Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Sistemas compósitos luminescentes para geração de LASER
em ambiente randômico”

Caroline Cássia Alves

Dissertação apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto da Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Mestre em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2018

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Versão Corrigida

(Versão original encontra-se na unidade que aloja o Programa de Pós-graduação)

“Sistemas compósitos luminescentes para geração de LASER em ambiente randômico”

Caroline Cássia Alves

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de
São Paulo, como parte das exigências para a obtenção
do título de Mestre em Ciências

Área: **Química**

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut

Co-orientador: Prof. Dr. Leonardo de Boni

RIBEIRÃO PRETO - SP

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada à fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Alves, Caroline Cássia.

“Sistemas compósitos luminescentes para geração de LASER em ambiente randômico”.

Ribeirão Preto, 2018.

107 p.

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área: Química.

Orientador: Caiut, José Maurício Almeida.

Co-orientador: De Boni, Leonardo

1. LASER randômico 2. Terras raras

Nome: Alves, Caroline Cássia

Título: Sistemas compósitos luminescentes para geração de LASER em ambiente randômico

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área: Química.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.: _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr.: _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr.: _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr.: _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, por ter aberto as portas que me permitiram chegar até aqui e por ter me dado forças para continuar, mesmo quando eu já não achava possível.

Agradeço minha mãe, Ana Elisa Coelho Alves, por ser o exemplo de força, coragem e amor incondicional que me tornou a mulher que eu sou hoje. Essa conquista também é sua, mãe! Agradeço minha irmã Cristiane Regina Alves, minha primeira professora, que desde cedo me ensinou a importância dos livros e de tantas outras coisas. Agradeço minha avó Olga Bragagnolo Rigoni Coelho (*in memoriam*), pois foi com sua ajuda que eu dei todos os passos que me trouxeram até aqui.

À minha prima, Giovana Artioli Coelho, que foi mais uma irmã que a vida me deu, com quem eu compartilhei todas as alegrias e tristezas. À minha amiga, Renata dos Santos Araújo que, também como uma irmã, escreveu junto comigo a minha história.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Maurício Caiut, que participou desde cedo da minha formação, foi paciente durante o meu aprendizado e me aceitou como parte do seu grupo por tantos anos.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Leonardo de Boni que tanto me ensinou sobre a Física dos LASERs e sem o qual esse trabalho não seria possível.

Às amigas Roberta da Silva Pugina e Larissa Gonçalves Justino eu agradeço de forma especial por terem trilhado junto comigo esse caminho, algumas vezes pedregoso, da pós-graduação e por fazerem tudo parecer mais fácil e definitivamente, mais prazeroso. E claro, ao amigo Felipe Costa Claro Reis, companheiro de café e de cerveja.

Aos colegas do laboratório: Douglas, Eloísa, Euzane e João pelo companheirismo durante esse projeto. Em especial aos colegas André e Fernando, pela colaboração durante etapas cruciais do trabalho.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Serra agradeço pela utilização da instrumentação de seu laboratório. Também ao Prof. Dr. Sydney José Lima Ribeiro por disponibilizar equipamentos que foram vitais para a realização deste trabalho.

Agradeço à Universidade de Franca (UNIFRAN) pela utilização de suas instalações e equipamentos.

Ao Prof. Dr. Hernane da Silva Barud por fornecer as matrizes de celulose reconstituída que foram utilizadas neste projeto.

À Prof. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves que esteve presente desde a primeira disciplina da graduação como um exemplo de profissional, e contribuiu enormemente para esse projeto tanto na sala de aula quanto como membro da banca de qualificação. Também pelas contribuições feitas na etapa de qualificação deste trabalho e por me mostrar que mesmo os assuntos mais complexos podem parecer simples nas palavras de bons mestres, agradeço à Prof. Dra. Ana Paula Ramos.

À Dra. Ivana Aparecida Borin agradeço por todo o auxílio dentro e fora do laboratório.

Ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro.

Alves, Caroline Cássia. **Sistemas compósitos luminescentes para geração de LASER em ambiente randômico**. 2018. 107 p. Dissertação de mestrado - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras/USP-RP.

RESUMO

Esse trabalho apresentou duas abordagens inovadoras no desenvolvimento de sistemas compósitos a partir de capilares de sílica, matrizes porosas e pós cerâmicos nanométricos visando sua utilização como precursores para sistemas lasers em ambiente randômicos. O laser randômico difere do laser convencional pela ausência de uma cavidade óptica que seleciona os modos ressonantes. No lugar desta, existe a presença de partículas ou poros que espalham a luz, e permitem que a radiação fique retida no material por tempo suficiente para que a amplificação na intensidade ocorra via emissão estimulada. Neste sentido, foram desenvolvidos diferentes compósitos luminescentes: primeiro; capilares de sílica fundida preenchidos com partículas espalhadoras e sistemas emissores (Rodamina B ou íons terras raras). Segundo, estruturas porosas de alumina e sílica obtidas via síntese *template* (a partir de fibras de celulose) e um sistema emissor a base de Rodamina B ou partículas luminescentes dopadas com íons terras raras. Os compósitos obtidos e caracterizados apresentaram diferentes desempenhos como meio laser randômico. O sistema obtido com capilar de sílica preenchido com partículas de Boehmita dispersas numa matriz híbrida com Rodamina B apresentou emissão laser, com *feedback* coerente e *lasing threshold* igual à $34 \mu\text{J}/\text{mm}^2$. Por outro lado, o sistema compósito de matriz porosa de alumina, sílica e Rodamina B apresentou emissão com *feedback* incoerente e *lasing threshold* igual à $62 \text{ mJ}/\text{mm}^2$, a emissão coerente neste sistema só foi observada em condições especiais. Foram testadas nanopartículas de YVO_4 dopadas com íons Eu^{3+} , contudo somente a emissão espontânea foi observada nestes sistemas. Na etapa final do trabalho, nanopartículas de YVO_4 dopadas com íons Nd^{3+} foram preparadas e caracterizadas, permitindo que novos sistemas compósitos sejam preparados em etapas futuras dentro do grupo de pesquisa.

Alves, Caroline Cássia. Composite luminescent systems for LASER generation in random media. 2018. 107 p. Dissertação de mestrado - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras/USP-RP.

ABSTRACT

This work presented two novel approaches to the development of composite systems from silica capillaries, porous matrices and nanometric ceramic powders, aiming its use as LASER precursors in random environments. Random lasers differ from conventional ones in the sense that in the former there is no optical cavity to select resonant modes. Instead, particles or pores scatter light, allowing radiation to be trapped inside the material long enough for amplification through stimulated emission to occur. Thus, two different luminescent composites were developed: first, fused silica capillaries filled with scattering particles and an emitting system (Rhodamine B dye or Rare Earth ions). Secondly, alumina and silica porous structures obtained via template synthesis (from cellulose fibres) and an emitting system based on Rhodamine B or Rare Earth ions-doped luminescent particles. The obtained composites were characterized and presented distinct performance as random laser medium. Fused silica capillaries filled with boehmite particles dispersed through a hybrid matrix and Rhodamine B presented laser emission with coherent feedback and a threshold of 34 $\mu\text{J}/\text{mm}^2$. On the other hand, the alumina and silica porous matrix with Rhodamine B presented laser emission with incoherent feedback and a laser threshold of 62 mJ/mm^2 , coherent emission in that system was only observed in special conditions. Eu^{3+} -doped YVO_4 nanoparticles were also tested, however only spontaneous emission was observed in these systems. In the final step of the work, Nd^{3+} -doped YVO_4 nanoparticles were prepared and characterised, allowing for new composites to be prepared in the future by this research group.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismos (a) de absorção de um fóton por um átomo no estado fundamental, (b) emissão espontânea de um fóton por um átomo no estado excitado e (c) emissão estimulada via um fóton sobre átomo no estado excitado.	11
Figura 2 - Representação dos processos de espalhamento (S), absorção (A) e ganho (G) [4].	12
Figura 3 - Diminuição da intensidade da radiação incidente devido ao espalhamento ou absorção.....	17
Figura 4 – Esquema dos componentes básicos de um laser convencional.	19
Figura 5 – Diagrama de níveis de energia do Cr^{3+} no óxido de alumínio apresentado no trabalho pioneiro de Maimam [22].	20
Figura 6 - Comparação entre o mecanismo de <i>feedback</i> em um sistema laser (a) convencional e (b) randômico [28].	22
Figura 7 - Representação esquemática simplificada de um laser randômico [4].....	23
Figura 8 - Princípio de funcionamento do laser em uma cavidade convencional (a) e em meio randômico (b) com <i>feedback</i> incoerente (flechas vermelhas) e <i>feedback</i> coerente (flechas verdes); e (c) ilustração dos espectros de emissão de um laser convencional e randômico onde o “ <i>spikes free</i> ” corresponde ao laser com <i>feedback</i> incoerente enquanto o espectro com “ <i>spikes</i> ” corresponde ao <i>feedback</i> coerente [33].	24
Figura 9 – Espectro de emissão de ZnO em pó quando a intensidade de bombeio é (de baixo para cima): 400, 562, 763, 875 e 1387 kW/cm ² [37].	25
Figura 10 - Equilíbrio das diferentes formas da Rodamina B: (C) catiônica, (Z) zwitteriônica e (L) lactona.....	29
Figura 11 - Diagrama de níveis de energia para um laser de corante de quatro níveis. S_0 representa o estado singleto fundamental e S_1 representa o primeiro estado singleto excitado.....	31
Figura 12 – Quadrado das funções de onda radiais para os níveis de energia 4f, 5s, 5p e 6s do Gd^{+} [67].	32
Figura 13 - Luminescência em complexos lantanídicos. Adaptado de [69].	34

Figura 14 - Diagrama parcial de energia do Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando a magnitude relativa da repulsão intereletrônica (<i>terms</i>), acoplamento spin-órbita (<i>levels</i>) e efeitos do campo cristalino (<i>sublevels</i>) [74].	37
Figura 15 - LASER de quatro níveis de Nd^{3+} . Adaptado de [79].	39
Figura 16 – Espectro de absorção de Nd:YAG e Nd:YVO_4 entre 0,6 e 1 μm obtido a 300 K para amostras com 3 mm de espessura. A estrutura fina apresenta transições de níveis excitados para o nível fundamental. Os números abaixo das absorções representam os níveis Stark. Adaptado de [83].	40

LISTA DE TABELAS

Nenhuma entrada de índice de ilustrações foi encontrada.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. Interação Radiação-Matéria.....	10
1.2. Espalhamento de Luz	14
1.3. Transporte de Luz	16
1.4. LASER	18
1.5. Laser Randômico	21
1.6. Corantes Laser	28
1.7. Terras Raras	32
1.7.1. <i>Európio</i>	35
1.7.2. <i>Neodímio</i>	39
2. OBJETIVOS	43
2.1. Objetivo Geral.....	43
2.2. Objetivos Específicos	43
3. CONCLUSÃO.....	44
4. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	45
5. BIBLIOGRAFIA.....	46

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta a preparação de sistemas compósitos luminescentes com potencial aplicação na geração de laser em meio randômico. São chamados de laser randômicos os dispositivos onde a amplificação da luz ocorre devido a múltiplos espalhamentos da radiação no interior do material, permitindo que a amplificação se torne eficiente. No entanto, para melhor compreender o fenômeno é preciso primeiro apresentar alguns aspectos de interação radiação-matéria, de espalhamento da luz e princípios básicos do sistema laser convencional para, em seguida, introduzir o tópico de laser randômico, suas características e possíveis aplicações. Posteriormente, serão discutidos em maior detalhe os corantes laser e os íons terras raras Eu^{3+} e Nd^{3+} que foram empregados na preparação de amostras utilizadas nos experimentos. Para alcançar os objetivos propostos, dois sistemas compósitos foram propostos e obtidos, como será descrito no item 3. Basicamente, o primeiro sistema teve como meio espalhador partículas de Boehmita em tamanhos de 100 a 2000 nm; diferente do segundo sistema, no qual a presença de poros micrométricos foi responsável pelo espalhamento dos fótons emitidos. Os resultados apresentados, item 4, evidenciaram que a diferença dos meios gerou perfil diferente para a emissão da Rodamina B (meio ativo), sendo a emissão resultado de *feedback* coerente ou incoerente. Este trabalho confirmou a eficiência dos sistemas compósitos obtidos e criou importantes perspectivas para futuros trabalhos usando íons terras raras como meio ativo.

