OH^-

Conforme mostramos no capítulo 3, a inclusão da impureza Cu^+ ao cristal de $\text{NaF}:\text{OH}^-$ dá surgimento a um espectro complexo de linhas de absorção deslocadas para menores energias com relação à absorção do OH^- isolado. Essa diminuição na energia da transição surge como resultado de uma modificação no parâmetro de anarmonicidade do poço de potencial do OH^- , devida à interação com o Cu^+ .

Os resultados inéditos de observação das novas linhas de absorção foram atribuídas aos modos internos de vibração do OH^- interagindo com os íons Cu^+ , dando surgimento a diferentes tipos de defeitos. Essa afirmação é fundamentada nas seguintes observações:

-1. O espectro de linhas não está presente em cristais de NaF dopados unicamente com impurezas OH^- . Também não existem relatos na literatura sobre o surgimento desse espectro em cristais de $\text{NaF}:\text{Cu}^+$.

-2. Esse espectro surge como resultado da difusão de Cu^+ nos cristais de $\text{NaF}:\text{OH}^-$. Um espectro semelhante surge em cristais de NaF dopados durante o crescimento com as impurezas Cu^+ e OH^- .

-3. O resfriamento rápido das amostras desde altas temperaturas leva a uma diminuição na intensidade na maioria dessas linhas (com um consequente aumento na banda de absorção vibracional do OH^- isolado). Um novo aquecimento, seguido de resfriamento lento das mesmas amostras induz a uma recuperação parcial das intensidades iniciais.

-4. O comportamento das bandas de absorção UV do Cu^+ isolado, mediante a realização dos mesmos tratamentos térmicos, é semelhante ao comportamento das bandas do OH^- acoplado.

O alinhamento orientacional dos diferentes defeitos formados devido à associação de íons Cu^+ e OH^- produz uma significativa alteração na largura de linha de absorção do OH^- , reduzindo em até 30 vezes a meia largura da impureza acoplada.

As amostras de $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ foram submetidas a experimentos de TSDC (corrente de despolarização termo-estimulada) com campos elétricos aplicados de 25 KV/cm e resfriadas até temperaturas próximas à de Hélio líquido. A não detecção de corrente de despolarização, juntamente com os comportamentos com a temperatura apresentados pelas larguras das bandas de absorção no infravermelho mais os dados de dicroísmo da referência (65), permitem afirmar que o OH^- se encontra permanentemente orientado nas amostras, e que o acoplamento com o Cu^+ produz um alinhamento adicional. As medidas de ITC (realizadas por nós) e as de dicroísmo induzido por campo elétrico da referência (65) indicam que também no caso acoplado o OH^- se encontra permanentemente orientado.

A divulgação deste trabalho está sendo feita nos seguintes periódicos:

- "Ultraviolet and infrared spectroscopy of OH^-/Cu^+ double doped NaF", a ser publicado em "Radiation Effects and Defects in Solids".

- "Construção e caracterização de um espectrofotômetro infravermelho a partir de um laser de centro de cor", submetido à Revista Brasileira de Física Aplicada e Instrumentação.

- "Orientational alignment of OH^-/Cu^+ defects in NaF single crystals", a ser submetido.

Em virtude deste trabalho tratar de um assunto inédito e de grande interesse, o grupo de pesquisas do professor S. Kapphan da Universidade de Osnabrück (Alemanha) também está trabalhando na mesma área, com amostras de $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$ cedidas por nós.

Sugestões para trabalhos futuros

A seguir, fornecemos uma série de sugestões para a continuação das pesquisas descritas neste trabalho.

Com relação ao LCC, existem ainda alguns pontos a serem explorados e que podem resultar num funcionamento mais estável do laser. A substituição da bomba mecânica de vácuo (que é acoplada à bomba difusora) por uma bomba de vácuo criogênica pode produzir uma substancial redução nas vibrações mecânicas do sistema, refletindo positivamente na estabilidade operacional do laser. Sugerimos que a melhoria na estabilidade seja acompanhada pela monitoração dos modos de oscilação da cavidade com o auxílio de um analisador de espectro.

O desempenho do espectrofotômetro construído por nós pode ser otimizado com o acoplamento de um sistema computadorizado de aquisição de dados referentes aos espectros de absorção. Atualmente, os espectros são exibidos em um registrador analógico, e posteriormente manipulados com o uso de uma mesa digitalizadora.

Com relação ao estudo do cristal de $\text{NaF}:\text{Cu}^+:\text{OH}^-$, uma primeira sugestão é a de submeter os dados experimentais por nós coletados a um tratamento teórico com o uso de teoria de grupos, e também a realização de cálculos numéricos dos níveis de energia das transições. Também sugerimos a continuação do modelamento dos defeitos com a modificação dos potenciais utilizados para descrever os processos físicos envolvidos. Uma possibilidade é a de utilizar correções que levem em conta a não linearidade do momento de dipolo elétrico do OH^- acoplado ao Cu^+ e que satisfaça os parâmetros de anarmonicidade encontrados.

