INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Laser a base de pó de neodímio com granulação nanométrica

Renato Juliani Ribamar Vieira

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Niklaus Ursus Wetter

São Paulo
2010

*Dedico este trabalho à minha família, meus pais Jair e Marlene,
meu irmão Marcelo e a meus avós, Bem e Ribamar.
Obrigado pela paciência.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço meu grande amigo Niklaus U. Wetter pelas orientações, principalmente aquelas sem respeito ao trabalho. Agradeço por ter me dado uma segunda oportunidade.

À Fabíola Camargo e ao Jonas Jakutis, por todo o tempo que disponibilizaram em me ajudar com a adaptação.

Aos meus colegas do laboratório Gustavo, Danilo, Giovanna, Luiz, Cristine, Ilka, Vitor, Tiago, Fabio e Alessandro, pela companhia e colaboração nestes anos de convivência.

Ao Prof. Dr. Laercio Gomes, por todo apoio com as análises de resultado, discussões e auxílio.

Ao Prof. Dr. Jose Roberto Martinelli por se disponibilizar a fazer as micrografias.

Aos Drs. Christiano J. S. de Matos e Arismar C. Sodré Jr., pela colaboração com as fibras fotônicas e discussões do trabalho.

Às Drs. Martha S. Ribeiro, Lilian C. Courrol e Sonia L. Baldochi pela confiança ao permitirem que eu realizasse parte desse trabalho em seus laboratórios.

Aos meus amigos do CLA: Débora, Jair, Thiago, Walter, Antônio e Leonardo, por toda a ajuda e incentivo nesta reta final.

Ao meu amigo Matheus Tunes, uma pessoa “escalafobética”, “inoxidável” e que merece todo meu “respeito tecnológico”, sou grato pela descontração e ajuda.

Ao meu amigo Adilson Guerrero por ser um exemplo de dedicação e profissionalismo,

Ao “*Dream Team*”, Rodrigo, Luiz, André e Alan, pela união desse nosso grupo.

Às minhas grandes amigas, Ana Claudia Ballet de Cara e Letícia Sicchieri, por toda a paciência, confiança e companhia.

Aos técnicos e funcionários do CLA.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, obrigado!

LASER A BASE DE PÓ DE NEODÍMIO COM GRANULAÇÃO NANOMÉTRICA

Renato Juliani Ribamar Vieira

RESUMO

O interesse na pesquisa de Lasers randômicos, meios dispersivos com alto ganho, tem crescido nos últimos anos em virtude das novas possibilidades advindas ao se trabalhar com estes sistemas, como emissões em bandas com baixo ganho, bicromaticidade, localização da luz em meios difusos e sistemas ópticos mais compactos. Nesse trabalho serão discutidos temas como espalhamento da luz por partículas, intensidade de retroespalhamento, ganho em meios desordenados e as transições energéticas do neodímio, correlacionando as emissões características obtidas nos experimentos com a teoria. Quanto aos resultados será apresentado a primeira observação de laser randômico com nanopó de Nd:YVO₄ através de análise do comportamento da emissão espectral e temporal oriunda da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1064 nm). Os resultados apresentam outra forma de analisar a cinética temporal da emissão de laser randômico, permitindo uma separação da fração de emissão estimulada e espontânea e comparação desse resultado com o estreitamento sutil da largura de linha, típico de lasers randômicos. As conversões ascendentes e saturação de ETU (conversão ascendente por transferência de energia) serão analisadas na mesma amostra, sendo todos os ajustes provenientes da literatura e de fundamental interesse, principalmente por se tratarem de um mecanismo de perda em lasers operando na região do infravermelho. Por fim, a emissão característica será avaliada pela técnica CBS (retroespalhamento coerente) para determinação da coerência do laser emitido e localização da luz neste meio difuso, com os resultados comparados aos da simulação.

POWDER NEODYMIUM LASER WITH NANOMETRIC GRANULATION

Renato Juliani Ribamar Vieira

ABSTRACT

In the past few years, the interest in random lasers, which refer to lasing in disordered media where strong multiple scattering plays a constructive role instead of being only a loss factor, have received considerable attention due to its unique properties and its potential applications, such as emission at new, extremely low gain lines, simultaneous emission of several very different wavelengths at the same time, strong light localization and miniaturization. Single and multiple particle light scattering, backscattering intensity, light diffusion with gain and the energy level diagram of Neodymium will be presented in this current work, alongside with a parallel from the typical emission lines obtained experimentally with theory. The demonstration of random laser action in Nd:YVO₄ nanopowder, by analyzing the spectral and temporal behavior from the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1064 nm) transition is presented. A method that analyzes the decay kinetics after long-pulse excitation is used to determine the laser characteristics, allowing measuring the fractional contribution of spontaneous and stimulated emission in the samples backscattering cone, with is in agreement to the smoothing linewidth narrowing as a function of pump power typical from random lasers. Also the visible emission along a method to determine quantitatively the ETU (energy-transfer upconversion) rate is presented, which is particularly interesting, as is a mechanism that introduces a loss channel for devices emitting in the infrared region. At last, the coherent laser emission and light localization will be evaluated by using the CBS (coherent backscattering) technique in this diffusive media, in which the results are compared with simulation.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVOS.....	12
2.	PROPAGAÇÃO DA ONDA EM MEIO ESPALHADOR	14
2.1	ESPALHAMENTO DA LUZ POR UMA PARTÍCULA.....	15
2.1.1	Espalhamento Rayleigh.....	16
2.1.2	Espalhamento Mie:.....	20
2.2	MÚLTIPLO ESPALHAMENTO DA LUZ	22
2.2.1	Coerência da emissão e intensidade de retroespalhamento	24
2.2.2	Arranjo para determinação do cone de retroespalhamento.....	30
3.	PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO LASER.....	33
3.1	DIFUSÃO DA LUZ COM GANHO	35
3.2	CARACTERÍSTICAS DOS LASERS RANDÔMICOS	39
4.	PROCESSOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE	45
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	48
5.1	CARACTERÍSTICAS DO CRISTAL E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	48
5.2	ARRANJO EXPERIMENTAL.....	52
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
6.1	BOMBEIO NA EXTREMIDADE DA PASTILHA	56
6.2	BOMBEIO NO CENTRO DA PASTILHA.....	64

	6.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O LIVRE CAMINHO MÉDIO	68
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	73
8.	REFERÊNCIAS	75

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** A: Absorção positiva; G: Absorção negativa; S: Espalhamento da luz..... 14
- Figura 2:** Esquema representativo do espalhamento da luz por uma esfera dielétrica. 16
- Figura 3:** Relação da eficiência de espalhamento determinada para o espalhamento Rayleigh (simulação Matcad) e para o espalhamento Mie (Ref. [21]). A linha tracejada indica que o valor limite de Q para a teoria Mie é de 2. 21
- Figura 4:** Representação dos caminhos que a luz percorre num meio espalhador que contribuem na intensidade de retroespalhamento. (a) SAMS (múltiplo espalhamento não recorrente nas partícula); (b) Único espalhamento; (c) Espalhamento recorrente. 25
- Figura 5:** Esboço do fenômeno de retroespalhamento no qual uma onda plana incide no meio difuso (a) e (b) comparação com o experimento de dupla fenda de Young (sem considerar o efeito da difração). 28
- Figura 6:** Os padrões de interferência são somados e ponderados, tendo como resultado a distribuição de intensidade apresentada à direita retirado de [30]. 29
- Figura 7:** Perfil do cone de retroespalhamento, obtido através da simulação de (2.26) e (2.30), com $lt = 5 \mu m$ e $\lambda = 700 nm$ 30
- Figura 8:** Esquema experimental usado na verificação da localização fraca de fótons. 31
- Figura 9:** Esquema simplificado de um típico ressonador laser. 33
- Figura 10:** Diagrama simplificado de um laser de quatro níveis, apresentando algumas das transições não-ressonantes presentes neste sistema. 36
- Figura 11:** Representação da diminuição da intensidade do feixe ao penetrar numa amostra com meios espalhadores. lt representa a distância percorrida até a intensidade do feixe ser diminuída a I_0e (~37%) devido a múltiplos espalhamentos. ... 37
- Figura 12:** a) Espectros de emissão e correspondente distribuição espacial da intensidade de emissão de microaglomerados de ZnO para diferentes intensidades de bombeamento: I) 0,26 nJ; II) 0,35 nJ e III) 0,50 nJ [49]; b) Perfil temporal da emissão estimulada de um pó de neodímio (granulação média de 3,6 μm) em função da potência de bombeamento [48] : 1x limiar (1); 1,6x (2); 1,9x (3) e 3,9x (4). O pulso de bombeamento é demonstrado no lado inferior ($\lambda = 532 nm$). 41