1.1. Interação Radiação-Matéria

A luz se propaga em linha reta e com intensidade constante. Essa afirmação só é verdadeira quando a radiação não encontra nenhum obstáculo no seu caminho [1]. Nos outros casos, quando uma onda se propaga, ela interage com partículas do meio. Assim, a maior parte da luz que vemos alcança nossos olhos de forma indireta: quando olhamos uma árvore, uma casa, vemos a luz do sol difusamente refletida. Quando olhamos uma nuvem, ou o céu, vemos a luz do sol espalhada. Nem mesmo uma lâmpada manda luz diretamente do filamento luminoso, porque primeiro ela é espalhada pelo seu bulbo de vidro [2].

A interação básica entre radiação eletromagnética e átomos pode ser explicada pelo trabalho de Einstein de 1917 [3]. Essa teoria permite o entendimento qualitativo de uma grande variedade de processos radiativos como, por exemplo, o espalhamento da luz por átomos e a amplificação da luz nos lasers.

Einstein propôs três diferentes mecanismos pelos quais a matéria pode interagir com um fóton: absorção, emissão espontânea e emissão estimulada. Consideremos Z_1 e Z_2 dois estados possíveis para um átomo gasoso e suas energias correspondentes E_1 e E_2 ; sendo que $E_2 > E_1$. Chamamos o processo de absorção, a transição do átomo do estado Z_1 para Z_2 , a qual é possível pela absorção de energia igual a $\Delta E = E_2 - E_1$ (Figura 1A).

Figura 1 – Mecanismos (a) de absorção de um fóton por um átomo no estado fundamental, (b) emissão espontânea de um fóton por um átomo no estado excitado e (c) emissão estimulada via um fóton sobre átomo no estado excitado.

Fonte: a autora.

No entanto, um átomo não tende a ficar muito tempo no estado excitado. Após um determinado período de tempo (tempo de vida do estado), este retorna ao estado fundamental dissipando a energia que havia sido absorvida ($Z_2 = Z_1 + \Delta E$). Essa energia pode ser dissipada de forma não-radiativa (calor) ou de forma radiativa, emitindo um fóton de luz. A esse fenômeno dá-se o nome de **emissão espontânea** (Figura 1B). Nesse mecanismo, um átomo em um nível de superior energia decai espontaneamente para um nível inferior e emite um fóton de frequência $h\nu$ (se a transição entre E_2 e E_1 for radiativa). Este fóton, resultado de um processo isotrópico, pode ser descrito por uma função de onda esférica, sendo assim possui direção e fase aleatórias [3]. O terceiro mecanismo é a base para o desenvolvimento dos lasers. Ainda segundo Einstein [3], se o sistema de um átomo gasoso como descrito acima estiver imerso em um campo de radiação, a mudança de estados entre Z_1 e Z_2 pode

ocorrer por transferência de energia do campo eletromagnético para o sistema, o que é classificado como mudança de estado induzida por radiação. Assim, na **emissão estimulada**, um fóton com energia igual a ΔE ao interagir com um átomo que já possui elétrons ocupando o estado excitado E_2 promove o decaimento deste elétron ao estado fundamental via emissão de um fóton “estimulado”, o qual possui propriedades idênticas às do fóton incidente (Figura 1C).

As ondas eletromagnéticas ainda podem interagir com a matéria de uma forma que não altera a sua amplitude, mas sim a sua direção. Esse é o fenômeno chamado de **espalhamento** (Figura 2). Neste trabalho, consideramos apenas o espalhamento elástico, ou seja, aquele em que há conservação da energia, ou seja, a frequência de oscilação do campo eletromagnético não é alterada.

Figura 2 - Representação dos processos de espalhamento (S), absorção (A) e ganho (G) [4].

Fonte: WIERMSMA, 2001.

(Na Figura 2 o fenômeno de emissão estimulada é chamado de ganho, uma vez que ele é responsável pela amplificação da radiação em sistemas laser.)

O espalhamento de ondas eletromagnéticas por um sistema está relacionado a heterogeneidade do sistema, seja em escala atômica ou macroscópica. A matéria é composta de cargas elétricas discretas, elétrons e prótons. Assim, se uma partícula é iluminada por uma onda eletromagnética, as cargas elétricas deste obstáculo serão colocadas em movimento oscilatório pelo campo elétrico da onda incidente. As cargas elétricas aceleradas irradiam energia eletromagnética em todas as direções; essa radiação secundária é chamada de radiação espalhada pelo objeto [5].

Quando o meio espalhador são átomos que constituem o meio, a radiação eletromagnética será espalhada pelos átomos agindo como dipolos elétricos microscópicos. No entanto, em razão de suas dimensões e espaçamento reduzidos comparados ao comprimento de onda, λ , esse espalhamento ocorre em uníssono e o

campo espalhado tem as mesmas características do campo incidente, exceto pela velocidade reduzida (v) quando comparada com a velocidade da luz no vácuo, c . Essa interação é descrita pelo índice de refração $n = c/v$, e o meio é considerado homogêneo.

Dizemos que o meio é não homogêneo quando as propriedades de espalhamento do meio não são uniformes a distâncias da ordem de λ ou maiores. Se a diferença de fases é muito grande (por exemplo, 2π), estas serão mais evidentes no campo espalhado, o qual terá uma aparência muito distinta do campo incidente. O padrão de interferência gerará um padrão granulado para a luz espalhada, “*speckle*”.

Dois parâmetros muito importantes para caracterizar o fenômeno de espalhamento são o parâmetro de tamanho da partícula, x , e o índice de refração relativo, m :

$$x = ka = \frac{2\pi\eta a}{\lambda} \quad (1)$$

$$m = \frac{\eta_1}{\eta}$$

Em que, a é o raio da partícula, e η e η_1 são os índices de refração do meio e do espalhador respectivamente.

Além disso, a intensidade de espalhamento por partículas é convenientemente expressa em termos de seção de choque de espalhamento, σ_s , definida como a razão da potência removida por espalhamento da intensidade do feixe incidente por unidade de área [6].

$$\sigma_s = \frac{\text{energia total espalhado por segundo}}{\text{energia incidente por } m^2 \text{ por segundo}} \quad (2)$$

1.2. Espalhamento de Luz

No espalhamento simples da luz considera-se que em um meio contendo M partículas espalhadoras, a intensidade espalhada total é M vezes a intensidade espalhada por uma única partícula [2]. Se o espalhamento é promovido por partículas ele depende de algumas variáveis, como o tamanho, a forma e a composição dessas partículas. Em relação ao tamanho existem três regimes diferentes que devem ser mencionados: espalhamento Rayleigh, espalhamento Mie e espalhamento geométrico [7].

O **espalhamento Rayleigh** recebeu esse nome em homenagem ao Lorde Rayleigh, que publicou o artigo "*On the light from the sky, its polarization and color*" descrevendo esse fenômeno em 1871 [8]. Ele descreve o espalhamento de radiação eletromagnética por partículas muito menores que o comprimento de onda da radiação incidente ($x \ll 1$) como é o caso de átomos e moléculas. Esse fenômeno pode ocorrer quando a luz atravessa sólidos ou líquidos transparentes, mas acontece predominantemente em gases. O espalhamento Rayleigh é resultado da polarizabilidade das partículas: o campo elétrico oscilante da luz age na partícula carregada criando um dipolo que espalha o feixe incidente [2].

Originalmente, Rayleigh encontrou por análise dimensional que a energia espalhada é proporcional a $G^2(\bar{n})V^2/\lambda_m^4$, onde V é o volume da partícula e $G(\bar{n})$ é uma função de índices de refração do material espalhador e do meio circundante. O resultado é que: a energia espalhada em qualquer direção é proporcional ao inverso da quarta potência do comprimento de onda da radiação.

A dependência inversa mostra que os menores comprimentos de onda são espalhados mais eficientemente. Assim, a cor azul do céu e o vermelho do pôr do sol podem ser explicados pelo espalhamento Rayleigh. A porção azul da luz do sol está na região dos λ menores, portanto é mais espalhada em todas as direções e confere cor azul ao céu. Sem esse espalhamento, o céu seria negro exceto pela visão direta da luz do sol. Conforme o sol se põe, o caminho que a radiação percorre ao longo da atmosfera se torna muito mais longo além de cruzar uma concentração maior de partículas e a luz solar se torna menos intensa. Ao atravessar esse caminho maior, proporcionalmente uma maior parte da radiação de λ curtos é espalhada do caminho direto dos raios do sol. Como resultado, o pôr do sol tem cor vermelha porque a porção

da radiação de maior λ penetra na atmosfera com menor atenuação que o resto do espectro visível [9].

Se partículas com uma pequena faixa de tamanhos estão presentes na atmosfera, efeitos incomuns de espalhamento podem ser observados. Depois da erupção do vulcão Krakatoa em 1883, foi registrada a ocorrência de sóis e luas azuis e verdes por um período de muitos anos. Esse efeito foi atribuído a partículas na atmosfera com tamanhos suficiente para espalhar apenas a porção vermelha do espectro visível [10].

Quando o tamanho da partícula é comparável ao comprimento de onda da radiação incidente, $x \approx 1$, o problema do espalhamento é tratado através da resolução formal das equações de Maxwell com condições de contorno apropriadas. Gustav Mie foi quem primeiro aplicou a teoria eletromagnética para derivar as propriedades do campo eletromagnético quando uma onda plana incide sobre uma superfície esférica através da qual o índice de refração e o coeficiente de absorvidade mudam abruptamente [11], e em sua homenagem o espalhamento gerado por uma esfera de tamanho da mesma ordem que o comprimento de onda é chamado de **espalhamento Mie**. O problema só pode ser resolvido exatamente para certos formatos simples tais como esferas e cilindros e os resultados se aplicam para todos os diâmetros de partículas [10].

Para espalhadores muito maiores que o comprimento de onda da radiação incidente utiliza-se **óptica geométrica** para determinar a intensidade de propagação, usando correções apropriadas dependendo do caráter da radiação. A óptica geométrica trata a luz como um feixe, de forma simplificada, baseando-se em três princípios básicos: (i) a propagação retilínea da luz (em um meio homogêneo, transparente e isotrópico, a luz se propaga em linha reta); (ii) a lei da reflexão em espelhos (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão); e (iii) a lei da refração (a razão entre o seno do ângulo de incidência e o seno do ângulo de refração é constante) [12]. Apesar de suas limitações, a óptica geométrica é, na maioria das vezes, uma aproximação simples e intuitiva que fornece soluções suficientemente exatas para certos propósitos. Esta teoria pode ser utilizada, por exemplo, para explicar o aparecimento do arco-íris [5]. As gotículas de água da chuva em suspensão na atmosfera dispersam o feixe de luz do Sol agindo como pequenos prismas e decompondo o feixe nas cores do espectro visível [13].

1.3. Transporte de Luz

Para que ocorra a amplificação necessária na emissão laser em ambiente randômico é preciso que a luz penetre no material. O transporte da luz através de um meio pode ocorrer por diferentes regimes dependendo das interações radiação-matéria que ocorrem durante o processo. Duas quantidades determinam a magnitude de uma interação sobre a luz: (i) a força da interação (que pode ser absorção ou espalhamento) de uma partícula com o campo, e (ii) o número de partículas. Para quantificar (i) utiliza-se a seção de choque do evento, σ , e (ii) a densidade de partículas, n :

$$\kappa_x = n\sigma_x \quad (3)$$

$$l_x = \frac{1}{n\sigma_x}$$

Em que, κ_x é o coeficiente da interação e l_x é o inverso de κ_x . Cada camada infinitesimal (dz) da espessura total do meio que é atravessada pela luz retira uma porção proporcional da intensidade luminosa, I : $dI = -\kappa_x I dz$, da qual deriva-se a Lei de Beer

$$I(z) = I_0 e^{-\kappa_x z} \quad (4)$$

Essa igualdade só é aplicável se as partículas forem independentes. A grandeza $l_x = 1/\kappa_x$ é definida como a distância percorrida na qual a intensidade do feixe de luz é reduzida para I_0/e por espalhamento ou por absorção (Figura 3). Esse parâmetro também é conhecido como caminho livre médio, a distância entre dois eventos de espalhamento ou absorção.

Figura 3 - Diminuição da intensidade da radiação incidente devido ao espalhamento ou absorção.

Fonte: WIERSMA, 2001.

Se esses parâmetros são aplicados a um meio no qual absorção e espalhamento ocorrem simultaneamente, o fenômeno de espalhamento é mais importante pois reduz a intensidade da radiação incidente muito mais rapidamente do que a absorção: a interação com o maior coeficiente determina o regime do transporte. O efeito combinado desses dois fenômenos é chamado de extinção e sua magnitude é medida por $\kappa_{ext} = \kappa_a + \kappa_s$, logo $l_{ext}^{-1} = l_a^{-1} + l_s^{-1}$. Onde o subscrito a se refere ao fenômeno de absorção e s ao fenômeno de espalhamento [4].