Uma extensão natural do trabalho é a realização de espectroscopia de absorção em temperaturas abaixo da temperatura de Nitrogênio líquido. Outra sugestão é o estudo das propriedades luminescentes do Cu^+ sob excitação óptica. Com isso, os efeitos do acoplamento Cu^+/OH^- podem ser estudados mediante as características de emissão do cristal.

Com essas sugestões, esperamos dar prosseguimento ao estudo do novo defeito descrito por nós neste trabalho, bem como ao aprimoramento do espectrofotômetro construído por nós.

ANEXO A(I)

Qualidade do Feixe Laser⁵⁶

A discrepância encontrada entre os valores experimentais e a predição teórica para a divergência do feixe laser pode ser explicada pela introdução da constante M^2 , a qual dá uma medida da qualidade do feixe laser. Essa constante é derivada do Princípio da Incerteza, e é proporcional ao produto do valor mínimo do diâmetro do feixe pela sua divergência.

Feixes emitidos por lasers não são em geral compostos unicamente pelo modo fundamental TEM_{00} , mas por uma mistura de diferentes modos transversais. São esses modos de maior ordem os responsáveis por uma divergência maior do que a calculada para o modo fundamental.

À medida em que a cintura do feixe assume valores menores, diminui a incerteza na localização dos fótons num plano perpendicular à direção de propagação, ao passo em que aumenta a incerteza no momentum linear desses fótons no mesmo plano. Como resultado, a distribuição de velocidades transversais dos fótons (a taxa de espalhamento ou ângulo de divergência) também aumenta. De acordo com o Princípio da Incerteza, existe um valor mínimo para o produto entre a cintura do feixe e sua divergência, o qual corresponde ao limite de difração do feixe. Esse valor mínimo corresponde à distribuição Gaussiana de um único modo fundamental.

A expressão que relaciona a expansão do feixe de modo misto com sua propagação é similar à expressão para o modo Gaussiano fundamental (eq. 1.3.3.(8))

$$W(z) = W_0 \left[1 + \left(M^2 \frac{\lambda z}{\pi W_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (A.1)$$

onde

$$M^2 = \frac{\Theta}{\theta} \quad (A.2)$$

é o fator que indica a qualidade do feixe laser.

Referências

- (1). Einstein, A.; Phys. Z.; **18**, 121 (1917).
- (2). Lengyel, B. A.; "Lasers", Wiley, New York, 2° ed.; (1971).
- (3). Luty, F.; "Physics of Color Centers", ed. por Fowler, W. B.; (Academic press, London 1968), cap. III.
- (4). Gramm, G.; Phys. Lett. **8**, 157 (1964).
- (5). Pollock, C. R.; J. Lum. **35**, 65 (1986).
- (6). Kogelnik, H.; Bell. Sys. Tech. Jour. **44**, 455 (1965).
- (7). Yariv, A.; "Introduction to Optical Eletronics", 2° ed., 20 (1976).
- (8). Jenkins, F. A.; White, H. E.; "Fundamentals of Optics", New York, McGraw-Hill 91, (1950).
- (9). Monk, G. S.; "Light: Principles and Experiments", New York, McGraw-Hill, 424 (1937).
- (10). Hanna, D. C.; IEEE J. Quantum Electron.; QE-5; 483 (1969).
- (11). Kogelnik, H. W.; Ippen, E. P.; Dienes, A. ; Shank, C. V.; IEEE J. Quantum Electron.; QE-8; 373 (1972).
- (12). Shimoda, K.; "Introduction to Laser Physics", Springer-Verlag, New York, cap. 3 (1984).
- (13). Shaveley, B. B.; "Laser Devices and Applications", ed. by I. P. Kaminow; A. E. Siegman (IEEE PRESS) (1973).
- (14). Hanna, D. C.; Karkkainen, P. A.; Wyaat, R.; Optical and Quantum Electronics **7**, 115 (1975).
- (15). Shoshan, I.; Danon N. N.; Oppenheim, U. P.; Jour. Appl. Phys., v.48, n.11, 4495 (1977).
- (16). Jackson, D. J.; Lawler, J. E.; Nansch, T. W.; Opt. Comm. v.29, n.3, 357 (1979).
- (17). Shoshan, I.; Oppenheim, U. P.; Opt. Comm., **25**, 375 (1978).
- (18). Etzel, H. W.; Patterson, D. A.; Phys. Rev., **112**, 1112 (1958).
- (19). Cape, J.; Phys. Rev., **122**, 18 (1961).