Figura 13: (a) Esquema representativo da localização Anderson. (b) Padrão de flutuação da intensidade denominado speckle (c) Intensidade esperada com localização forte da luz. [10].....	42
Figura 14: Espectro de emissão de uma pastilha de ZnO, destaque para os picos de emissão que surgem, considerados pelo autor como decorrentes de localização Anderson [25].....	43
Figura 15: Diagrama de níveis do Nd^{3+} , sendo as emissões no infravermelho e emissões por conversão ascendente apresentadas como linhas sólidas e caminhos da conversão ascendente indicadas nas linhas tracejadas [58].....	46
Figura 16: Características espectrais do cristal de $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$. (a) Espectro de absorção da amostra; (b) Espectro de emissão da amostra.....	48
Figura 17: Determinação do tempo de vida do decaimento $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ para uma fatia de $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ com 3 mm de espessura. (a) Esquema do arranjo utilizado para o experimento. (b) Determinação do tempo de vida da amostra através dos dados obtidos com o experimento.	49
Figura 18: (a) MEV da amostra de nanopó de $\text{Nd}:\text{YVO}_4$. (b) Histograma da distribuição de partícula pelo diâmetro médio desta amostra, dimensões de 0,1–10 μm	51
Figura 19: MEV de alguns pontos da pastilha com destaque para o centro (a) e extremidade (b) da pastilha 1 e da extremidade (c) da pastilha 2.....	52
Figura 20: Características do bombeio. (a) Esquema do arranjo desenvolvido, sendo a luminescência retroespalhada pela pastilha de $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ coletada por uma fibra óptica e analisada por um espectrômetro (características espectrais) e um osciloscópio (características temporais). (b) e (c) fotos com detalhes do arranjo descrito, destaque na emissão luminescente da amostra; (d) emissão do laser de bombeio sintonizado, com diodo operando em temperatura de 34,5°C.....	53
Figura 21: Perfil do feixe emitido por barras de diodo de alta potência.	53
Figura 22: Perfil do feixe de bombeio, apresentando a largura do feixe emitido pela barra de diodo, em função da distância em que foi posicionada a câmera da Newport, modelo LBP-4-USB, em relação ao centro da lente; a) Feixe observado à 28 mm; e b) à 35,5 mm.....	54
Figura 23: Emissões observadas com o espectrômetro. (a) Visível; (b) Infravermelho.....	56
Figura 24: Destaque das emissões no infravermelho. (a) Evolução da luminescência emitida pela pastilha para diferentes potências de bombeio. (b) Destaque para a	

emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (914 nm); e (c) para a emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1064 nm). Note a existência de estreitamento apenas para a emissão em 1064 nm.....	57
Figura 25: Determinação do fator de emissão espontânea utilizando o método apresentado por Soest <i>et al.</i> [65].	58
Figura 26: Características da evolução das emissões. (a) Intensidade em função da potência de bombeio para as transições no infravermelho. (b) Diminuição da largura de linha da emissão em 1064 nm.	59
Figura 27: Evolução temporal do sinal da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ emitido pela amostra após bombeio de 2,7 e 16,8 W/mm ² . Pulso de bombeio com duração de 100 µs.	61
Figura 28: Detalhes e ajustes temporais para a depopulação do nível ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em diferentes potências de bombeio. a) 2,7 W/mm ² ; b) 8,1 W/mm ² ; c) 12,5 W/mm ² ; d) 16,8 W/mm ²	62
Figura 29: Estreitamento e contribuição da componente estimulada na emissão em função da potência de bombeio. Detalhe para o mínimo valor da largura de linha estar na posição quando 50% da emissão é estimulada.	64
Figura 30: Características da emissão com bombeio no centro da amostra e aumentando-se a potência média incidente. (a) Característica espectral da emissão; (b) Característica temporal da emissão com bombeio de 100 mW/mm ²	65
Figura 31: Taxa de ETU pela potência média de bombeio.	67
Figura 32: Intensidade de retroespalhamento detectada para o arranjo da técnica CBS.....	69
Figura 33: Intensidade de retroespalhamento detectada para o arranjo da técnica utilizado nos experimentos (seção 6.1 e 6.2).	70
Figura 34: (b) Perfil da emissão espontânea (914 nm) determinado pela câmera Thorlabs, modelo uc480. (a) Distribuição de intensidade (vertical) do feixe retroespalhado pela amostra.....	70
Figura 35: (b) Perfil da emissão laser (1064 nm) determinado pela câmera Thorlabs, modelo uc480. (a) distribuição de intensidade (vertical) do feixe retroespalhado pela amostra.	71
Figura 36: Simulação do cone de retroespalhamento coerente com a equação (2.35).72	

1. Introdução

A natureza é formada por estruturas em sua maioria desordenadas, cujas características variam no espaço e no tempo (partículas em movimento Browniano em um meio). As estruturas das células dos tecidos biológicos, as partículas presentes no sangue ou na atmosfera são exemplos da diversidade de sistemas não-estáticos desordenados existentes.

Nesse trabalho, pretendemos entender a interação da luz com a matéria em meios de ganho altamente difusos, interação esta que pode gerar amplificação do sinal luminoso levando a ação laser. Esta emissão é conhecida como Laser Randômico.

A grande diferença existente entre lasers convencionais e lasers randômicos é advinda do mecanismo de retroinjeção de fótons, uma vez que nestes sistemas não há necessidade de um par de espelhos polidos para retroalimentação óptica, sendo o mecanismo de aprisionamento de fótons realizado pelo múltiplo espalhamento da luz.

Atualmente, pesquisas utilizando lasers com nanopós como meio ativo têm mostrado bastante destaque no meio científico. Entre algumas das vantagens do laser randômico podemos citar: a utilização efetiva das suas características únicas espectrais [1], temporais [2] e de ordem prática [3], por exemplo: miniaturização (nanolaser), com a possibilidade dos materiais serem produzidos em larga escala e em todos os formatos.

Como motivação para esta pesquisa, pode-se ressaltar que o Brasil tem desenvolvido uma forte competência na produção de nanopós, com uma forte tendência em se investigar suas características físicas [4]. Existem em torno de 10 grupos em todo Brasil que pesquisam e fabricam estes pós para fins de diversas aplicações, como na fabricação de cerâmicas fosforescentes.

Embora os ressonadores lasers formem-se aleatoriamente dentro do meio, a emissão de cone coerente proveniente do meio ativo é um fenômeno de interferência [5] e somente visível na direção do retroespelhamento ou, quando a emissão é guiada por ganho [6] ou dentro de um guia de onda [7], o laser randômico emite

nesta direção feixes individualmente coerentes, apresentando um padrão de distribuição de intensidade conhecido como padrão de *speckle*. Contudo, este feixe não apresenta uma onda plana [8].

Como a direção da emissão espontânea ou estimulada nestes meios é aleatória, então a distribuição angular da saída é quase isotrópica sobre todo o ângulo sólido 4π . Por esta aleatoriedade na emissão, este dispositivo poderia muito bem ser utilizado como display. No entanto, para desenvolver tal aplicação faz-se necessário um controle eletrônico da emissão. Recentemente, esta possibilidade foi apresentada por Gottardo *et al.* [9], mostrando que esta emissão pode ser direcionada e sintonizada eletricamente.

Outra interessante possibilidade de aplicação, citada por Wiersma [10], envolve a combinação de localização da luz e laser randômico, uma vez que fontes de laser randômico individuais levariam a emissões únicas do espectro, definidas pelos modos laser de cada amostra. Isto poderia ser utilizado para codificação de objetos como, por exemplo, documentos ou cartões de crédito, através da inclusão de uma pequena quantidade de material espalhador neste objeto, levando a um espectro de emissão único, quando excitado por uma fonte luminosa intensa.

1.1 Objetivos

O presente trabalho consiste na caracterização dos comportamentos espectrais e temporais da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1064 nm) de uma pastilha composta por nanopó de $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$. Este é um trabalho original quanto à observação de emissão laser numa matriz de YVO_4 , no qual será apresentada outra forma de análise temporal do feixe laser obtido da amostra, sem a necessidade de detecção das oscilações de relaxação.