Há ainda dois outros parâmetros de comprimento relevantes: o tamanho do sistema, L , e o comprimento de onda λ . Neste trabalho, considerou-se $\lambda \leq l_x \leq L$ ou, mais especificamente, $l_s \leq L$. Esse regime é chamado de múltiplo espalhamento. Nesse caso a equação (4) não se aplica, pois, o múltiplo espalhamento pode reintroduzir no sistema a luz que foi espalhada [4].

Quando cada partícula é exposta apenas à radiação proveniente do feixe inicial falamos de espalhamento simples da luz. No entanto, no regime de múltiplo espalhamento a propagação da luz é influenciada por mais de um obstáculo e os espalhadores também são expostos à luz espalhada pelas partículas; assim, a proporcionalidade entre espalhamento total e individual não existe mais [1][2].

Se o meio não absorve luz, mas espalha todos os comprimentos de onda igualmente, o múltiplo espalhamento faz o meio parecer branco, turvo ou opaco. Por outro lado, se o meio é transparente, a luz se propaga em linha reta e é possível ver através dele. No caso de um material que absorve apenas alguns comprimentos de onda da luz incidente, mas não muda a sua direção de propagação, ele é transparente mas aparece colorido [4].

No entanto, se $l_x < \lambda$, a situação é completamente diferente. A interação produz um efeito em um determinado comprimento de onda e afeta o transporte da luz de forma pronunciada. Absorção intensa ($l_a < \lambda$), por exemplo, em conjunto com alta condutividade como nos metais produz a sua refletividade característica porque a energia penetra pouco no material [14]. Se o espalhamento é intenso ($l_s < \lambda$) é preciso levar em consideração o fenômeno de interferência porque ele afeta o transporte de energia do campo eletromagnético.

1.4. LASER

Para entender o que acontece em um laser randômico é necessário, antes de mais nada, um bom entendimento do que acontece em um sistema laser convencional. Por isso serão introduzidas algumas das características desses sistemas e do fenômeno de amplificação da radiação.

A palavra laser é uma abreviação em inglês para “amplificação da luz por emissão estimulada de radiação” (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) e é usada para designar qualquer sistema que crie ou amplifique um feixe quase monocromático de luz no qual os fótons são coerentes [15]. Esta luz gerada possui características especiais que justificam a sua ampla aplicação: ela é altamente direcional, intensa e com uma frequência bem definida. Os sistemas laser existem em tamanhos que variam desde um décimo do diâmetro de um fio de cabelo até o tamanho de um prédio, com potências entre 10^{-9} e 10^{20} W e em comprimentos de onda da região de micro-ondas até raios X no espectro eletromagnético [16]. Lasers podem apresentar energias de pulso de até 10^4 J e durações de pulso tão curtas quanto 5×10^{-15} s [16]. Podem perfurar os materiais mais resistente, mas também soldar retinas deslocadas no olho humano [16]. Lasers são componentes importantes nos sistemas de comunicação mais modernos, realizam o tratamento térmico de

materiais de força elevada (como os pistões de motores de automóveis) e servem como bisturi em cirurgias de alta precisão [16]. Eles agem como alvo para armas militares e como leitores de códigos de barras no supermercado. Esses são apenas alguns exemplos que demonstram como esse sistema tem uma ampla gama de aplicações após apenas seis décadas de sua descoberta.

Um laser é composto basicamente por três partes funcionais: (i) um amplificador de luz, (ii) um mecanismo de *feedback* e (iii) um sistema de bombeio (Figura 4) [17]. O primeiro componente é o **meio ativo** (sólido, líquido ou gasoso) composto de átomos, moléculas ou íons com elétrons em níveis de energia metaestáveis capazes de sofrer emissão estimulada.

Figura 4 – Esquema dos componentes básicos de um laser convencional.

Fonte: a autora.

Nos sistemas laser convencionais o **mecanismo de *feedback*** mais comum é a cavidade óptica, que cria as condições necessárias para que a emissão estimulada ocorra predominantemente em relação à emissão espontânea. A cavidade é composta por dois espelhos paralelos – um com reflexividade aproximadamente igual a 1 (100%) e o outro parcialmente reflexivo – esta cavidade reflete os fótons permitindo que passem várias vezes pelo meio ativo (*feedback*) causando a emissão estimulada dos átomos excitados e assim a amplificação do feixe. Como consequência, a intensidade irá aumentar até o ponto que o espelho parcialmente refletor permita que o feixe de fótons escape da cavidade, sendo esse o feixe laser [17]. A luz dentro da cavidade é submetida ao *feedback* coerente: é refletida sobre si mesma após uma

O terceiro componente, o **sistema de bombeio**, cria as condições necessárias para a amplificação da luz, fornecendo a energia necessária para popular os níveis metaestáveis do meio ativo. Existem diferentes métodos que incluem: bombeamento óptico (utilizando outro laser ou uma lâmpada) [18], descarga elétrica [19], reação química [20] ou aplicando uma corrente quando o meio ativo é um semicondutor [21].

O primeiro laser foi construído em 1960 por Theodore Maiman usando um cristal de rubi como amplificador e uma lâmpada de flash de alta potência como fonte de bombeio. No rubi íons Cr^{3+} substituem íons Al^{3+} na estrutura do óxido de alumínio. Nesses sítios, os níveis de energia do íon crômio são desdobrados de acordo com a Figura 5. Quando esse material é irradiado em 550 nm os íons Cr^{3+} são excitados ao nível $^4\text{F}_2$ e rapidamente perdem parte dessa energia através de transições não radiativas para o estado ^2E . Esse estado então decai lentamente, emitindo espontaneamente um duplete com componentes em 694 e 693 nm. Sob uma excitação muito intensa a população do nível metaestável ^2E se torna maior do que a do estado fundamental e a emissão estimulada pode ocorrer [22].

Fig. 1. Energy-level diagram of Cr^{3+} in corundum, showing pertinent processes

Fonte: MAIMAN, 1960.

A emissão estimulada é o fenômeno responsável pela amplificação da luz: o elétron excitado do meio ativo gera um momento de dipolo que interage de forma ressonante com o campo da radiação eletromagnética, intensificando o campo enquanto preserva sua fase e vetor de onda [23]. Dessa forma, a interação da espécie excitada com a radiação induz um decaimento que gera um fóton adicional com as

mesmas propriedades do campo incidente, ou seja, o fóton incidente é “duplicado” [4]. Quando esse processo ocorre ao longo de todo o material, um grande número de fótons é gerado em um curto espaço de tempo, resultando em uma avalanche de fótons de mesma frequência, fase, polarização e, principalmente, mesma direção de propagação [24].

No entanto, para que isso seja possível é preciso que os elétrons excitados estejam disponíveis, e para que haja ganho é preciso que mais espécies estejam no estado excitado do que no estado fundamental da transição. Esse é o fenômeno chamado de **inversão de população** [16].

Além disso, para que a emissão estimulada aconteça é preciso que um fóton iniciador esteja presente. A radiação emitida em uma cavidade pode ser amplificada por emissão estimulada se o ganho em uma determinada frequência compensar as perdas. Essa condição é chamada de *laser threshold* ou **limiar laser**: em taxas de bombeio baixas a população do estado excitado é baixa e a radiação não pode ser amplificada porque a intensidade é perdida (por transmissão através do espelho que compõe a cavidade) mais rapidamente do que é gerada. Nesse caso a emissão espontânea é dominante [4].

Em taxas de bombeio altas, a inversão de população é grande o suficiente para compensar as perdas pela cavidade. O campo é tão intenso que a maioria das espécies não têm tempo de decair espontaneamente antes de serem induzidas ao decaimento pelo campo incidente. A taxa de bombeio na qual passamos de um comportamento ao outro é chamada de taxa de bombeio de *threshold* [4].

A fração de radiação espontaneamente emitida que contribui para o laser é chamada de β [25]. No caso dos sistemas que contém cavidades ópticas, esse parâmetro é de grande interesse porque busca-se um “laser sem limiar”, com $\beta = 0$, no qual toda a emissão espontânea se converte em emissão estimulada [26].

1.5. Laser Randômico

Lasers randômicos são estruturas onde amplificação e espalhamento da luz ocorrem simultaneamente. Ao contrário do que acontece nos lasers convencionais, o processo de *feedback* não é gerado por uma cavidade óptica e sim pelos múltiplos espalhamentos produzidos por irregularidades do meio [27] (Figura 6). Isso faz com

que os lasers randômicos não apresentem a mesma coerência espacial que os sistemas convencionais e emitam a radiação amplificada em todas as direções. No entanto, existem algumas similaridades que justificam o nome desses dispositivos: a emissão estimulada é responsável pela amplificação da luz o que leva à observação de picos de emissão estreitos [28] e do característico laser *threshold* [29].

Figura 6 - Comparação entre o mecanismo de *feedback* em um sistema laser (a) convencional e (b) randômico [28].

Fonte: WIERSMA, 2000.

Tradicionalmente o espalhamento era considerado um problema nos sistemas laser, pois removia fótons dos modos convencionais da cavidade. Até que, em 1968, Letokhov afirmou que a combinação de espalhamento múltiplo e amplificação da luz levaria a um tipo de ação laser [30]. Duas décadas se passaram até que de fato se obtivesse emissão estimulada de um material desordenado: em 1986, Markushev *et al*/ reportou a emissão de intensa radiação estimulada a partir de $\text{Na}_5\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_4$ em pó quando bombeado em baixa temperatura (77 K) [31]. Observou-se que acima de uma determinada potência de bombeio, o espectro de emissão do Nd^{3+} se tornava mais estreito e a duração do pulso era encurtada em quatro ordens de grandeza.

A emissão laser randômica só foi observada em 1993, por Gouedard, bombeando cloreto de neodímio hidratado ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em pó com pulsos de um laser de nanosegundos em temperatura ambiente [32]. Foi observado uma diminuição drástica do pulso de emissão e da linha espectral de emissão acima do *threshold* de bombeamento. Neste experimento o $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ agiu simultaneamente como meio emissor e meio espalhador.

Em 1994, Lawandy *et al* observou emissão laser a partir de uma solução de Rodamina 640 em metanol com micropartículas de TiO_2 em suspensão [29]. Neste caso o corante agia como meio ativo excitado pelos pulsos de um laser e as partículas de TiO_2 , com diâmetro médio de 250 nm, agiam como espalhadores. Acima de um *threshold* de bombeio, a largura a meia altura do pico de emissão (FWHM na sigla em inglês) era diminuída de 70 para 4 nm e a duração dos pulsos de emissão passavam de 4 ns para 100 ps. O fato de existir um *threshold* indicou que estava ocorrendo *feedback*; e o fato de que a emissão acima desse *threshold* foi relativamente larga e uniforme indicou que esse *feedback* foi independente da frequência e não ressonante [27]. Além disso, um aumento na concentração de partículas de TiO_2 produziu uma redução do *threshold*, o que indicou que o espalhamento foi responsável pelo *feedback* que ocorre no sistema.

De forma simplificada o que acontece é: a energia de bombeio é absorvida por um meio espalhador que pode ser opticamente excitado. Quando uma espécie desse meio emite um fóton por emissão espontânea ele é amplificado ao atravessar a extensão da amostra devido a emissão estimulada que ocorre como consequência. O espalhamento múltiplo aumenta o caminho que esse fóton percorre e promove o *feedback* da luz fazendo com que ela permaneça na região amplificadora do material (Figura 7) [4].

Figura 7 - Representação esquemática simplificada de um laser randômico [4].

Fonte: WIERSMA, 2001.

Baseado no mecanismo de *feedback*, os lasers randômicos podem ser divididos em duas categorias: (i) quando o comprimento do espalhamento do meio ativo é maior do que o caminho livre do fóton, e esse caminho, por sua vez, é maior do que o comprimento de onda de emissão ($\lambda < l_s < L$), a propagação da luz é difusa e neste caso a natureza probabilística da difusão significa que a interferência contribui de maneira insignificante para o processo de *feedback*, que é **incoerente** [33]. (ii) Por outro lado, se o caminho livre do fóton e o comprimento de onda de emissão tem a mesma ordem de magnitude ($l_s \approx \lambda$), a localização do campo de radiação ocorre dentro da estrutura, e o *feedback* **coerente** se torna possível [34].

Figura 8 - Princípio de funcionamento do laser em uma cavidade convencional (a) e em meio randômico (b) com *feedback* incoerente (flechas vermelhas) e *feedback* coerente (flechas verdes); e (c) ilustração dos espectros de emissão de um laser convencional e randômico onde o “*spikes free*” corresponde ao laser com *feedback* incoerente enquanto o espectro com “*spikes*” corresponde ao *feedback* coerente [33].

Fonte: LUAN, 2015.