- (20). Klein, M. V.; Phys Rev., **122**, 1393 (1961).
- (21). Kerckhoff, F.; Z. Phys., **158**, 595 (1960).
- (22). Lüty, F.; J. Phys. Chem. Sol., **23**, 677 (1962).
- (23). Fritz, B.; Lüty, F.; Anger, J.; Z. Phys., **174**, 240 (1963).
- (24). Pauss, H.; Lüty, F.; Phys. Stat. Sol., **12**, 341 (1965).
- (25). Kuhn, U.; Lüty, F.; Sol. Stat. Comm., **2**, 281 (1964).
- (26). Kapphan, S.; Lüty, F.; Bull. Am. Phys. Soc., **12**, 82 (1967).
- (27). Weinmann, H.; Lüty, F.; Bull. Am. Phys. Soc., **12**, 82 (1967).
- (28). Hartel, H.; Lüty, F.; Phys. Stat. Sol., **12**, 347 (1965).
- (29). Chau, C. K.; Klein, M. V.; Wedding, B.; Phys. Rev. Lett., **17**, 521 (1966).
- (30). Narayanamurti, V.; Pohl, R. O.; Rev. Mod. Phys., **42**, 201 (1970).
- (31). Oliveira, L.; Magna, P.; Gallo, N. J. H.; Domenicucci, E. C.; Li, M. S.;
Phys. Stat. Sol (b), **171**, 141 (1992).
- (32). Meistrich, M. L.; J. Phys. Chem. Sol., **29**, 119 (1967).
- (33). Freytag, E.; Z. Phys., **177**, 206 (1964).
- (34). Di Bartolo, B.; "Spectroscopy of Solid-State Laser-Type Materials",
Plenum Press, N.Y., 223 (1987).
- (35). Goldberg, A. B.; McClure, D. S.; Pedrini, C.; Chem. Phys. Lett., **87**, 508 (1982).
- (36). Simonetti, J.; McClure, D. S.; Phys. Rev. B, **16**, 3887 (1977).
- (37). Piccirilli, M.; Spinolo, G.; Phys. Rev. B, **4**, 1339 (1971).
- (38). Gomes, L.; Lüty, F.; Phys Rev. B **30**, 7194 (1984).
- (39). Halama, G.; Tsen, K. T.; Lin, S. H.; Lüty, F.; Page, J. B.; Phys. Rev. B **39**,
13457 (1989).
- (40). Alekssev, P. D.; Maltsev, K. A.; Opt. Spectrosc. (USSR) **57**, 521 (1984).
- (41). Alekseev, P. D.; Opt. Spectrosc. (USSR) **59**, 343 (1985).
- (42). Alekseev, P. D.; Maltsev, K. A.; Opt. Spectrosc. (USSR) **64**, 217 (1988).
- (43). Capelletti, R.; Colombi, E.; Fieschi, R.; Gainotti, A.; Rad. Eff. Def. Sol., **119-121**, 319 (1991).
- (44). Kurobori, T.; Taniguchi, S.; Takeuchi, N.; Phys. Stat. Sol. (b) **172**, K77 (1992).

- (45). Kurobori, T.; Taniguchi, S.; Takeuchi, N.; J. Lum. **55**, 521 (1993).
- (46). Czochralski, Z.; Phys. Chem. **92**, 219 (1918).
- (47). German, K. R.; J. Opt. Soc. Am. B, **3**, 149 (1986).
- (48). Van Doorn, C. Z.; Rev. Sci. Inst., **32**, 755 (1961).
- (49). Cole, A. R. H.; "Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers", Pergamon Press (1977).
- (50). Doyle, W. T.; Phys. Rev., **111**, 1072 (1958).
- (51). Demtroder, W.; "Laser Spectroscopy", Springer-Verlag, cap. 2, (1981).
- (52). Lüty, F.; Z. Phys. **165**, 17 (1961).
- (53). Smakula, A.; Z. Phys., **59**, 603 (1930).
- (54). Mollenauer, L. F.; Olson, D. H.; J. Appl. Phys., **46**, 3109 (1975).
- (55). Kogelnik, H.; Li, T.; Appl. Opt., **5**, 1550 (1966).
- (56). Johnston Jr.; T. F.; Laser Focus World, 173 (1990).
- (57). Chang, R.; "Basic Principles of Spectroscopy", (McGraw - Hill Kogakusha 1971) cap. 6.
- (58). Morse, P. M.; Phys. Rev, **34**, 57 (1929).
- (59). Seward, W. D.; Narayanamurti, V.; Phys. Rev. **148**, 463 (1966).
- (60). Krantz, M.; Lüty, F.; Phys. Rev. B **37**, 7038 (1988).
- (61). Klein, M. V.; Wedding, B.; Levine, M. A.; Phys. Rev. **180**, 902 (1969).
- (62). Klein, M. V.; "Physics of Color Centers", ed. por Fowler, W. B. (Academic Press Inc., New York. 1968) cap. VII
- (63). Wedding, B.; Klein, M. V.; Phys. Rev. **177**, 1274 (1969).
- (64). Härtel, H.; Phys. Stat. Sol. **42**, 369 (1970).
- (65). Kapphan, S.; Koppitz, J.; Int. Conf. on Defects in Ins. Crystals, Gatlinburg, EUA, 228 (1977).