Além disso, a taxa de conversão ascendente emitida pela amostra é analisada quantitativamente, sendo uma novidade para lasers randômicos operando num regime quase-contínuo.

Tanto para os resultados obtidos com emissão laser, quanto para emissão espontânea, uma correlação com a largura do cone de retroespalhamento coerente é apresentada, para identificação da localização da luz presente nos experimentos.

2. Propagação da onda em meio espalhador

A onda propagante, ao interagir com a matéria, pode ser espalhada ou absorvida (podendo também acontecer ambas interações), vide **Figura 1**. Sendo o espalhamento um fenômeno que muda a direção de propagação da onda, enquanto a absorção altera a amplitude da onda [11]. Outro fenômeno importante, também considerado é a absorção negativa, ou emissão estimulada, que faz com que haja uma amplificação do sinal, descrevendo o ganho.

Figura 1: A: Absorção positiva; G: Absorção negativa; S: Espalhamento da luz.

No caso da luz, os átomos podem ser considerados dipolos microscópicos que espalham o campo eletromagnético.

Em meios homogêneos o campo espalhado, através de interferência, possui todas as características da onda incidente, porém possui uma velocidade c , menor que a velocidade da luz no vácuo c_0 . A interação pode ser descrita pelo índice de refração $n = c_0/c$.

Em meios não-homogêneos, onde as propriedades de espalhamento do meio são não-uniformes para distâncias de ordem λ ou maiores, diferenças de fase relativas a 2π [12] podem surgir pelo campo espalhado, que então será muito diferente em relação ao campo incidente, como observado pelo padrão de *speckle*.

O efeito da absorção é um princípio mais simples. Há apenas uma alteração na amplitude do campo, sem a existência de uma alteração na direção de propagação.

Os conceitos de óptica geométrica, refração e reflexão, são efeitos familiares no nível macroscópico, no entanto não descrevem adequadamente as interações das

partículas com a luz, quando o tamanho da partícula é comparável ao comprimento de onda da luz incidente. Isto porque um campo eletromagnético incidente numa partícula induz nela uma polarização elétrica. Esta polarização gera, por sua vez, um novo campo eletromagnético dentro e ao redor da partícula. Este novo campo eletromagnético total influencia novamente na polarização da partícula e assim por diante, sendo que o campo eletromagnético espalhado é resultado desse processo recorrente [13].

No nível microscópico, a luz, ao incidir numa partícula, sofre um espalhamento que pode ser descrito de acordo com a geometria da partícula, podendo ser caracterizado como espalhamento Rayleigh ou espalhamento Mie. O primeiro pode ser considerado uma limitação do espalhamento Mie, conforme apresentado na seção 2.1.2. O espalhamento é caracterizado por dois parâmetros importantes: x (parâmetro de tamanho da partícula) e m (relação do índice de refração).

$$\begin{aligned} x &= k_{meio} a = \frac{2\pi n_{meio} a}{\lambda_0} \\ m &= \frac{n_{particula}}{n_{meio}} \end{aligned} \tag{2.1}$$

onde a é o raio da partícula, n_{meio} e $n_{particula}$ são os índices de refração do meio e do espalhador, respectivamente, e λ_0 é o comprimento de onda da luz no vácuo.

2.1 Espalhamento da luz por uma partícula

O fluxo total absorvido ou espalhado por uma partícula é convenientemente descrito por uma seção de choque de espalhamento ou absorção. Uma seção de choque denota uma área (virtual) do feixe incidente na posição da partícula, representando uma probabilidade da onda incidente ser espalhada ou absorvida pelo meio. A seguir é apresentado como determinar a seção de choque de espalhamento nas partículas.

2.1.1 Espalhamento Rayleigh

O espalhamento da luz por partículas consideradas muito menores do que o comprimento de onda de interação (x , $mx \ll 1$), como para átomos e moléculas, é conhecido como espalhamento Rayleigh [14].

Para esta situação a dependência angular da intensidade espalhada é relativamente simples. Nesta condição a luz é espalhada isotropicamente para uma polarização incidente perpendicular ao plano (y - z) de espalhamento, sendo que a intensidade espalhada possui uma dependência de $\cos^2 \theta$ (θ é o ângulo de espalhamento do plano y - z com x) para polarização no plano de espalhamento, com intensidade nula para componente espalhada ortogonalmente.

A **Figura 2** mostra o campo elétrico de uma onda plana propagando-se no vácuo na direção z , sendo este campo elétrico descrito como:

$$\mathbf{E}(z, t) = \hat{x}E_0 \sin(k_0 z - \omega t) \quad (2.2)$$

sendo $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ o vetor de onda.

Figura 2: Esquema representativo do espalhamento da luz por uma esfera dielétrica.

Esta onda incide na esfera dielétrica de raio a e índice de refração $n_{particula}$. A probabilidade que a partícula espalhe radiação num ângulo θ é proporcional a seção de choque de espalhamento diferencial $d\sigma(\theta)/d\Omega$, equação (2.3). Integrando-se $d\sigma(\theta)/d\Omega$ em todos os ângulos de espalhamento, obtém-se a seção de choque de espalhamento, σ_s , proporcional a probabilidade de espalhamento em qualquer direção.

A seção de choque diferencial é definida como a taxa de potência espalhada no ângulo sólido, $d\Omega$, entre θ e $\theta + d\theta$ em relação à potência inicial por unidade de área. É responsável pelo espalhamento do fluxo de potência $|\langle \mathbf{S}_e \rangle|$ sobre um esteroradiano em torno da direção de observação. Sendo escrita como:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{dA} = \frac{|\langle \mathbf{S}_e \rangle|}{|\langle \mathbf{S}_i \rangle|} \quad (2.3)$$

onde $dA = r^2 d\Omega$. Com $\mathbf{r}$ indicando a posição do observador.

O fluxo de potência inicial, $\mathbf{S}_i$, é dado pela magnitude do vetor de Poynting médio, sendo descrita por:

$$|\langle \mathbf{S}_i \rangle| = \frac{E_0^2}{2\mu_0 c} \quad (2.4)$$

O fluxo de potência espalhada, $\mathbf{S}_e$, é resultado da orientação da oscilação da polarização da esfera dielétrica. Como já apresentado, para que seja possível descrever o espalhamento sofrido pela partícula com a aproximação Rayleigh é necessário que o diâmetro da esfera seja menor que o comprimento da onda incidente, dessa forma o campo elétrico que penetra na partícula estabelece uma polarização estática num espaço de tempo menor que o período da onda incidente [15], ou seja, $\mathbf{P}$ é uniforme em toda esfera.

Nessas condições a esfera é considerada como um dipolo oscilante, com polarizabilidade, ou momento de dipolo total, de magnitude

$$\mathbf{P}_0 = \mathbf{P} \left(4\pi a^3 / 3 \right) \quad (2.5)$$

e a polarização da esfera dielétrica [16] pode ser descrita como:

$$\mathbf{P} = 3\varepsilon_0 \mathbf{E}_0 \frac{(n_{particula}^2 - 1)}{(n_{particula}^2 + 2)} \quad (2.6)$$

O fluxo de potência espalhada numa distância r do dipolo oscilante e num ângulo θ é [17, 18], para $\phi = 0$:

$$|\langle \mathbf{S}_e \rangle|_{\parallel} = \frac{(\mu_0 \omega^4 \mathbf{P}_0^2) \cos^2 \theta}{32\pi^2 c r^2} \quad (2.7a)$$

$$|\langle \mathbf{S}_e \rangle|_{\perp} = \frac{(\mu_0 \omega^4 \mathbf{P}_0^2)}{32\pi^2 c r^2} \quad (2.7b)$$

onde $|\langle \mathbf{S}_e \rangle|_{\parallel}$ é a componente da polarização espalhada paralela ao plano de espalhamento (x-z); e $|\langle \mathbf{S}_e \rangle|_{\perp}$ é a componente da polarização espalhada perpendicular ao plano de espalhamento.