No primeiro caso, o *feedback* promovido pelo espalhamento apenas retorna parte dos fótons para o material e não para a sua posição original, removendo

qualquer ressonância espacial, são chamados de laser randômico do tipo incoerente. No segundo caso, as nanoestruturas desordenadas aprisionam a luz em ciclos fechados, promovendo *feedback* coerente e gerando efeitos de interferência que resultam em picos finos que surgem na banda de emissão (também chamados de “*spikes*”), são chamados de laser randômico do tipo coerente [35][36]. O aparecimento de “*spikes*” é uma característica fundamental para diferenciar o regime incoerente do coerente, uma vez que está presente somente no segundo caso, devido aos modos longitudinais recorrentes do sistema [33].

A observação de ação laser randômico com *feedback* coerente foi reportada pela primeira vez por Cao em 1999 utilizando ZnO em pó (partículas com diâmetro médio de 100 nm) [37]. No caso, o caminho livre médio de espalhamento foi menor do que o comprimento de onda de emissão e observou-se o aparecimento de picos muito finos no espectro de emissão acima do *threshold* que foram atribuídos a modos discretos do sistema.

Figura 9 – Espectro de emissão de ZnO em pó quando a intensidade de bombeio é (de baixo para cima): 400, 562, 763, 875 e 1387 kW/cm² [37].

Fonte: CAO, 1999.

Na ausência de uma cavidade, a emissão espontânea também pode ser amplificada ao passar pelo meio ativo. Se o fator de amplificação for grande, como pode acontecer em sistemas com alto coeficiente de ganho ou onde o meio ativo é longo, a emissão espontânea amplificada (ASE, do inglês *Amplified Spontaneous Emission*) pode apresentar algumas características de laser, tais como limiar “laser”, feixe direcional e (relativamente) coerente, mesmo que não haja *feedback* [24]. No entanto, o fenômeno de ASE não apresenta um único modo de oscilação e não tem um mecanismo de *feedback* bem definido, o que o diferencia da emissão laser randômica coerente [4].

Uma variedade de matrizes, meio ativo e meio espalhador diferentes foram combinados para investigar o potencial como sistemas laser randômico, incluindo cristais fotônicos [38], filmes poliméricos com ligações π conjugadas [39], nanopós de terras-raras [40], *quantum dots* [41], semicondutores [37], e tecidos biológicos [42]. Em algumas situações o meio ativo pode agir também como meio espalhador, como é o caso das nanopartículas dopadas com íons terras-raras. Entretanto, quando esses dois componentes estão separados há mais parâmetros que podem ser variados no sistema, permitindo otimizar a concentração, *threshold*, e comprimento de onda de emissão, por exemplo.

Os lasers randômicos são considerados como sistemas de baixo custo, pois não precisam apresentar a mesma qualidade óptica que um cristal e podem ser obtidos a partir de uma ampla gama de materiais, muitos deles (corantes, partículas óxidas, polímeros, etc.) com valores comerciais inferiores àqueles utilizados em lasers convencionais (cristais de altíssima qualidade óptica obtidos por técnicas que demandam alto gasto energético, por exemplo). Outra vantagem é o tamanho reduzido, já que o espalhamento aumenta o caminho percorrido pela luz gerando amplificação em um sistema menor. Como consequência os lasers randômicos podem ter também formas variadas, que podem ser otimizadas de acordo com a aplicação.

No quesito aplicações, os lasers randômicos têm grande potencial. A distribuição aleatória dos espalhadores gera um padrão de emissão que é único para cada amostra, como um código de barras. Assim esses sistemas podem ser empregados para identificação a curta distância, como no caso de documentos

oficiais; ou a longas distâncias, na identificação de aeronaves ou naufragos, por exemplo [43].

Graças ao seu tamanho em escala nano, podem ser integrados aos microchips para detecção de compostos [44] ou ainda como biomarcadores. No campo da medicina, é possível citar a aplicação no diagnóstico de câncer, pois foi reportado que tecidos malignos apresentam mais linhas de emissão laser em comparação com tecidos saudáveis retirados do mesmo órgão [45]. Consequentemente, o ressonador laser randômico obtido é diferente para tecidos saudáveis e cancerosos e isso pode levar a uma técnica para a separação de tecidos malignos e tecidos saudáveis através de diagnóstico por imagem. As vantagens da emissão laser em comparação com as técnicas de fluorescência comumente utilizadas são a banda estreita de emissão e a intensidade elevada que resultam em maior sensibilidade de detecção e contraste de imagem [46].

Fontes de luz altamente coerentes como os lasers convencionais produzem um fenômeno óptico chamado de *speckle*, o resultado é um padrão granulado. A baixa coerência espacial dos lasers randômicos evita a formação de *speckles* e, em conjunto com a falta de direcionalidade da emissão possibilita a sua utilização em sistemas de comunicação, litografia óptica e *display* entre outros [33].

Formas de aperfeiçoamento foram desenvolvidas para resolver o problema de direcionalidade e aumentar a eficiência desse tipo de tecnologia. Isso pode ser obtido empregando-se um material que aprisione e guie a luz em uma única dimensão. Esse procedimento já foi realizado utilizando um laser randômico planar de 1mm de espessura onde gotas de cristais líquidos atuavam como espalhadores [47]. Outros formatos também foram investigados, como por exemplo, lasers randômicos em formato de fibra, onde o aprisionamento da luz ocorre em duas dimensões, o que poderia resultar em menores perdas e, consequentemente, menores *thresholds*.

Por fim, estudos de transporte de ondas, localização da luz e acoplamento de modos laser randômico vêm aperfeiçoando o conhecimento que se tem sobre os fenômenos ópticos em meios não homogêneos. Assim, quanto mais esse campo for explorado, mais empregos esses dispositivos vão encontrar.

1.6. Corantes Laser

Um corante pode ser uma molécula orgânica com ligações duplas conjugadas que lhe conferem alta absorção de radiação eletromagnética em uma determinada região do espectro visível. Corante laser é, mais especificamente, o corante que pode ser empregado como meio laser ativo. Seu uso é justificado pelo alto ganho e eficiência de bombeio que apresenta em função da elevada seção de choque de absorção e de emissão ($10^{-20} - 10^{-19} \text{ m}^2$) e alta eficiência quântica de fluorescência (70% – 80%) [4].

O primeiro estudo de emissão laser em corantes foi realizado em 1966 por Sorokin e Lankard [48] através da observação de emissão estimulada a partir do corante orgânico chloroaluminium phthalocyanine utilizando um laser de rubi como fonte de excitação. Desde então, os corantes laser têm ganhado importância no uso como fontes sintonizáveis de radiação coerente graças a sua flexibilidade operacional única. A principal característica dos corantes laser é a ampla faixa de frequências em que esses materiais emitem (desde o ultravioleta até o infravermelho). Além disso, alto ganho e bandas largas de emissão permitem que o sistema funcione tanto no regime pulsado quanto no regime contínuo [49].

Os corantes laser podem ser utilizados em sistemas líquidos, sólidos ou gasosos. Os meios ativos mais frequentemente empregados tem sido aqueles que envolvem soluções do corante em algum solvente orgânico. No entanto, recentemente, os sistemas que incorporam o corante laser em uma matriz sólida vêm ganhando espaço na literatura, por resolver muitos dos problemas dos sistemas líquidos, tais como: toxicidade, inflamabilidade, compactação, versatilidade, facilidade de operação, manutenção e boas propriedades de fotoestabilidade [50].

A Rodamina B é um corante laser que pertence a família dos xantenos. É um dos corantes mais comumente empregados em estudos espectroscópicos [51]. As rodaminas têm sido amplamente utilizadas em uma grande gama de aplicações que incluem detecção de moléculas individuais [52], determinação de sequências nucleotídicas [53], marcação fluorescente [54], etc. graças a sua intensa fluorescência na região visível do espectro [55]. Outras vantagens são a separação entre a banda de absorção e emissão (diminuindo o fenômeno de reabsorção) [56], a possibilidade de bombeamento com lasers comerciais (como o laser Nd:YAG com frequência

dobrada em 532 nm) [4] e uma das maiores sessões de choque de emissão estimulada conhecidas [57].

A Rodamina B apresenta três formas moleculares diferentes (Figura 10). A forma zwitteriônica (Z) domina o equilíbrio em solventes próticos com a forma lactona (L). A forma catiônica ocorre em soluções ácidas. C e Z têm bandas de absorção e de fluorescência em posições similares do espectro, exceto por um pequeno deslocamento no espectro de fluorescência da forma C para maiores comprimentos de onda. A forma L tem bandas de absorção e fluorescência muito fracas e é incolor. Essas propriedades ópticas características podem ser utilizadas para monitorar mudanças no ambiente em que o corante está inserido [58].

Figura 10 - Equilíbrio das diferentes formas da Rodamina B: (C) catiônica, (Z) zwitteriônica e (L) lactona.

Fonte: NEGISHI, Nobuaki [58].

Outra característica da Rodamina B é a sua capacidade de formar agregados, geralmente dímeros, quando as moléculas do corante interagem eletrostaticamente em solução. Esse comportamento é influenciado por diversos fatores, tais como: concentração, temperatura, pH e natureza do solvente [59][60]. O conhecimento dessas propriedades associativas é importante porque a formação de dímeros resulta em maior reabsorção e supressão da fluorescência, diminuindo a eficiência quântica de fluorescência do corante [61].

O rendimento quântico de fluorescência, ϕ_f , é definida como a razão entre as taxas de transição radiativa e não-radiativa:

$$\phi_f = \frac{\frac{1}{\tau_{rf}}}{\frac{1}{\tau_{rf}} + k_{ST} + k_{SG} + k_Q[Q]} \quad (5)$$

Em que, τ_{rf} é o tempo de vida radiativo, k_{ST} é a taxa para o cruzamento intersistemas, k_{SG} é a taxa para conversão interna, k_Q é a taxa de supressão de fluorescência e $[Q]$ é a concentração de um determinado supressor [62]. O denominador é o recíproco do tempo de vida de fluorescência observado τ_f . Portanto, a eficiência quântica de fluorescência pode ser calculada pela medida do tempo de vida de fluorescência, τ_f , e o tempo de vida radiativo, τ_{rf} , obtido através do espectro de absorção: $\phi_f = \tau_f/\tau_{rf}$ [62]. Quanto mais próximo de 1 (100%), maior é a eficiência do corante em emitir fótons a partir do nível emissor estudado. A eficiência quântica de fluorescência da Rodamina B em etanol é de 72% [57].

A emissão laser da Rodamina pode ser explicada utilizando um modelo de quatro níveis [63]. A molécula do corante, no seu estado fundamental (S_0) absorve a energia de bombeio e é excitada aos níveis vibracionais superiores do estado eletrônico excitado (S_1) (Figura 11A). Rapidamente a molécula relaxa para o estado vibracional de menor energia do nível S_1 de forma não-radiativa (Figura 11B). A partir deste ponto a molécula pode decair para o nível fundamental, S_0 , emitindo de forma espontânea ou estimulada um fóton (Figura 11C). Após o decaimento o corante está em um nível vibracional excitado a partir do qual relaxa de forma não radiativa para a posição de equilíbrio, o nível vibracional de menor energia (Figura 11D), permitindo que o processo recomece e outros fótons sejam emitidos. A grande vantagem de um laser de quatro níveis como este é que a relaxação vibracional ocorre muito rapidamente (uma constante de tempo da ordem de 0,1 ps [4]), permitindo que os pontos A e C estejam virtualmente despovoados, facilitando a inversão de população e minimizando a absorção do comprimento de onda do laser emitido.

Para os corantes em geral, a transição eletrônica está acoplada com muitos níveis vibracionais em diferentes frequências. Além disso, perturbações eletrostáticas e por colisões, causadas pelas moléculas vizinhas de solvente, alargam as linhas individuais desses estados vibracionais. Como complicação adicional, cada sub-nível vibracional de todos os estados eletrônicos, incluindo o estado fundamental, contém

uma escada de sub-níveis rotacionais. Esses também são alargados em função das colisões frequentes com moléculas de solvente. Assim, o resultado é uma banda larga tanto no espectro de absorção quanto no de fluorescência [62].

Figura 11 - Diagrama de níveis de energia para um laser de corante de quatro níveis. S_0 representa o estado singlete fundamental e S_1 representa o primeiro estado singlete excitado.

Fonte: a autora.

Um outro fenômeno que pode ocorrer quando a molécula absorve energia e vai para o estado excitado é o cruzamento intersistemas: de forma não-radiativa a molécula passa para um estado excitado tripleto. Como a transição de um estado tripleto para um estado singlete é proibida pelas regras de seleção de dipolo elétrico, essa transição, chamada de fosforescência, tem um tempo de vida maior e, quando ocorre, é responsável pela diminuição da eficiência da emissão de fluorescência. Para a Rodamina B, o tempo de vida de cruzamento inter-sistemas (τ_{ISC}), que é da ordem de alguns microssegundos, é muito grande comparado com os tempos de vida do estado singlete (da ordem de nano e picossegundos). Por isso, é possível negligenciar o cruzamento intersistemas e a contribuição do primeiro estado tripleto T_1 [51].

1.7. Terras Raras

De acordo com a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o termo “metais das terras raras” é utilizado para se referir os elementos da série do lantânio mais escândio e ítrio. Esses elementos receberam esse nome, pois ocorrem geralmente na forma de óxidos (“terras” na nomenclatura arcaica) que, pensava-se erroneamente que fossem raros. Atualmente depósitos comercializáveis são encontrados nos Estados Unidos, Rússia, Índia, Brasil, China, Austrália, entre outros [64].

As terras raras (TR) apresentam as três primeiras energias de ionização com valores relativamente baixos (de 36 a 40 eV para a soma das três), o que resulta em uma ligação química predominantemente iônica [65]. Suas propriedades são determinadas principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes já que, na maioria das vezes, a retirada de três elétrons conduz a configurações mais estáveis.

Figura 12 – Quadrado das funções de onda radiais para os níveis de energia 4f, 5s, 5p e 6s do Gd³⁺ [67].

Fonte: FREEMAN, 1962.

No caso de La, Ce, Gd e Lu o íon TR³⁺ é formado pela perda dos três elétrons mais externos da configuração: [Xe]4fⁿ,5d¹,6s². Para os outros casos ocorre a perda de dois elétrons 6s e um elétron 4f gerando a configuração: [Xe]4fⁿ⁻¹. A perda de um elétron no orbital 4f, mais interno, é favorecida frente a perda de um elétron 5s ou 5p,

mais externo, por causa da maior penetrabilidade dos elétrons s e p em relação aos elétrons f, que não apresenta máximo de probabilidade próximo ao núcleo (Figura 12). Soma-se a isso os efeitos de contração relativística que agem mais pronunciadamente sobre os elétrons 5s e 5p em comparação com os elétrons 4f, tornando menos provável a retirada de um elétron em uma configuração de camada fechada [Xe] para a formação do íon TR^{3+} [66].

Portanto, escândio, ítrio e lantânio, formam apenas íons M^{3+} , já que a remoção de três elétrons resulta em uma configuração de gás nobre. Assim como lutécio e gadolínio também formam somente M^{3+} graças a estabilidade das configurações $4f^{14}$ e $4f^7$ respectivamente. Em todos os cinco casos mencionados, nunca são removidos menos do que três elétrons em condições normais porque os íons M^+ ou M^{2+} seriam muito maiores que o íon M^{3+} . Assim a energia que seria economizada na ionização ainda não compensaria a energia adicional necessária para a hidratação dos sais dos íons maiores [65]. Alguns lantanídeos, no entanto, podem apresentar os estados +2 e +4, estabilizados pelas configurações f^0 , f^7 e f^{14} , como é o caso do Ce^{4+} (configuração f^0) e Tb^{4+} (f^7), enquanto Eu^{2+} e Yb^{2+} são estabilizados pelas configurações f^7 e f^{14} respectivamente [64].

Os íons trivalentes da série lantanídica são caracterizados pelo preenchimento gradual dos orbitais 4f, do $4f^0$ (para o La^{3+}) até o $4f^{14}$ (para o Lu^{3+}). Ao longo dessa série é possível observar uma diminuição constante no tamanho dos átomos e íons com o aumento do número atômico, ou seja, La tem o maior raio atômico, enquanto Lu tem o menor. Observa-se que o raio do La^{3+} é aproximadamente 0,18 Å maior do que o do Y^{3+} , portanto se os 14 elementos lantanídicos não se sobrepusessem seria esperado que o Hf^{4+} tivesse um raio aproximadamente 0,2 Å maior do que o do Zr^{4+} . No entanto, a contração resulta em uma diminuição total de 0,21 Å que praticamente cancela esse aumento esperado e resulta em raios iônicos quase idênticos para Hf^{4+} e Zr^{4+} [65]. Esse fenômeno é chamado de contração lantanídica, embora também seja observado para elementos do bloco d, o que resulta em importantes efeitos em suas propriedades. Elementos vizinhos podem diferir tão pouco em relação às suas propriedades químicas que a sua separação e eventual classificação levaram mais de um século.

Essa contração é resultado da blindagem imperfeita exercida por um elétron em outro da mesma subcamada. Ao passar do La ao Lu, a carga nuclear e o número

de elétrons 4f aumenta de unidade em unidade. A blindagem de um elétron 4f por outro é muito ineficiente devido ao formato dos orbitais (que são mais internos). Assim, a cada aumento, a carga nuclear efetiva experimentada por um elétron 4f é maior, causando uma redução no tamanho de toda a camada 4fⁿ. O acúmulo dessas contrações sucessivas é o que chamamos de contração lantanídica [65].

As propriedades ópticas das terras raras estão diretamente relacionadas com as transições 4f-4f na configuração eletrônica 4fⁿ. Como essa camada eletrônica é blindada do ambiente pelas camadas fechadas 5s e 5p, as transições observadas são pouco afetadas pelos ligantes da esfera de coordenação (o campo externo causa um desdobramento de apenas ~100 cm⁻¹). Portanto, essa blindagem é responsável pelas propriedades características dos íons TR de bandas de emissão extremamente finas, similares àsquelas observadas para átomos livres e diferente das bandas largas de transições d-d [65][68]. Assim, os materiais que contém esses íons emitem luz com um comprimento de onda bem definido que depende apenas da natureza da TR presente, variando do azul (Tm³⁺) ao vermelho (Eu³⁺).

Figura 13 - Luminescência em complexos lantanídicos. Adaptado de [69].

Fonte: COTTON, 2006.

A luminescência de complexos dos lantanídeos é ilustrada pela Figura 13. Um elétron do ligante é promovido de um estado singlete fundamental para um estado

singleto excitado pela absorção de um quantum de energia. Esse elétron decai para o estado vibracional mais baixo do estado singleto excitado de onde pode então voltar para o estado fundamental (fluorescência do ligante) ou então segue um caminho não-radiativo de cruzamento intersistema para um estado tripleto do ligante. Daí existem duas possibilidades: (i) ele pode voltar ao estado fundamental (fosforescência) ou (ii) sofrer outro cruzamento intersistema, dessa vez para um estado excitado do íon lantanídeo de onde volta ao estado fundamental de forma não-radiativa ou de forma radiativa através da luminescência envolvendo uma transição f-f [69].

O interesse de utilizar íons terras raras em sistemas laser deriva, entre outros motivos, da sua banda de emissão fina que resulta em comprimento de onda bem definido da radiação emitida. Materiais vítreos contendo íons terras-raras trivalentes têm sido intensivamente estudados devido ao seu potencial no desenvolvimento de sistemas ópticos tais como lasers e fibras para amplificação óptica. Uma das principais vantagens desses materiais em relação aos sistemas cristalinos é que eles podem ser facilmente preparados com alta qualidade óptica e com uma grande variedade de composições químicas [70]. Além disso, esses sistemas podem ser mais eficientes graças aos longos tempos de vida do estado excitado dos íons lantanídeos (o tempo de vida de fluorescência para o Nd:YAG, por exemplo, é $\tau_f = 257 \mu s$ [71] enquanto para o corante Rodamina B em etanol, $\tau_f = 2,3 ns$ [57]); o que os torna particularmente úteis visto que uma parcela considerável dos sistemas laser são bombeados opticamente, ou por uma lâmpada ou por laser de diodo. Por fim, como cada íon lantanídeo emite em um comprimento de onda específico, é possível obter sistemas laser com emissão em diferentes regiões do espectro dependendo do tipo de aplicação que se pretende obter [72].

1.7.1. *Európio*

O íon Eu^{3+} tem 60 elétrons que resultam numa configuração eletrônica $[Xe]4f^6$. Quando consideramos um único íon isolado, todos os elétrons 4f têm a mesma energia, pois os orbitais 4f são degenerados. No entanto, a degenerescência da configuração $4f^6$ pode ser quebrada por diversas perturbações agindo sobre o íon Eu^{3+} , tais como: repulsão intereletrônica, acoplamento spin-órbita, efeitos do campo cristalino (Figura 14) e efeito Zeeman.

A repulsão intereletrônica é a interação eletrostática entre os diferentes elétrons que ocupam a camada 4f. Essa repulsão gera 119 termos do tipo ^{2S+1}L , em que S é o número quântico de spin total e L é o número quântico de momento angular orbital total. A degenerescência de cada um desses termos é dada por $(2S+1)(2L+1)$ e a separação entre eles é da ordem de 10000 cm^{-1} [73].

O acoplamento spin-órbita resulta da interação entre o momento magnético de spin do elétron e o campo magnético criado pelo movimento dele ao redor do núcleo. Essa interação quebra ainda mais a degenerescência dos estados gerando 295 níveis do tipo $^{2S+1}L_J$, onde J é o número quântico angular total e indica a orientação relativa do spin e o momento orbital. Os valores possíveis para J são $L+S$, $L+S-1$, $L+S-2$, ..., $|L-S|$ e a degenerescência de cada um desses níveis é dada por $2J+1$. O desdobramento dos termos em níveis J pelo acoplamento spin-órbita é da ordem de 1000 cm^{-1} [73].

O efeito do campo cristalino é causado pelas interações entre os elétrons 4f e os elétrons dos ligantes. Essa interação quebra a degenerescência em $2J+1$ níveis, gerando níveis de energia caracterizados por representações irreduzíveis do grupo de ponto do sítio ocupado pelo Eu^{3+} . Esses níveis são chamados de níveis do campo cristalino ou níveis Stark e o desdobramento deles é da ordem de 100 cm^{-1} [73].

O efeito Zeeman é o desdobramento dos níveis de energia por um campo magnético externo. No entanto, mesmo para campos magnéticos intensos, o desdobramento causado nos níveis de energia é apenas de alguns poucos cm^{-1} [73].

As regras de Hund explicam porque o termo 7F_0 representa o estado fundamental do Eu^{3+} : (i) a multiplicidade de spin deve ser a maior possível; (ii) no caso de haver mais de um termo com a mesma multiplicidade, o termo com o maior momento angular orbital total (L) é o termo fundamental; (iii) para camadas eletrônicas preenchidas menos do que a metade, o estado fundamental tem o menor valor possível de J. Para camadas eletrônicas preenchidas mais do que a metade, o estado fundamental tem o maior valor possível de J. Como a maior multiplicidade dos termos da configuração eletrônica $4f^6$ é um septeto e, como há apenas um septeto, 7F é o termo fundamental. A camada $4f^6$ está preenchida menos do que a metade da sua capacidade e, portanto, dos valores possíveis para J do termo 7F (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) o termo do estado fundamental para o Eu^{3+} é o 7F_0 [73].

Muitos compostos de európio(III) apresentam intensa luminescência devido a transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$) do primeiro estado excitado 5D_0 para os níveis J do termo do estado fundamental 7F . Como o estado fundamental 7F_0 não é desdobrado, as transições para esse nível dão informações diretas sobre o estado excitado. Como o estado 5D_0 também não é desdobrado, se mais de uma componente for observada para essa transição, indica-se que o íon európio ocupa mais de um sítio [69]. Por essas razões, o íon Eu^{3+} também é chamado de “sonda estrutural”, já que se forem observados desdobramento, estes poderão ser atribuídos ao sítio onde o íon está inserido. Frequentemente as transições para os níveis 7F_5 e 7F_6 não são observadas por estarem fora da faixa de comprimentos de onda dos detectores [73].

Figura 14 - Diagrama parcial de energia do Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando a magnitude relativa da repulsão intereletrônica (*terms*), acoplamento spin-órbita (*levels*) e efeitos do campo cristalino (*sublevels*) [74].

Fonte: BÜNZLI, 1987.

A maioria das transições observadas no espectro de luminescência são transições do tipo dipolo elétrico induzido. Elas são consequência da interação do íon lantanídeo com o vetor campo elétrico através de um dipolo elétrico. Transições de dipolo elétrico do tipo s-s, p-p, d-d e f-f são proibidas pela regra de seleção de Laporte [73].

A regra de seleção de Laporte pode ser aplicada estritamente a um íon lantanídeo na fase gasosa (ambiente centrossimétrico); no entanto, essa regra é relaxada para íons lantanídeos incorporados em um meio, já que as transições podem ser parcialmente permitidas por acoplamento vibrônico ou por mistura de funções de onda pelo efeito do campo cristalino. As transições observadas são muito menos intensas do que transições de dipolo elétrico comuns e, por isso, são chamadas de transições de dipolo elétrico induzido [73].