No caso de feixe não polarizado, o fluxo de potência espalhada é dada pela média das polarizações $|\langle \mathbf{S}_e \rangle| = \frac{1}{2} [|\langle \mathbf{S}_e \rangle|_{\parallel} + |\langle \mathbf{S}_e \rangle|_{\perp}]$. Assim, pelas equações (2.6), (2.7a) e (2.7b) têm-se:

$$|\langle \mathbf{S}_e \rangle| = \frac{1}{2} a^6 \left(\frac{\mu_0 \omega^4 \varepsilon_0^2 \mathbf{E}_0^2}{2c r^2} \right) \left[\frac{(n_{particula}^2 - 1)}{(n_{particula}^2 + 2)} \right]^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.8)$$

Substituindo-se a (2.4) na (2.8), e com as relações $\omega = 2\pi\nu$; $\nu = c_0/\lambda_0$ e $c_0 = (\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0})^{-1}$:

$$|\langle \mathbf{S}_e \rangle| = \frac{1}{2} a^6 \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^4 \left[\frac{(n_{particula}^2 - 1)}{(n_{particula}^2 + 2)} \right]^2 \left(\frac{|\langle \mathbf{S}_i \rangle|}{r^2} \right) (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.9)$$

Finalmente, como a luz é espalhada isotropicamente em ϕ , multiplicando-se o fluxo de potência pela área descrita pelo ângulo sólido $d\Omega$, $dA = r^2 d\Omega$, conforme descrito pela (2.3), tem-se a taxa de potência espalhada pelo ângulo sólido 4π . Assim:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^4 \left[\frac{(n_{particula}^2 - 1)}{(n_{particula}^2 + 2)} \right]^2 a^6 (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.10)$$

Integrando-se $d\sigma(\theta)/d\Omega$ em todos os ângulos em volta da partícula, obtém-se a seção de choque de espalhamento Rayleigh para uma pequena esfera dielétrica. Logo:

$$\begin{aligned} \sigma_{RAY} &= \int_{\Omega} \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^4 \left[\frac{(n_{particula}^2 - 1)}{(n_{particula}^2 + 2)} \right]^2 a^6 (1 + \cos^2 \theta) d\Omega = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^4 \left[\frac{(n_{particula}^2 - 1)}{(n_{particula}^2 + 2)} \right]^2 a^6 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (2.11)$$

Resolvendo-se a (2.11) e utilizando $n \approx \sqrt{\epsilon}$ [18]. A seção de choque de espalhamento Rayleigh pode ser escrita como:

$$\sigma_{RAY} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2\pi n_{meio}}{\lambda_0} \right)^4 a^6 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 = \frac{128\pi^5 a^6}{3\lambda_{meio}^4} \left(\frac{\epsilon_{particula} - \epsilon_{meio}}{\epsilon_{particula} + 2\epsilon_{meio}} \right) \quad (2.12)$$

onde a é o raio da partícula, $\epsilon_{particula}$ e ϵ_{meio} são respectivamente as constantes dielétricas da partícula e do meio.

Nota-se pela (2.12) que a seção de choque de espalhamento é inversamente proporcional a (λ^4) , através dessa dependência se determina o porquê do céu ser azul durante o dia, uma vez que comprimentos de onda menores (azul) são espalhados cerca de seis vezes mais que comprimentos de onda maiores (vermelho).

2.1.2 Espalhamento Mie:

Em 1908, G. Mie obteve, com base na teoria eletromagnética, uma solução exata para a difração de uma onda plana monocromática por uma esfera homogênea de diâmetro qualquer situada num meio homogêneo [19].

De acordo com a Teoria de Mie, quando o parâmetro mx é da ordem de 1 [14], o espalhamento só pode ser descrito utilizando as equações de Maxwell com as devidas condições de contorno [20]. Nesse caso, a seção de choque de espalhamento é obtida através de um cálculo mais complicado (comparando a aproximação Rayleigh). Em virtude da simetria esférica do sistema, a onda incidente é expandida numa série de vetores harmônicos, dessa forma, através de uma derivação cujos detalhes estão expostos em [15], a seção de choque de espalhamento Mie pode ser descrita como:

$$\sigma_{MIE} = \left(\frac{2\pi}{k_{meio}^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.13)$$

onde $k_{meio} = 2\pi n_{meio} / \lambda_0$. E os coeficientes a_n e b_n dados por:

$$a_n = \frac{\mu_{meio} m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_{particula} j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{\mu_{meio} m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_{particula} h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'} \quad (2.14)$$

$$b_n = \frac{\mu_{particula} j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_{meio} j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{\mu_{particula} j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_{meio} h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'} \quad (2.15)$$

sendo os j_n dados pelas funções esféricas de Bessel de primeira ordem [18], e os h_n pelas funções esféricas de Hankel ou funções de Bessel de terceira ordem; e $\mu_{particula}$ e μ_{meio} as permeabilidades magnéticas, respectivamente, da partícula e do meio.

A **Figura 3** apresenta a eficiência de espalhamento no caso de se utilizar a aproximação Rayleigh ou a Mie. Com a curva da eficiência Rayleigh sendo obtida com simulação pelo Matcad e a curva do espalhamento Mie obtida utilizando o

programa executável da Ref. [21], ambos os casos com $\lambda_0 = 500$ nm, $m = 2$ e considerando o meio não absorvedor.

Figura 3: Relação da eficiência de espalhamento determinada para o espalhamento Rayleigh (simulação Matcad) e para o espalhamento Mie (Ref. [21]). A linha tracejada indica que o valor limite de Q para a teoria Mie é de 2.

Sendo a eficiência de espalhamento descrita por:

$$Q = \frac{\sigma_{\text{espalhamento}}}{\pi a^2} \quad (2.16)$$

ou seja, uma relação do espalhamento microscópico quando comparado a um espalhamento geométrico (seção de choque geométrica πa^2) [17].

A **Figura 3** mostra o quão intenso é a diferença de eficiência de espalhamento das duas teorias quando o parâmetro de tamanho (x) é maior que 1. Nesse caso nota-se que a teoria Mie prediz que a eficiência de espalhamento não aumenta exponencialmente com o parâmetro de tamanho (x), comportamento contrário a dependência (a^6) da seção de choque Rayleigh.

A reta tracejada da **Figura 3** (em $Q = 2$) mostra que a eficiência de espalhamento Mie se estabiliza para partículas grandes. Isto é esperado, uma vez que para $mx \gg \lambda$ a tendência é de espalhamento geométrico. A discordância da teoria Mie é a de que para estas condições a eficiência de espalhamento é sempre 2, fenômeno conhecido como “paradoxo de extinção”, o que realmente acontece é que para partículas maiores ($mx \gg \lambda$) a eficiência de espalhamento tende a 1.

2.2 Múltiplo espalhamento da Luz

Na seção anterior foi descrito como analisar o espalhamento da luz para um único evento. Para o caso da luz ser espalhada como no caso dos **N** átomos presentes numa gotícula de água, a intensidade total espalhada não pode ser descrita como a soma das intensidades espalhadas por cada partícula, uma vez que efeitos de interferência podem ocorrer [13]. Dessa forma, a intensidade total espalhada é determinada pelo quadrado absoluto do campo elétrico total:

$$I(t, \mathbf{r}) = \frac{c_0 n}{2} |\mathbf{E}_1(t, \mathbf{r}) + \mathbf{E}_2(t, \mathbf{r}) + \mathbf{E}_3(t, \mathbf{r}) + \dots + \mathbf{E}_i(t, \mathbf{r})|^2 \quad (2.17)$$

onde $\mathbf{E}_i(t, \mathbf{r})$ representa as contribuições do campo elétrico total para diferentes eventos de espalhamento. Como a (2.17) apresenta a somatória dos campos elétricos, efeitos decorrentes de interferência da luz não são descartados.

Já para o caso do espalhamento da luz por várias partículas, como no caso de uma nuvem (composta por várias partículas de água), passa-se a lidar com o efeito do múltiplo espalhamento da luz [15], no qual se assume que a luz propaga-se difusamente, sendo a intensidade de espalhamento descrita pela equação da continuidade:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \phi(\mathbf{r}, t) + N \delta(x) \delta(y) \delta(z) \delta(t) \quad (2.18)$$

onde $\phi(\mathbf{r}, t)$ é a densidade volumétrica de fluência de fótons num ponto do espaço $\mathbf{r}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ e num tempo t ; D é o coeficiente de difusão de fótons $\left(D = c_{meio} l_t / 3\right)$, correspondente a magnitude do transporte de luz macroscópico e sua relação com a velocidade da luz e o livre caminho médio (l_t) [22]; $N\delta(\mathbf{x})\delta(\mathbf{y})\delta(\mathbf{z})\delta(t)$ indica a fonte de difusividade da luz, com os termos das funções delta representando a injeção de fótons no sistema e $\mathbf{N}$ indica o número de vezes que a intensidade da luz é espalhada por um átomo.