Algumas transições tais como a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ tem caráter de dipolo magnético. Transições de dipolo magnético são permitidas pela regra de seleção de Laporte, mas suas intensidades são baixas e comparáveis àquelas das transições de dipolo elétrico induzido. A intensidade de uma transição de dipolo magnético é relativamente independente do ambiente e pode ser considerada aproximadamente constante [67]. Elas são causadas pela interação do íon lantanídeo com a componente campo magnético da luz via dipolo magnético [73].

Como as transições f-f são proibidas, a excitação direta do íon terra-rara é um processo relativamente ineficiente. Por esse motivo são utilizadas técnicas de dopagem, que envolve a incorporação de pequenas quantidades de TR em matrizes para gerar compostos híbridos com propriedades luminescentes desejáveis [75]. Além disso, em geral esses materiais híbridos têm propriedades mecânicas superiores e melhor processabilidade do que complexos puramente moleculares de lantanídeos [68]. Nanopartículas de YVO_4 dopadas com Eu^{3+} são um forte candidato para aplicações em fotônica porque sua estrutura permite grande solubilidade do íon terra rara e, conseqüentemente, alta eficiência de luminescência devida a excitação do íon TR^{3+} via grupo vanadato [76].

1.7.2. Neodímio

Entre os pós utilizados dopados com íons terras-raras, aqueles contendo Nd^{3+} tem recebido grande atenção graças ao baixo *threshold* e alta eficiência apresentados em uma grande variedade de matrizes [77]. O Neodímio é muito utilizado como meio laser ativo, pois apresenta quatro níveis de energia relacionados a bandas de absorção eficientes na região do infravermelho próximo (do estado fundamental $^4I_{9/2}$ para os níveis excitados 4F_J) e eficiência de emissão muito alta, especialmente para a transição laser $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ [78].

Figura 15 - LASER de quatro níveis de Nd^{3+} . Adaptado de [79].

Fonte: COTTON, 1991.

O laser de Nd:YAG é o laser de estado sólido mais utilizado comercialmente. O óxido de ítrio e alumínio dopado com neodímio $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Nd:YAG) tem uma combinação única de propriedades favoráveis à ação laser. O $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ é um cristal incolor, opticamente isotrópico que tem estrutura cúbica característica desse tipo de mineral. Suas propriedades ópticas são isotrópicas: o índice de refração não depende da direção da luz ou da sua polarização. A estrutura cúbica do YAG favorece uma largura de banda de luminescência estreita, que resulta em alto ganho com baixo *threshold* na emissão laser [80]. Além disso, o YAG é uma matriz dura, de boa qualidade óptica e com alta condutividade térmica para dissipar o calor produzido na ação laser [78].

O íon ativador laser mais utilizado para o YAG é o Nd^{3+} , que substitui íons Y^{3+} na matriz. Como o raio iônico do Nd^{3+} (0,98 Å) é maior do que o do Y^{3+} (0,90 Å), a entrada de íons neodímio na estrutura do YAG é limitada e como a carga dos dois íons é a mesma, não há necessidade de compensação de carga [80].

Outra matriz que é muito estudada são cristais vanadato tais como YVO_4 e GdVO_4 . Eles são utilizados comercialmente como sistemas laser de estado sólido bombeados por laser de diodo pois têm bandas largas de absorção e emissão em comparação com Nd:YAG. Além disso, o vanadato de ítrio (YVO_4) é amplamente utilizado como matriz de dopagem em uma variedade de aplicações óticas na área de materiais luminescentes e lasers devido às suas propriedades óticas e mecânicas [81]. Por exemplo, a baixa energia de fônon desta matriz ($2,8188 \times 10^{-21}$ J) permite que menos calor seja gerado durante os processos de emissão [82].

Figura 16 – Espectro de absorção de Nd:YAG e Nd:YVO₄ entre 0,6 e 1 µm obtido a 300 K para amostras com 3 mm de espessura. A estrutura fina apresenta transições de níveis excitados para o nível fundamental. Os números abaixo das absorções representam os níveis Stark. Adaptado de [83].

Fonte: O'Connor, 1966.

O ortovanadato de ítrio (YVO_4) foi a primeira matriz na qual foram observados desdobramentos de energia incomuns para o íon Nd^{3+} [83]. Os cristais de YVO_4 têm simetria D_{4h} tetragonal como a do zircão no ZrSiO_4 com íons Nd^{3+} substituindo íons Y^{3+} na estrutura. É observado um desdobramento Stark reduzido para o Nd:YVO_4 em comparação aos cristais de Nd:YAG (Figura 16) que é explicado pelo aumento da simetria no sítio ocupado pelo Nd^{3+} no vanadato de ítrio. Quando um íon terra rara se encontra em um sítio de menor simetria, sem centro de inversão, como é o caso no Nd:YAG , uma mistura substancial das funções de onda dos orbitais 4f e 5d ocorre, removendo restrições de paridade e permitindo transições de dipolo elétrico [84] o que não ocorre no Nd:YVO_4 .

Essa diminuição do desdobramento Stark no Nd:YVO_4 cria uma larga banda de absorção contínua ($^4F_{5/2}$) de 21 nm de largura (em comparação com 2-3 nm nos lasers de diodo) [85]. Em contraste, os desdobramentos altamente resolvidos dos sub-níveis do Nd:YAG resultam em uma banda de absorção irregular. Isso faz com que o Nd:YVO_4 seja mais adequado ao bombeamento por laser de diodo pois é menos sensível em relação à variação de comprimento de onda desse tipo de fonte [85]. Além disso no Nd:YVO_4 ocorre substancial transferência de energia da matriz para o íon Nd^{3+} [86] resultando em uma diminuição do *threshold* para esse material enquanto não há evidências de transferência de energia no sistema Nd:YAG [83]. Assim, é possível obter menor *threshold* e maior eficiência em lasers Nd:YVO_4 em comparação com laser Nd:YAG similar [85].

Emissão laser randômico a partir de Nd:YVO_4 nanocristalino em pó foi demonstrado pela primeira vez por Wetter et al [87]. O experimento foi realizado utilizando-se um cristal de 1,66 mol% Nd:YVO_4 moído que resultou em partículas de diâmetro médio de 390 nm. A amostra foi comprimida no formato de uma pastilha e bombeada com um laser de diodo. Acima de uma determinada energia de bombeio (*threshold*) houve um estreitamento da banda de emissão em 1064 nm, que passou de 1,30 para 0,48 nm.

Baseado no que foi apresentado, o presente trabalho busca investigar a emissão laser randômico em duas matrizes diferentes: (i) capilares de sílica fundida e (ii) matriz porosa de alumina e sílica. No primeiro caso procura-se fazer uso da direcionalidade oferecida pelo capilar para contornar a emissão em todas as direções que ocorre normalmente em meios com espalhamento, obtendo menores valores de

threshold e, como resultando, empregando menos energia. No segundo caso investiga-se a possibilidade de a diferença no índice de refração do material poroso e o índice de refração do ar que preenche o poro causar espalhamento capaz de produzir o *feedback* necessário para a ação laser.

Para confirmar a viabilidade dessas duas matrizes foi utilizado inicialmente o corante Rodamina B como meio ativo pois tem propriedades laser bem determinadas descritas na literatura. Posteriormente foram estudados como emissores os íons terras raras Eu^{3+} e Nd^{3+} que tem características desejáveis como banda de emissão fina e tempo de vida relativamente longo. Para tanto foram utilizadas nanopartículas de $\text{YVO}_4:\text{TR}^{3+}$ ($\text{TR} = \text{Eu}, \text{Nd}$) buscando-se obter simultaneamente espalhamento e emissão. Além de apresentar propriedades ópticas e físicas que justificam a sua utilização como matriz, o YVO_4 pode ser obtido por uma rota sintética simples em temperatura ambiente, resultando em menor gasto energético e, conseqüentemente, menores custos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho foi preparar dois sistemas compósitos distintos, luminescentes, para obter emissão laser em ambiente randômico.

2.2. Objetivos Específicos

Um sistema laser randômico é composto por um meio amplificador e um meio espalhador da luz. Assim, os objetivos específicos traçados para esse projeto são:

- Preparação de compósitos de capilares de sílica fundida como matriz, Rodamina B como meio ativo e partículas de Boehmita como meio espalhador;
- Preparação de estruturas porosas de alumina e sílica a partir de fibras de celulose como *template* para utilização como matriz do sistema;
- Síntese de compósitos a partir de estruturas porosas de alumina e sílica como matriz utilizando Rodamina B como meio ativo;
- Síntese de nanopartículas $\text{YVO}_4\text{:TR}^{3+}$ (TR = Eu, Nd) que possam atuar simultaneamente como meio emissor e espalhador;
- Preparação de compósitos de capilares de sílica fundida e partículas $\text{YVO}_4\text{:TR}^{3+}$ (TR = Eu, Nd);
- Preparação de compósitos de estruturas porosas de alumina e sílica e partículas $\text{YVO}_4\text{:TR}^{3+}$ (TR = Eu, Nd);
- Estudos espectroscópicos dos sistemas obtidos;
- Testes de emissão laser dos sistemas obtidos.

3. CONCLUSÃO

O presente trabalho buscava obter sistemas compósitos com potencial aplicação laser randômico. Nesta linha foram investigadas duas matrizes: primeiro, os capilares de sílica fundida apresentaram emissão laser randômico do tipo coerente utilizando-se Rodamina B como meio ativo e partículas de Boehmita como meio espalhador, com limiar laser de 34 mJ/mm^2 em um dispositivo com aproximadamente 10 cm de comprimento. A segunda matriz, uma estrutura porosa de alumina e sílica, foi obtida por metodologia *template* a partir de celulose reconstituída e caracterizada extensivamente; apresentou emissão laser randômico, do tipo incoerente, quando embebida em solução de Rodamina B em etanol e um *threshold* de $62,1 \text{ mJ/mm}^2$. Esse mesmo material poroso apresentou também emissão laser randômico coerente para uma energia de bombeio de 232 mJ/mm^2 que precisa ser melhor estudada. Nanopartículas de $\text{YVO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR = Eu, Nd) com diâmetros na faixa de 10-60 nm foram sintetizadas para o estudo das suas propriedades de emissão estimulada. No entanto, até o presente momento, as amostras obtidas não apresentaram emissão laser randômico, deixando material para uma investigação mais aprofundada futuramente dentro do grupo de pesquisa.

4. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados positivos quanto a utilização das duas matrizes investigadas encoraja uma pesquisa mais aprofundada nesses sistemas: a degradação da estrutura porosa de alumina e sílica frente ao bombeamento do laser precisa ser contornada para que a emissão laser randômico do tipo coerente seja melhor caracterizada. Além disso, a utilização dos íons terras raras como emissores precisa ser otimizada.

Para isso são sugeridos os seguintes pontos:

- Adição de componentes mais eficientes na dissipação de calor ao sistema da matriz porosa de sílica e alumina para evitar a degradação do meio ativo;
- Otimização do perfil de bombeio utilizado para que a amostra fique menos tempo sob incidência do laser;
- Emprego de partículas com diâmetros maiores do que aqueles utilizados nesse trabalho;
- Emprego de matrizes diferentes do YVO_4 para os íons TR devido ao possível *photobleaching* desta.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Lagendijk and B. A. van Tiggelen, “Resonant multiple scattering of light,” *Phys. Rep.*, vol. 270, pp. 143–215, 1996.
- [2] H. C. van de HULST, *Light Scattering by Small Particles*, 1ª edição. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1957.
- [3] A. Einstein, “The Quantum Theory of Radiation,” *Phys. Zeitschrift*, vol. 18, pp. 121–128, 1917.
- [4] D. S. Wiersma, “Experiments on random lasers,” Universiteit van Amsterdam, 2001.
- [5] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 1983.
- [6] R. Feynman, R. Leighton, and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics, Volume 1*, 1st ed. New York: Basic Books, 1963.
- [7] D. M. Da Silva, “Desenvolvimento de métodos para a geração e controle da emissão em LASERS aleatórios e speckle,” Universidade de São Paulo, 2016.
- [8] J. W. Strutt, “On the light from the sky, its polarization and colour,” *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 41, no. 271, pp. 107–120, 1871.
- [9] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3ª edição. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [10] J. R. Howell, R. Siegel, and M. P. Mengüç, *Thermal Radiation Heat Transfer*, 5th ed. CRC Press, 2010.
- [11] G. Mie, “Contributions to the Optics of Turbid Media, Particularly of Colloidal Metal Solutions,” *Ann. Phys.*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [12] R. D. A. Martins and A. P. B. da Silva, “Princípios da óptica geométrica e suas exceções: Heron e a reflexão em espelhos,” *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 35, no. 1, pp. 1–9, 2013.
- [13] A. V. Andrade-Neto, “A física do arco-íris: descrição do ponto de vista da ótica geométrica,” *Cad. Física da UEFS*, vol. 13, no. 1, pp. 1–17, 2015.
- [14] M. Born and E. Wolf, “Optics of Metals,” in *Principles of Optics*, 6ª edição., Pergamon, 1980, pp. 611–664.
- [15] “Einstein predicts stimulated emission,” *American Physical Society News*, 2005. [Online]. Available:

- <https://www.aps.org/publications/apsnews/200508/history.cfm>. [Accessed: 19-Jan-2017].
- [16] W. T. Silfvast, *Laser Fundamentals*, 2ª edição. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
 - [17] K. F. Renk, *Basics of Laser Physics: For Students of Science and Engineering*, 1st ed. Nova Iorque: Springer, 2012.
 - [18] J. F. Holzrichter and A. L. Schawlow, "Design and Analysis of Flashlamp Systems for Pumping Organic Dye Lasers," *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 168, no. 3, pp. 703–714, 1969.
 - [19] A. Javan, W. R. Bennett, and D. R. Herriott, "Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 106–110, 1961.
 - [20] D. J. Spencer, T. A. Jacobs, H. Mirels, and R. W. F. Gross, "Continuous-wave chemical laser," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 1, no. 5, pp. 493–494, 1969.
 - [21] R. E. Camacho-Aguilera *et al.*, "An electrically pumped germanium laser," *Opt. Express*, vol. 20, no. 10, p. 11316, 2012.
 - [22] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature*, vol. 187, p. 494, 1960.
 - [23] W. Lamb, W. Schleich, M. Scully, and C. Townes, "Laser physics: Quantum controversy in action," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, no. 2, pp. S263–S273, 1999.
 - [24] D. Wiersma, "Light in strongly scattering and amplifying random media," *Thesis*, no. november, p. 59, 1995.
 - [25] G. Van Soest and A. Lagendijk, " β Factor in a Random Laser," *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 65, no. 4, pp. 1–4, 2002.
 - [26] Y. Yamamoto and R. E. Slusher, "Optical Processes in Microcavities," in *Confined Electrons and Photons: New Physics and Applications*, E. Burstein and C. Weisbuch, Eds. Boston, MA: Springer US, 1995, pp. 871–878.
 - [27] H. Cao, "Lasing in random media," *Waves in Random Media*, vol. 13, no. April 2014, pp. R1–R39, 2003.
 - [28] D. Wiersma, "The smallest random laser," *Nature*, vol. 406, no. July, pp. 132–133, 2000.
 - [29] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, and E. Sauvain, "Laser action in strong scattering media," *Nature*, vol. 368, no. 31 March, pp. 436–438,

- 1994.
- [30] V. S. Letokhov, "Generation of Light by a Scattering Medium with Negative Resonance Absorption," *Sov. Phys. JETP*, vol. 26, no. 4, pp. 835–840, 1968.
 - [31] V. M. Markushev, V. F. Zolin, and C. M. Briskina, "Luminescence and stimulated emission of neodymium in sodium lanthanum molybdate powders," *Sov. J. Quantum Electron.*, vol. 16, no. 2, pp. 281–283, 1986.
 - [32] C. Gouedard, D. Husson, C. Sauteret, F. Auzel, and a. Migus, "Generation of spatially incoherent short pulses in laser-pumped neodymium stoichiometric crystals and powders," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 10, no. 12, p. 2358, 1993.
 - [33] F. Luan, B. Gu, A. S. L. Gomes, K. Yong, S. Wen, and P. N. Prasad, "Lasing in nanocomposite random media," *Nano Today*, vol. 10, no. 2, pp. 168–192, 2015.
 - [34] C. J. S. Matos, L. S. Menezes, A. M. Brito-Silva, M. A. M. Gámez, A. S. L. Gomes, and C. B. Araújo, "Random Fiber Laser," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 15, p. 153903, 2007.
 - [35] H. Cao, "Review on latest developments in random lasers with coherent feedback," *J. Phys. A: Math. Gen.*, vol. 38, no. 49, pp. 10497–10535, 2005.
 - [36] H. Cao *et al.*, "Random Lasers With Coherent Feedback," vol. 9, no. 1, pp. 111–119, 2003.
 - [37] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, and R. P. H. Chang, "Random Laser Action in Semiconductor Powder," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 11, pp. 2278–2281, 1999.
 - [38] J. Liu *et al.*, "Random nanolasing in the Anderson localized regime," vol. 9, no. March, pp. 285–289, 2014.
 - [39] S. V Frolov, Z. V. Vardeny, K. Yoshino, A. Zakhidov, and R. H. Baughman, "Stimulated emission in high-gain organic media," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 8, pp. 5284–5287, 1999.
 - [40] J. Zhang, L. Xu, H. Wang, F. Huang, X. Sun, and H. Zhao, "Random lasing and weak localization of light in transparent Nd³⁺ doped phosphate glass," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 21109, pp. 1–5, 2013.
 - [41] Y. Chen *et al.*, "Colloidal quantum dot random laser," *Opt. Express*, vol. 19, no. 4, pp. 2996–3003, 2011.
 - [42] R. C. Polson, Z. V. Vardeny, R. C. Polson, and Z. V. Vardeny, "Random lasing in human tissues," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 7, pp. 1289–1291, 2004.

- [43] N. M. Lawandy, N. Kondon, R. M. Balachandran, and D. Pacheco, "Photonic paint for laser ranging and target identification," in *Conference on Lasers and Electro-Optics*, 1995, p. CWJ5.
- [44] B. N. Shivakiran Bhaktha, N. Bachelard, X. Noblin, and P. Sebbah, "Optofluidic random laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 15, p. 151101, Oct. 2012.
- [45] R. C. P. and Z. V Vardeny, "Cancerous tissue mapping from random lasing emission spectra," *J. Opt.*, vol. 12, no. 2, p. 24010, 2010.
- [46] Y.-C. Chen, Q. Chen, and X. Fan, "Lasing in blood," *Optica*, vol. 3, no. 8, p. 809, 2016.
- [47] S. Gottardo, S. Cavalieri, O. Yaroshchuk, and D. S. Wiersma, "Quasi-Two-Dimensional Diffusive Random Laser Action," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 261, p. 263901, 2004.
- [48] P. P. Sorokin and J. R. Lankard, "Stimulated Emission Observed from an Organic Dye, Chloro-aluminum Phthalocyanine," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 10, no. 2, pp. 162–163, 1966.
- [49] A. Kurian, N. A. George, B. Paul, V. P. N. Nampoori, and C. P. G. Vallabhan, "Studies on Fluorescence Efficiency and Photodegradation of Rhodamine 6G Doped PMMA Using a Dual Beam Thermal Lens Technique," *Laser Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 99–1, 2002.
- [50] M. Fikry, M. M. Omar, and L. Z. Ismail, "Effect of host medium on the fluorescence emission intensity of rhodamine B in liquid and solid phase," *J. Fluoresc.*, vol. 19, no. 4, pp. 741–746, 2009.
- [51] N. K. M. N. Srinivas, S. V. Rao, and D. N. Rao, "Saturable and reverse saturable absorption of Rhodamine B in methanol and water," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 20, no. 12, p. 2470, 2003.
- [52] B. Y. R. a Keller, W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. H. Jett, J. C. Martin, and M. Wu, "Single-Molecule Fluorescence Analysis in Solution," *Appl. Spectrosc.*, vol. 50, no. 7, p. 12A–32A, 1996.
- [53] J. B. Bergot *et al.*, "Spectrally resolvable rhodamine dyes for nucleic acid sequence determination," 1995.
- [54] M. Fontaine, W. F. Elmquist, and D. W. Miller, "Use of rhodamine 123 to examine the functional activity of P-glycoprotein in primary cultured brain microvessel endothelial cell monolayers," *Life Sci.*, vol. 59, no. 18, pp. 1521–1531, 1996.

- [55] A. Nag and D. Goswami, "Solvent effect on two-photon absorption and fluorescence of rhodamine dyes," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 206, no. 2–3, pp. 188–197, 2009.
- [56] G. Liu and H. Lu, "Laser-induced fluorescence of rhodamine B in ethylene glycol solution," *Procedia Eng.*, vol. 102, pp. 95–105, 2015.
- [57] J. M. Drake and R. I. Morse, "Kiton Red S and Rhodamine B, the spectroscopy and laser performance of red laser dyes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 35, no. 2, pp. 181–188, 1975.
- [58] N. Negishi, M. Fujino, H. Yamashita, M. A. Fox, and M. A. J., "Photophysical Properties and Photochemical Stability of Rhodamine B Encapsulated in SiO₂ and Si-Ti Binary Oxide Matrices by the Sol-Gel Method," *Langmuir*, vol. 10, no. 6, pp. 1772–1776, 1994.
- [59] A. Ghanadzadeh and M. A. Zanjanchi, "Self-association of Rhodamine dyes in different host materials," *Spectrochim. Acta - Part A*, vol. 57, no. 2, pp. 1865–1871, 2001.
- [60] F. L. Arbeloa, P. R. Ojeda, and I. L. Arbeloa, "Dimerization and trimerization of rhodamine 6G in aqueous solution. Effect on the fluorescence quantum yield," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 84, no. 12, p. 1903, 1988.
- [61] F. L. Arbeloa, I. L. Gonzalez, P. R. Ojeda, and I. L. Arbeloa, "Aggregate formation of rhodamine 6G in aqueous solution," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 78, no. 7, p. 989, 1982.
- [62] F. P. Schäfer, "Principles of Dye Laser Operation," in *Dye Lasers*, 2^a edição., Nova Iorque: Springer, 1977, p. 285.
- [63] G. Jones, "PHOTOCHEMISTRY OF LASER DYES," in *Dye Laser Principles*, Elsevier, 1990, pp. 287–343.
- [64] A. Abrão, *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, 1st ed. Rio de Janeiro: CETEM-CNPq, 1994.
- [65] Cotton Albert and Wilkinson Geoffrey, *Advanced Inorganic Chemistry: A comprehensive text*, Third edit. John Wiley & Sons, Inc., 1972.
- [66] P. C. de Sousa Filho, "Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo," Universidade de São Paulo, 2013.
- [67] A. J. Freeman and R. E. Watson, "Theoretical investigation of some magnetic

- and spectroscopic properties of rare-earth ions,” *Phys. Rev.*, vol. 127, no. 6, pp. 2058–2075, 1962.
- [68] K. Binnemans, “Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials,” *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 9, pp. 4283–4374, 2009.
- [69] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, 1ª edição. Chippenhams: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [70] O. L. Malta and L. D. Carlos, “Intensities of 4f-4f transitions in glass materials,” *Quim. Nova*, vol. 26, no. 6, pp. 889–895, 2003.
- [71] M. Birnbaum, A. W. Tucker, and C. L. Fincher, “Laser emission cross section of Nd:YAG at 1064 nm,” *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 3, pp. 1212–1215, 1981.
- [72] N. P. Barnes, “Lanthanide series lasers - near infrared,” in *Handbook of Laser Technology and Applications*, Ilustrada., vol. III, C. E. Webb and J. D. C. Jones, Eds. CRC Press, 2004, pp. 383–410.
- [73] K. Binnemans, “Interpretation of europium(III) spectra,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 295, pp. 1–45, 2015.
- [74] J. G. Bünzli, “The Europium (III) Ion as Spectroscopic Probe in Bioinorganic Chemistry,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 139, pp. 219–222, 1987.
- [75] S. Gai, C. Li, P. Yang, and J. Lin, “Recent Progress in Rare Earth Micro / Nanocrystals: Soft Chemical Synthesis, Luminescent Properties, and Biomedical Applications,” 2014.
- [76] L. G. Justino, K. Nigoghossian, T. S. O. Capote, R. M. Scarel-Caminaga, S. J. L. Ribeiro, and J. M. A. Caiut, “Multifunctional EuYVO₄ nanoparticles coated with mesoporous silica,” *J. Lumin.*, vol. 179, pp. 197–202, 2016.
- [77] A. Urquijo, “A performance study of Nd-based stoichiometric random lasers,” vol. 10100, pp. 2–9, 2017.
- [78] J. Azkargorta, I. Iparraguirre, M. Barredo-zuriarrain, S. García-revilla, R. Balda, and J. Fernández, “Random Laser Action in Nd:YAG Crystal Powder,” *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 369, pp. 1–8, 2016.
- [79] S. Cotton, *Lanthanides and actinides*, 1ª edição. Oxford University Press, Incorporated, 1991.
- [80] A. I. Zagumennyi, V. A. Mikhailov, and I. A. Shcherbakov, “Rare earth ion lasers - Nd³⁺,” in *Handbook of Laser Technology and Applications*, Ilustrada., C. E. Webb and J. D. C. Jones, Eds. CRC Press, 2004, pp. 353–382.