O livre caminho médio l_t , ou livre caminho médio de transporte, é definido como a distância média que um fóton se propaga numa amostra desordenada antes de ter sua direção de propagação aleatorizada. Trata-se de um parâmetro muito relevante para descrever a propagação da luz em sistemas desordenados, como será mais discutido adiante.

Para o caso de espalhamento isotrópico da luz tem-se que l_t é igual a l_s [13], que é o livre caminho médio de espalhamento. Assim:

$$l_t = l_s = \frac{1}{\rho\sigma_s} \quad (2.19)$$

com $\sigma_s(\text{cm}^2)$ sendo a seção de choque de espalhamento e $\rho (\text{cm}^{-3})$ a densidade de partículas espalhadoras.

No caso de espalhamento anisotrópico [23], o livre caminho médio é descrito como:

$$l_t = \frac{1}{1 - \langle \cos\theta \rangle} \frac{1}{\rho\sigma_s} \quad (2.20)$$

onde $\langle \cos\theta \rangle$ representa o cosseno médio do ângulo de espalhamento para cada evento de espalhamento.

Outros dois parâmetros que devem ser mencionados são: 1) o livre caminho médio inelástico l_i definido como a distância percorrida na qual a intensidade é reduzida por um fator e^{-1} devido à absorção, assim pela lei de Beer-Lambert:

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha(\lambda)z) \quad (2.21)$$

com $I(z)/I_0$ a razão entre as intensidades transmitida e incidente, respectivamente;

$\alpha(\lambda)$ o coeficiente de absorção (cm^{-1}) e z a espessura da amostra.

Assim pela definição de livre caminho médio inelástico:

$$\alpha(\lambda)l_i = 1 \Rightarrow l_i = \frac{1}{\alpha(\lambda)} \quad (2.22)$$

E 2) o livre caminho médio de absorção l_{abs} definido como o valor quadrático médio (rms) do caminho l_i e l_t [2]:

$$l_{abs} = \sqrt{1/3 l_t l_i} \quad (2.23)$$

2.2.1 Coerência da emissão e intensidade de retroespalhamento

A intensidade de retroespalhamento é normalmente descrita em termos do coeficiente γ_t , definido como o fluxo espalhado por unidade de ângulo sólido e por unidade de área da amostra. O coeficiente γ_t , em termos da intensidade espalhada média $\langle I(\mathbf{r}) \rangle$ e intensidade incidente I_0 , pode ser descrito como:

$$\gamma_t = \frac{4\pi r^2}{A} \frac{\langle I(\mathbf{r}) \rangle}{I_0} \quad (2.24)$$

com A a área observada da amostra e $\mathbf{r}$ a distância entre observador e amostra. E a relação $4\pi r^2/A$ representa o termo de retroespalhamento.

Para determinação de $\langle I(\mathbf{r}) \rangle$ e consequente desenvolvimento da (2.24), uma possível solução é através da resolução da (2.18) pela aproximação SAMS (*self-*

avoiding multiple scattering – múltiplo espalhamento não recorrente na partícula) [24]. Nessa aproximação considera-se apenas que a luz incidente em uma partícula num meio difuso seja espalhada por esta, depois espalhada por pelo menos outra partícula antes de ser emitida pela amostra, sem que este fóton sofra espalhamento por uma mesma partícula mais de uma vez.

A **Figura 4** é uma representação de possíveis caminhos que um fóton pode percorrer no meio espalhador. Em **(a)** sem que haja repetição do caminho; **(b)** sofrendo um efeito de único espalhamento; e **(c)** no caso do fóton retornar a uma partícula (não considerado na aproximação SAMS), o que pode ser entendido como se este sofresse apenas um efeito de único espalhamento.

Figura 4: Representação dos caminhos que a luz percorre num meio espalhador que contribuem na intensidade de retroespalhamento. (a) SAMS (múltiplo espalhamento não recorrente nas partícula); (b) Único espalhamento; (c) Espalhamento recorrente.

Os detalhes dessa derivação estão descritos na Ref. [13], sendo válidos para uma onda plana incidente. Tendo como solução:

$$\gamma_t = \gamma_c + \gamma_l \quad (2.25)$$

Para γ_c damos o nome de componente do retroespalhamento coerente (balístico) e para γ_l a componente de retroespalhamento incoerente (difuso) [25].

Com a componente de retroespalhamento incoerente sendo dada por:

$$\gamma_i(\theta) = \frac{3}{2l_t^3 \psi \text{sen}[\psi(L + 2z_0)]} \frac{Z_1(1 + e^{-2uL}) + Z_2(1 - e^{-2uL}) + Z_3 e^{-L(v+u)}}{u[(u^2 - \psi^2) + v^2(v^2 - 2\psi^2 - 2u^2)]} \quad (2.26)$$

onde Z_1 , Z_2 e Z_3 são descritos como:

$$Z_1 = u(u^2 - v^2 - \psi^2) \cos[\psi(L + 2z_0)] + u(v^2 - u^2 - \psi^2) \cos(\psi L) + 2uv\psi \text{sen}[\psi(L + 2z_0)] + uv\psi \frac{v^2 - \psi^2 - 3u^2}{u^2 - \psi^2} \sin(\psi L) \quad (2.27)$$

$$Z_2 = v(v^2 - u^2 - \psi^2) \cos[\psi(L + 2z_0)] + 2u^2 \psi \text{sen}(\psi L) - \psi(u^2 + v^2 - \psi^2) \text{sen}[\psi(L + 2z_0)] + u^2 v \frac{u^2 - v^2 + 3\psi^2}{u^2 - \psi^2} \cos(\psi L) \quad (2.28)$$

$$Z_3 = 2u(u^2 - v^2 + \psi^2) + 2u(v^2 - u^2 + \psi^2) \cos(2z_0 \psi) - 4uv\psi \text{sen}(2z_0 \psi) \quad (2.29)$$

E a componente que descreve o retroespalhamento coerente:

$$\begin{aligned} \gamma_c(\theta) = & \frac{3e^{-uL}}{2l_t^3 \psi \text{senh}[\psi(L + 2z_0)]} \frac{1}{(\psi^2 + \eta^2 + u^2)^2 - (2\psi\eta)^2} \times \\ & \times \left\{ -2(\psi^2 + \eta^2 + u^2) \cosh(2L\psi z_0) \cosh(L\eta) \right. \\ & - 4\psi\eta \text{senh}(2\psi z_0) \text{sen}(L\eta) \\ & + 2\frac{\psi}{u} (-\psi^2 + \eta^2 - u^2) \text{senh}[\psi(L + 2z_0)] \text{senh}(uL) \\ & - 2(\psi^2 - \eta^2 - u^2) \cos(L\eta) + 4\psi u \text{senh}(\psi L) \text{sen}(uL) \\ & - 2(-\psi^2 + \eta^2 + u^2) \cosh(\psi L) \cosh(uL) \\ & \left. + 2(\psi^2 + \eta^2 + u^2) \cosh[\psi(L + 2z_0)] \cosh(uL) \right\} \quad (2.30) \end{aligned}$$

sendo os valores η , u , v e ψ os parâmetros que determinam a dependência angular da intensidade de retroespalhamento, dados por:

$$\eta = k(1 - \mu_s) \quad (2.31)$$

$$u = 1/2 \kappa_e (1 + \mu_s^{-1}) \quad (2.32)$$

$$v = 1/2 \kappa_e (1 - \mu_s^{-1}) \quad (2.33)$$

$$\psi = \sqrt{l_{abs}^{-2} + (k \sin \theta)^2} \quad (2.34)$$

onde $\mu_s = \cos \theta$, com θ sendo o ângulo entre o vetor $\mathbf{r}$ e $\hat{\mathbf{z}}$ (**Figura 2**, mas nesse caso para múltiplo espalhamento); L é a espessura da amostra; $\kappa_e = l_s^{-1} + l_i^{-1}$ representa o coeficiente de extinção; e $z_0 = 0,7104 l_t$, sendo esta relação descrita pela referência [26] como a distância para a qual a intensidade de espalhamento difuso é nula.