- [81] I. E. Kolesnikov *et al.*, "Concentration effect on structural and luminescent properties of YVO₄:Nd³⁺ nanophosphors," *Mater. Res. Bull.*, vol. 70, pp. 799–803, 2015.
- [82] S. Thakur and A. K. Gathania, "Investigation of optical properties of YVO₄–Er³⁺ nano-phosphors at different Er³⁺ concentrations and calcination temperatures," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, pp. 1–6, 2015.
- [83] J. R. O'Connor, "Unusual crystal-field energy levels and efficient laser properties of YVO₄:Nd," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 9, no. 11, pp. 407–409, 1966.
- [84] J. H. Van Vleck, "The puzzle of rare-earth spectra in solids," *J. Phys. Chem.*, vol. 41, no. 1, pp. 67–80, 1937.
- [85] R. A. Fields, M. Birnbaum, and C. L. Fincher, "Highly efficient Nd:YVO₄ diode-laser end-pumped laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 23, pp. 1885–1886, 1987.
- [86] D. Sardar and R. C. Powell, "Energy transfer processes in YVO₄:Nd³⁺," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 5, pp. 2829–2835, 1980.
- [87] N. U. Wetter, R. Juliani, R. Vieira, and L. Gomes, "Determining the Upconversion Luminescence in a Diode- Powder characteristics," pp. 5–7, 2010.
- [88] J. M. A. Caiut, L. A. Rocha, F. A. Sigoli, Y. Messaddeq, J. Dexpert-Ghys, and S. J. L. Ribeiro, "Aluminoxane-epoxi-siloxane hybrids waveguides," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 42–44, pp. 4795–4799, 2008.
- [89] B. E. Yoldas, "Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃," *J. Mater. Sci.*, vol. 10, pp. 1856–1860, 1975.
- [90] M. J. Gieselmann and M. A. Anderson, "Effect of Ionic Strength on Boehmite Hydrogel Formation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 153, pp. 980–985, 1989.
- [91] D. Giaume *et al.*, "Emission properties and applications of nanostructured luminescent oxide nanoparticles," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 33, no. 2–4 SPEC. ISS., pp. 99–106, 2005.
- [92] J. M. A. Caiut *et al.*, "Elaboration of boehmite nano-powders by spray-pyrolysis," *Powder Technol.*, vol. 190, no. 1–2, pp. 95–98, 2009.
- [93] C. V. BINDHU and S. S. HARILAL, "Effect of the Excitation Source on the Quantum-Yield Measurements of Rhodamine B Laser Dye Studied Using Thermal-Lens Technique.," *Anal. Sci.*, vol. 17, no. 1, pp. 141–144, 2001.
- [94] D. A. Hinckley, P. G. Seybold, and D. P. Borris, "Solvatochromism and thermochromism of rhodamine solutions," *Spectrochim. Acta Part A Mol.*

- Spectrosc.*, vol. 42, no. 6, pp. 747–754, 1986.
- [95] T. L. Chang and H. C. Cheung, “Solvent effects on the photoisomerization rates of the zwitterionic and the cationic forms of rhodamine B in protic solvents,” *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 12, pp. 4874–4878, 1992.
- [96] I. Yamazaki, N. Tamai, and T. Yamazaki, “Electronic excitation transfer in organized molecular assemblies,” *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 2, pp. 516–525, 1990.
- [97] H. R. Philipp, “Silicon dioxide (SiO₂) (glass),” in *Handbook of Optical Constants of Solids*, vol. 1, Academic Press Inc., 1985, pp. 749–763.
- [98] J. W. Anthony, *Handbook of Mineralogy: Halides, Hydroxides, Oxides*. Mineral Data Publishing, 1997.
- [99] R. K. Thareja and A. Mitra, “Random laser action in ZnO,” *Appl. Phys. B*, vol. 71, no. 2, pp. 181–184, 2000.
- [100] D. S. Wiersma and A. Lagendijk, “Light diffusion with gain and random lasers,” *Phys. Rev. E*, vol. 54, no. 4, pp. 4256–4265, 1996.
- [101] X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, and H. Toulhoat, “Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ - Alumina,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 5121–5130, 2001.
- [102] A. J. Blake, W. Clegg, J. M. Cole, J. S. O. Evans, S. Parsons, and D. J. Watkin, *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*, 2nd ed. New York: Oxford University Press, Inc., 2009.
- [103] Y. C. Yao *et al.*, “Coherent and Polarized Random Laser Emissions from Colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots Plasmonically Coupled to Ellipsoidal Ag Nanoparticles,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 5, no. 3, 2017.
- [104] C. Cachoncinlle, E. Millon, and A. Petit, “High-resolution emission spectroscopy of random lasing in GaN films pumped by UV-pulsed laser,” *Opt. Commun.*, vol. 368, pp. 49–53, 2016.
- [105] H. Zhu *et al.*, “Low-threshold GaN thin-film random laser through the weak scattering feedback,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, no. 4, 2017.
- [106] H. Cao, J. Y. Xu, E. W. Seelig, and R. P. H. Chang, “Microlaser made of disordered media,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 21, pp. 2997–2999, 2000.
- [107] W. L. Zhang *et al.*, “Fiber-Type Random Laser Based on a Cylindrical Waveguide with a Disordered Cladding Layer,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 26473, 2016.

- [108] A. M. Brito-Silva, A. Galembeck, A. S. L. Gomes, A. J. Jesus-silva, and C. B. De Araújo, "Random laser action in dye solutions containing Stöber silica nanoparticles," *J. App*, vol. 108, no. 3, p. 33508, 2010.
- [109] T. Zhai *et al.*, "Random laser based on waveguided plasmonic gain channels," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 10, pp. 4295–4298, 2011.
- [110] S. Ning *et al.*, "The enhanced random lasing from dye-doped polymer films with different-sized silver nanoparticles," *Org. Electron.*, vol. 30, pp. 165–170, 2016.
- [111] S. Li *et al.*, "Plasmonic random lasing in polymer fiber," *Opt. Express*, vol. 24, no. 12, p. 12748, 2016.
- [112] J. I. W. Ang *et al.*, "Platinum-scatterer-based random lasers from dye-doped polymer-dispersed liquid crystals in capillary tubes," vol. 55, no. 21, pp. 5702–5706, 2016.
- [113] L. Li, "Random lasing from PM597-DCM solutions containing Pt nanoparticles," *Opt. Commun.*, vol. 364, pp. 24–28, 2016.
- [114] C.-W. Chen, H.-C. Jau, C.-T. Wang, C.-H. Lee, I. C. Khoo, and T.-H. Lin, "Random lasing in blue phase liquid crystals.," *Opt. Express*, vol. 20, no. 21, pp. 23978–84, 2012.
- [115] J.-H. Lin, Y.-L. Hsiao, B.-Y. Ciou, S.-H. Lin, Y.-H. Chen, and J.-J. Wu, "Manipulation of Random Lasing Action From Dye-Doped Liquid Crystals Infilling Two-Dimensional Confinement Single Core Capillary," *IEEE Photonics J.*, vol. 7, no. 3, pp. 1–9, 2015.
- [116] M. A. S. de Oliveira, C. B. de Araújo, and Y. Messaddeq, "Upconversion ultraviolet random lasing in Nd³⁺ doped fluoroindate glass powder," *Opt. Express*, vol. 19, no. 6, p. 5620, 2011.
- [117] J. Azkargorta, M. Bettinelli, I. Iparraguirre, and R. Balda, "Random lasing in Nd:LuVO₄ crystal powder," *Opt. Express*, vol. 19, no. 20, p. 19591, 2011.
- [118] K. Wefers and C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum Alcoa Technical Paper No. 19*. Pittsburg: Alcoa Laboratories, 1987.
- [119] D. L. Trimm, "Thermal Stability of Catalyst Supports," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 38, pp. 29–51, 1991.
- [120] A. M. Araújo Júnior *et al.*, "Regenerated cellulose scaffolds: Preparation, characterization and toxicological evaluation," *Carbohydr. Polym.*, vol. 136, no. 20 January, pp. 892–898, 2016.

- [121] A. Chouket, H. Elhouichet, M. Oueslati, H. Koyama, B. Gelloz, and N. Koshida, "Energy transfer in porous-silicon/laser-dye composite evidenced by polarization memory of photoluminescence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 21, p. 211902, 2007.
- [122] J. M. A. Caiut, "Estudo de aluminóxanos dopados com íons Eu^{3+} e preparação de híbridos orgânico-inorgânicos," Universidade Estadual Paulista, 2006.
- [123] D. T. B. De Salvi, H. S. Barud, J. M. A. Caiut, Y. Messaddeq, and S. J. L. Ribeiro, "Self-supported bacterial cellulose/boehmite organic-inorganic hybrid films," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 63, no. 2, pp. 211–218, 2012.
- [124] S. Il Seok, J. H. Kim, K. H. Choi, and Y. Y. Hwang, "Preparation of corrosion protective coatings on galvanized iron from aqueous inorganic-organic hybrid sols by sol-gel method," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 11, pp. 3468–3472, 2006.
- [125] A. Chouket, H. Elhouichet, R. Boukherroub, and M. Oueslati, "Porous silica-laser dye composite: physical and optical properties," *Phys. Status Solidi*, vol. 204, no. 5, pp. 1518–1522, 2007.
- [126] K. F. Wall and A. Sanchez, "Titanium Sapphire Lasers," *Lincoln Lab. J.*, vol. 3, no. 3, pp. 447–462, 1990.
- [127] G. Pia and L. Casnedi, "Heat transfer in high porous alumina: Experimental data interpretation by different modelling approaches," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 12, pp. 9184–9190, 2017.
- [128] F. X. Alvarez, D. Jou, and A. Sellitto, "Pore-size dependence of the thermal conductivity of porous silicon: A phonon hydrodynamic approach," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 3, pp. 2010–2013, 2010.
- [129] A. K. Mishra, *Sol-gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*, Ilustrada. Springer International Publishing, 2016.
- [130] E. Ghomashchi, A. Ghanadzadeh, and M. G. Mahjani, "On the aggregative properties of rhodamine 6G in ethanolic solutions," *Spectrochim. Acta*, vol. 47, no. 2, pp. 211–217, 1991.
- [131] J. Kitur, G. Zhu, M. Bahoura, and M. A. Noginov, "Dependence of the random laser behavior on the concentrations of dye and scatterers," *J. Opt.*, vol. 12, no. 2, p. 24009, 2010.
- [132] P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong,

- Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, 5th ed. Nova Iorque: W. H. Freeman and Company, 2010.
- [133] A. Huignard, T. Gacoin, and J. Boilot, "Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO₄:Eu Phosphors," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 4, pp. 1090–1094, 2000.
- [134] G. Pan, H. Song, Q. Dai, R. Qin, X. Bai, and B. Dong, "Microstructure and optical properties of activated phosphors Microstructure and optical properties of Eu³⁺ activated YV(1-x)PxO₄," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 8, p. 84910, 2008.
- [135] C. Hsu and R. C. Powell, "Energy transfer in europium doped yttrium vanadate crystals," *J. Lumin.*, vol. 10, no. 5, pp. 273–293, 1975.
- [136] A. Huignard, V. Buissette, A. Franville, and J.-P. Gacoin, Thierry, Boilot, "Emission Processes in YVO₄:Eu Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 28, pp. 6754–6759, 2003.
- [137] J. G. Bünzli, A. Chauvin, H. Kyu, E. Deiters, and S. V. Eliseeva, "Lanthanide luminescence efficiency in eight- and nine-coordinate complexes: Role of the radiative lifetime," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, pp. 2623–2633, 2010.
- [138] D. Casanova, D. Giaume, M. Moreau, T. Gacoin, J. P. Boilot, and A. Alexandrou, "Luminescent lanthanide-ion doped nanoparticles as single- biomolecule labels and oxidant sensors," *Colloid. Quantum Dots Biomed. Appl. II*, vol. 6448, no. 1, pp. 1–9, 2007.
- [139] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, 1st ed. London: Imperial College Press, 2004.
- [140] N. U. Wetter, E. Jimenez-villar, M. G. Julia, F. Butzbach, and V. Tayra, "Optimizing grain size distribution in Nd:YVO₄ powder pellets for random laser action with high efficiency," vol. 10082, pp. 1–9, 2017.
- [141] C. C. Kores, J. J. Neto, and N. U. Wetter, "Comparison of grazing incidence Nd:YVO₄ lasers pumped at 808 and 880 nm," pp. 8–10, 2013.
- [142] G. A. Kumar, J. Lu, A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. Yagi, and Y. O. Ceramics, "Spectroscopic and Stimulated Emission Characteristics of Nd³⁺ in Transparent," vol. 42, no. 7, pp. 643–650, 2006.