No limite $L \rightarrow \infty$ a expressão (2.30) pode ser reduzida para:

$$\gamma_c(\theta) = \frac{3}{2l_t^3 \psi u} \frac{\psi + u(1 - e^{-2\psi z_0})}{(u + \psi)^2 + \eta^2} \quad (2.35)$$

Antes de explicar os significados de γ_c e γ_l é recomendável discorrer sobre o retroespalhamento num meio difuso.

As **Figuras 5 e 6** apresentam um esquema do que acontece com o comportamento do feixe luminoso ao incidir num meio difuso. Na **Figura 5** uma comparação é apresentada, entre o retroespalhamento de uma onda plana incidente num meio difuso **(a)**, e o experimento de fenda dupla de Young **(b)**. Em **(a)** está esquematizado um dos possíveis caminhos que o fóton irá se propagar, análogo ao percurso apresentado pela **Figura 4 (a)**.

A teoria do espalhamento prediz que, para um dado percurso, como o dos vetores azuis (linha contínua) na **Figura 5 (a)**, existirá um feixe que percorrerá o mesmo percurso (vetores verdes – linha tracejada), entretanto com sentido de propagação contrário ao anterior [25]. Como estas componentes estavam em fase ao incidirem no meio, elas funcionarão como fontes coerentes após percorrerem a mesma distância. Logo, análogo ao experimento de dupla fenda de Young [27].

Cada um destes focos de saída funcionará como uma fonte coerente. Apenas fora do meio a diferença de caminho óptico (Δ) surge em detrimento à distância (d) entre as duas saídas. Logo, $\Delta = d \sin \theta$, sendo θ o ângulo entre o feixe incidente e o emitido. No *far field* (campo distante) pode-se determinar que o padrão de interferência será descrito por $I(d, \theta) = 1 + \cos\left(\frac{2\pi\Delta}{\lambda}\right)$ [27]. A **Figura 5 (a)** apresenta um destes padrões de interferência.

Figura 5: Esboço do fenômeno de retroespalhamento no qual uma onda plana incide no meio difuso (a) e (b) comparação com o experimento de dupla fenda de Young (sem considerar o efeito da difração).

Como se trata de um meio difuso, várias contribuições irão surgir dependendo do percurso (maior ou menor d) alterando o padrão de interferência observado, quanto maior d , maior será a frequência de variação do padrão de interferência.

A **Figura 6** apresenta alguns dos padrões formados, sendo estes somados e ponderados de acordo com a probabilidade de percorrermos uma distância d na amostra (análise realizada pela aproximação SAMS). O resultado é um *background* (luz de fundo) difuso para todos os ângulos (γ_l), exceto para a componente $1/kl_t$ (γ_c) ao redor de $\theta = 0$ [13,25,29] onde a interferência é sempre construtiva. O resultado é similar à distribuição de intensidade apresentada à direita na **Figura 6** retirada de [30].

Figura 6: Os padrões de interferência são somados e ponderados, tendo como resultado a distribuição de intensidade apresentada à direita [30].

γ_l (2.26) descreve a intensidade de retroespalhamento incoerente advinda de difusão. Possui dependência angular menor, comparada a γ_c (2.30), tendo uma intensidade de retroespalhamento praticamente constante para todos os ângulos sólidos.

A intensidade descrita por γ_c é advinda da interferência entre ondas recíprocas, por este motivo a intensidade de retroespalhamento γ_c poderá ser até duas vezes maior que a intensidade de γ_l [13,24,25]. Efeito denominado de retroespalhamento coerente ou localização fraca da luz [24,25,28,29], sendo um fenômeno ondulatório típico de meios difusos, dessa forma possuindo forte dependência angular.

A **Figura 7** apresenta uma simulação feita no Matcad do perfil de retroespalhamento para $l_t = 5 \mu m$ e $\lambda = 700 nm$, utilizando as equações (2.26) e (2.30).

Figura 7: Perfil do cone de retroespalhamento, obtido através da simulação de (2.26) e (2.30), com $l_t = 5 \mu m$ e $\lambda = 700 nm$.

2.2.2 Arranjo para determinação do cone de retroespalhamento

A largura a meia altura (W) do cone de retroespalhamento coerente é dada por [13,28,29]:

$$W = \frac{0,7 \lambda}{2\pi l_t} \quad (2.36)$$

Esta relação indica que a largura do cone de retroespalhamento e o vetor de onda são inversamente proporcionais ao livre caminho médio l_t , permitindo

quantificar a concentração de centros espalhadores da amostra, conforme a equação (2.19) ou a (2.20).

Para determinação do sinal de retroespalhamento utiliza-se um arranjo similar ao da **Figura 8** [13,29-33], conhecida como técnica CBS (*coherent backscattering* – retroespalhamento coerente), demonstrado ter aplicabilidade em nanopós comprimidos (pastilhas) por Bahoura *et al.* [30].

Figura 8: Esquema experimental usado na verificação da localização fraca de fótons.

Neste arranjo o sistema de lentes é utilizado para colimação e expansão do feixe de bombeio, sendo este procedimento realizado como artifício na diminuição da dependência da divergência do feixe incidente com o sinal retroespalhado pela amostra. Além disso, o feixe incidente passa por um polarizador linear para eliminação da componente de um único evento de retroespalhamento (**Figura 4 (b)**). De acordo com Etemad *et al.* [33], o sinal obtido por este evento de único espalhamento leva a uma variação “parasita” do sinal detectado, já com uso do polarizador a intensidade deste sinal cai por um fator 10^3 .

O segundo polarizador é utilizado em virtude do feixe ser depolarizado [29,32] ao atingir a amostra, tendo uma maior confiabilidade no resultado ao se utilizar o segundo polarizador com o mesmo eixo de polarização do primeiro [29].

A superfície da amostra é inclinada em relação ao eixo óptico para evitar a refletância especular (reflexão da luz por uma superfície análoga a reflexão de um espelho), causada pela diferença entre o índice de refração (constante dielétrica) da amostra e do meio (ar) [33].

Faz-se necessário o uso do motor para rotacionar a amostra facilitando na média dos padrões de speckle (efeito associado com a reflexão de luz coerente numa superfície rugosa). Através da média destas flutuações obtém-se um resultado similar aos das **Figuras 6 e 7**.

Em meios espalhadores não-estáticos desordenados como, por exemplo: chuva, neblina, células vermelhas no sangue e suspensões de microesferas em líquidos ou outras partículas em movimento Browniano em um meio [11], não se faz necessária a realização destas médias, pois o próprio movimento Browniano das partículas exerce a função de realizar a média destas flutuações, como mostrado por [33].

3. Princípio de funcionamento do laser

Lasers são dispositivos que fazem uso de processos que amplificam o sinal luminoso. Um laser comum consiste de um meio ativo (onde a emissão ocorre) e um conjunto de espelhos para retroalimentação da luz ao meio ativo para que haja uma contínua amplificação do feixe, conforme é apresentado na **Figura 9**.

Figura 9: Esquema simplificado de um típico ressonador laser.

O feixe de um laser possui propriedades únicas, como frequência de emissão mais estreita quando comparado com outras fontes como lâmpadas ou velas, a intensidade também é muito maior. Possuem alto grau de colimação e podem-se obter pulsos de curta duração temporal. Os lasers apresentam aplicações em setores médicos, em sistemas de comunicação, metrologia óptica, entre outros.

No caso de um laser randômico, a cavidade é substituída pela adição de elementos espalhadores, que com o meio de ganho leva a geração de emissão estimulada, ou seja, retiram-se os espelhos, e passa-se a ter apenas a fonte de excitação e o meio ativo para obtenção laser. Esse efeito foi descrito teoricamente por Letokhov [34], em 1967. Entretanto, a emissão de laser randômico só foi observada em 1993, por Gouedard *et al.* [35] utilizando um pó de cloreto de neodímio hidratado ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), através da observação de estreitamento espectral e emissão de pulsos com curta duração temporal.

Nesses experimentos, observou-se que o múltiplo espalhamento da luz não funciona como um mecanismo de retroalimentação. O que ocorre nesses meios, de

fato, é que a luz permanece no material tempo suficiente para que a amplificação seja eficiente. Logo, ao invés do sinal ser refletido de um espelho para outro, ele é espalhado centenas de vezes antes de sair do meio [3]. Como o espalhamento da luz é um efeito totalmente aleatório, o termo laser randômico é utilizado para descrever esta emissão.

Para uma cavidade de Frabry-Pérot, **Figura 9**, composta por dois espelhos plano-paralelos, a fonte de bombeio levará a uma inversão de população do meio ativo, o que gera um acúmulo de energia no nível laser superior [36]. Dessa forma, o processo de emissão estimulada é desencadeado por alguma emissão espontânea ao longo do eixo óptico, começando a oscilar no caso da retroalimentação ser suficiente para compensar as perdas internas do sistema. Logo, uma diminuição na refletividade dos espelhos diminuirá a eficiência da retroalimentação.

A condição limiar laser, num oscilador composto por dois espelhos, é de que as perdas por duplo passo sejam iguais ao ganho gerado em cada dupla passagem, onde, assumindo que a intensidade é aumentada por um fator de $\exp(k_g l)$ por passagem, tem-se:

$$R_1 R_2 \exp[(k_g - \alpha_p) 2l] = 1 \quad (3.1)$$

com R_1 e R_2 sendo as refletividades dos espelhos, k_g o coeficiente de ganho por unidade de comprimento, l o tamanho do meio ativo em relação ao eixo óptico e α_p um parâmetro que representa todas as perdas dissipativas, ou seja, perdas por espalhamento devido a presença de rugosidade nas faces do meio ativo e impurezas contidas nele, o que leva a perdas por dispersão angular [37].

A equação (3.1) pode ser escrita como:

$$k_g 2l = \alpha_p 2l - \ln(R_1 R_2) \quad (3.2)$$

Mostrando que a condição para o limiar laser é a de que o ganho (k_g) se equipare as perdas (α_p , R_1 e R_2). Por esta análise nota-se que, em lasers convencionais, a presença de impurezas leva ao aumento das perdas no ressonador,

o que conseqüentemente gera um aumento do limiar laser, diminuindo a eficiência do sistema. É essencial que o meio ativo e a cavidade sejam bastante homogêneos e não-dispersivos, para evitar que a coerência e a potência da emissão sejam perdidas. Uma única presença de não-homogeneidade pode causar flutuações de intensidade e pode ser a fonte principal de ruído no sinal de saída [36,37]. Levando em conta esses aspectos, deduz-se que a ação laser não poderia ser conciliada com a introdução proposital de centros espalhadores dentro da cavidade laser.

Dessa forma, uma questão pode surgir: como a ação laser pode ocorrer num material desordenado, um meio difuso, visto que não há uma cavidade e a presença de espalhadores aumenta as perdas dissipativas? Uma alternativa de análise dessa possibilidade é a de que o ganho é uma grandeza que depende de quanto tempo a luz permanece no meio ativo. Logo, no caso de um meio ativo com forma de uma esfera de raio a , o ganho será proporcional ao seu volume ($4\pi a^3/3$) e as perdas serão proporcionais a sua área de superfície ($4\pi a^2$). Isso representa que, através de um aumento do tempo em que a luz permanece neste volume, é possível encontrar uma situação onde o ganho se torne maior que as perdas, alcançando o limiar laser.

3.1 Difusão da luz com ganho

A condição essencial para que se haja amplificação em qualquer ressonador laser é que existam mais íons num estado de energia superior (inversão de população) [36,37]. Isto é obtido através da excitação dos íons de um nível energético inferior para um nível superior com uma energia de bombeamento de $h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν a frequência.

A **Figura 10** apresenta um sistema de emissão laser para quatro níveis energéticos, como é o caso de corantes orgânicos (como a Rodamina 6G) [11,15] ou em muitos cristais dopados com terras-raras [36-40].

Figura 10: Diagrama simplificado de um laser de quatro níveis, apresentando algumas das transições não-ressonantes presentes neste sistema.

Nesses sistemas os íons passam a um estado excitado (2), decaindo rapidamente a um estado metaestável (1). A emissão estimulada ocorre da transição desse nível metaestável para um estado nível laser inferior (0') um pouco acima do nível fundamental (0). A transição entre o estado (0') para o fundamental (0) é quase instantânea, consequentemente os níveis (2) e (0') não são significativamente populados. As transições representadas pelas setas tracejadas indicam emissões espontâneas (decorrentes do tempo de vida do nível energético) ou não-radiativas (responsáveis pelo aquecimento do meio ativo). Sendo as equações de taxa destes sistemas apresentadas na referência [37].

Quando a luz penetra em um meio altamente dispersivo, por enquanto sem ganho no meio, o feixe de bombeio é atenuado devido à dispersão e uma luminosidade difusa emana do meio. No nível microscópico, entretanto, a situação é complexa. Há diferentes regimes de espalhamento que dependem da concentração do meio dispersivo. Um deles é quando a concentração dos espalhadores é baixa, a tal ponto que a probabilidade é de um espalhamento por passagem, nesse caso o

espalhamento pode ser tratado como apenas uma perturbação. Outro quando a concentração dos espalhadores é alta, de tal modo que a luz é diversas vezes espalhada, ou seja, a amplitude do campo no centro espalhador é modificada fortemente pela presença de outros espalhadores. É neste domínio de múltiplos espalhamentos que a maioria das experiências de lasers randômicos se situa.

Abaixo segue uma representação de um meio dispersivo, onde l_s (distância percorrida pelo feixe até a intensidade ser fortemente modificada) é menor que a largura da amostra, logo o meio é caracterizado pela presença de múltiplos espalhamentos. No caso de l_s ser maior que a largura da amostra, a interação com os meios espalhadores é pequena e o meio é considerado essencialmente transparente [14].

Figura 11: Representação da diminuição da intensidade do feixe ao penetrar numa amostra com meios espalhadores. l_s representa a distância percorrida até a intensidade do feixe ser diminuída a I_0/e (~37%) devido a múltiplos espalhamentos.

Como lasers randômicos são decorrentes de meios com múltiplo espalhamento da luz, o desenvolvimento das equações de taxa inicia-se a partir da equação de difusão (2.18) ou equação da continuidade. Considerando o efeito da absorção, a (2.18) pode ser reescrita adicionando-se o termo referente à inelasticidade:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \phi(\mathbf{r}, t) - \alpha v \phi(\mathbf{r}, t) + S \quad (3.3)$$

com $\alpha v \phi(\mathbf{r}, t)$ referente às perdas devido absorção, onde α é o coeficiente de absorção (cm^{-1}), v a velocidade da luz no meio e S a fonte de difusividade da luz.

Analogamente, no caso de absorção negativa, a equação (2.18) fica:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \phi(\mathbf{r}, t) + k_g v \phi(\mathbf{r}, t) + S \quad (3.4)$$

com $k_g v \phi(\mathbf{r}, t)$ referente ao ganho por amplificação, onde k_g coeficiente de ganho. (cm^{-1}).

O efeito da saturação, vital na descrição de laser, pode ser facilmente incorporado nas equações de difusão (3.3) e (3.4) considerando o termo representado pela inversão de população. Dessa forma a amplificação passa a ser representada por $\sigma_{em} v N_1(\mathbf{r}, t) W_L(\mathbf{r}, t)$; e a absorção: $\sigma_{abs} v [N_t - N_1(\mathbf{r}, t)] W_B(\mathbf{r}, t)$.

Para o caso de um sistema de quatro níveis, como descrito por Balachandran *et al.* [41], as equações (3.3) e (3.4) podem ser reescritas na forma:

$$\frac{\partial W_B(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 W_B(\mathbf{r}, t) - \sigma_{abs} v [N_t - N_1(\mathbf{r}, t)] W_B(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{l_t} I_B(\mathbf{r}, t) \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial W_L(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 W_L(\mathbf{r}, t) + \sigma_{em} v N_1(\mathbf{r}, t) W_L(\mathbf{r}, t) + \frac{\beta}{\tau} N_1(\mathbf{r}, t) \quad (3.6)$$

com $W_B(\mathbf{r}, t)$ referente à densidade energética volumétrica de bombeio e $W_L(\mathbf{r}, t)$ indicando a densidade energética volumétrica de emissão laser. E, consequentemente, a taxa de população do nível laser superior é descrita por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_1(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = & \sigma_{abs} v [N_t - N_1(\mathbf{r}, t)] W_B(\mathbf{r}, t) - \sigma_{em} v N_1(\mathbf{r}, t) W_L(\mathbf{r}, t) - \\ & - \frac{\beta}{\tau} N_1(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (3.7)$$

onde σ_{abs} e σ_{em} representam, respectivamente, as seções de choque de absorção e emissão; τ é o tempo de vida intrínseco do estado excitado (1) para o (0'); N_t é a concentração total de íons e N_1 a concentração de íons no nível laser superior (1); e $I_B(\mathbf{r}, t)$ representa a intensidade do feixe de bombeio.

A relação dada pela expressão $l_t^{-1}I_B(\mathbf{r}, t)$ representa que o bombeio diverge do feixe incidente, decaindo exponencialmente com a espessura devido a efeitos de espalhamento e absorção. Dessa forma, apenas a região próxima à face de bombeio será excitada.

A origem para emissão estimulada está descrita na equação (3.6) pelo termo $\beta N_1 \tau^{-1}$, sendo β o fator de emissão espontânea.

β corresponde à fração de radiação espontânea que contribui no processo laser. Em lasers sólidos convencionais, uma estimativa de β envolve parâmetros geométricos como o ângulo sólido de aceitação dos modos laser (direcionalidade do ressonador) e a frequência de emissão [42]. No caso de lasers randômicos, devido à ausência de uma única direção de emissão no mecanismo de retroalimentação advinda do múltiplo espalhamento da luz, o fator da direcionalidade não influencia em β . Logo, o único critério para uma estimativa de β corresponde à dependência espectral do ganho.

3.2 Características dos lasers randômicos

Num laser convencional, a frequência da luz está em um ou mais modos da cavidade, perto do máximo do espectro de ganho do meio de amplificação. Assim, a ação do laser numa determinada frequência ocorre devido à retroinjeção da luz pelos espelhos com *coating* (filme) adequado. Olhando para um sistema amplificador com centros espalhadores no regime de transporte de energia, a luz submete-se a uma trajetória aleatória, que pode ser mais longa do que a espessura do meio homogêneo, até escapar desse material. Nesta trajetória, a luz é continuamente amplificada por emissão estimulada até que o ganho se torne maior que as perdas por saturação de ganho no meio ativo.

Numa experiência típica com um laser randômico, um cristal laser perfeito (com íon ativo podendo ser Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} ou Ti^{3+}) é triturado em pó [1,2,5,43,44]. Outra opção é suspender micropartículas espalhadoras, tais como rutila ou microesferas de poliestireno, num corante com elevado ganho como no caso da rodamina [6,7,45], ou ainda inserir os espalhadores em filmes poliméricos [46]. Em seguida este material (pó, corante ou filme polimérico) é bombeado na faixa de absorção com pulsos de um laser potente e são realizadas medidas da emissão da amostra em direções diferentes.

O espectro de emissão se estreita porque os fótons no centro da curva de ganho experimentam maior ganho em sua longa trajetória [11]. Pelo mesmo motivo, espera-se que a inversão se esgote rapidamente devido às altíssimas intensidades que ocorrem durante a ação laser, gerando um pulso de duração temporal muito curto. Se neste momento o feixe de bombeamento ainda estiver operando, o resultado é um novo pulso gerando, assim, um trem de pulsos ou as chamadas relaxações da oscilação [36,48]. Visualmente, o resultado é um flash de luz que ocorre em todas as direções. Na **Figura 12 (a)** pode ser observado o estreitamento espectral, o aumento da intensidade de emissão por várias ordens de grandeza e a bicromaticidade para potências ainda maiores [49]. Na **Figura 12 (b)** observa-se a geração de um trem de pulsos no qual cada um é menor do que o pulso de bombeamento [48].

Além destas duas características supracitadas (espectrais e temporais) ainda pode-se classificar a emissão do laser randômico em coerente ou incoerente. Uma emissão difusa, ou incoerente [2,13], com localização fraca da luz é caracterizada para $kl_t > 1$, com k o vetor de onda e l_t o livre caminho médio.

Para o caso de $kl_t \leq 1$ [28] (conhecido como critério de Ioffe-Regel) a emissão é considerada coerente, com localização forte da luz. Nesta situação, efeitos de interferência destrutiva entre as ondas espalhadas impedem a propagação de ondas num comprimento maior que o comprimento de localização, neste caso o coeficiente de difusão vai a zero ($D \rightarrow 0$). Este fenômeno é conhecido como localização Anderson.

Figura 12: a) Espectro de emissão e correspondente distribuição espacial da intensidade de emissão de microaglomerados de ZnO para diferentes intensidades de bombeamento: I) 0,26 nJ; II) 0,35 nJ e III) 0,50 nJ [49]; b) Perfil temporal da emissão estimulada de um pó de neodímio (granulação média de 3,6 μm) em função da potência de bombeamento [48] : 1x limiar (1); 1,6x (2); 1,9x (3) e 3,9x (4). O pulso de bombeamento é demonstrado no lado inferior ($\lambda = 532\text{nm}$).

A **Figura 13 (a)** descreve o efeito da localização Anderson. Nessa figura o átomo é considerado o emissor, representado por **A** (estrela). Desse emissor dois caminhos aleatórios são descritos pelas setas azuis (externas) e vermelhas (internas), dois sentidos de propagação (descrito na seção 2.2.1), pois a teoria do espalhamento prediz que para um dado percurso, existirá outro fóton que percorrerá o mesmo percurso, mas com sentido de propagação contrário, sofrendo a mesma diferença de fase, logo interferindo construtivamente em **A**. Entretanto, ao contrário da imagem apresentada na **Figura 4 (c)**, a propagação será restrita ao comprimento de localização (sem difusão de fótons).

Diminuindo-se o livre caminho médio, a probabilidade destes caminhos fechados aumenta [14]; e em meios fortemente espalhadores passa-se do estado de emissão incoerente, padrão de speckle, com distribuição de intensidade descrita pela seção 2.2.1., para um estado de localização.

A localização Anderson mostra a possibilidade da geração de microcavidades em anel em lasers randômicos [14,28], provendo uma retroalimentação ressonante, ou seja, a luz sofre uma mudança de fase de $2n\pi$, sendo n um inteiro por *round trip* (duplo passo). Neste estado de localização é que se encontra a possibilidade de geração de lasers randômicos coerentes, com uma intensidade de emissão destas microcavidades mais centrada do que no caso do padrão de speckle, como pode ser observado pela **Figura 13 (b)** [10].

Figura 13: (a) Esquema representativo da localização Anderson. (b) Padrão de flutuação da intensidade denominado *speckle*. (c) Intensidade esperada com localização forte da luz [10].

Esta propriedade de amplificação, devido a uma sinergia entre a amplificação coerente e confinamento da onda pela localização de Anderson, foi prevista teoricamente por Pradhan e Kumar [14] em 1994. Naturalmente, devido à natureza aleatória do meio, existe uma distribuição de muitas destas cavidades com diferentes fatores Q (fator de qualidade do ressonador [36], ou seja, fator Q elevado induz a

uma cavidade com melhor eficiência, menores perdas etc.). Quando a intensidade do laser de bombeio é aumentada, a condição de limiar do laser é satisfeita primeiramente nas cavidades com os fatores Q mais elevados. A oscilação do laser ocorre nas frequências determinadas pelas ressonâncias da cavidade. Assim, a emissão do laser consiste em finas linhas discretas.

Em intensidades mais elevadas de bombeamento, as oscilações começam mesmo nas cavidades com perdas maiores, fator Q menor, e mais linhas são adicionadas ao espectro de emissão. Devido à natureza destas cavidades aleatórias, os resultados espectrais são totalmente diferentes em amostras diferentes, e a emissão que acontece em todas as direções, apresenta um espectro emissor distinto em direções distintas. Nas experiências de Cao *et al.* [25] com pós de semicondutor (ZnO, GaN) todos estes efeitos acima foram observados. As linhas de emissão tiveram largura espectral extremamente fina (0,2 nm) e o espectro de emissão em uma destas direções esta apresentado pela **Figura 14**.

Figura 14: Espectro de emissão de uma pastilha de ZnO, destaque para os picos de emissão que surgem, considerados pelo autor como decorrentes de localização Anderson [25].

Entretanto, por mais que este fenômeno de múltiplas linhas de emissão possa estar ligado a efeitos de localização, vários experimentos com valores de kl_t variando de 10 até 10^4 foram realizados [14,51-53] para esta mesma amostra e ainda

assim estas emissões distintas estão presentes. O que é indício de que não há localização Anderson.

Acredita-se que o surgimento destes picos, pode ser decorrente do índice de refração variar aleatoriamente nestes meios [54], o que causaria o surgimento de estruturas que atuam como guias de onda, desta forma gerando modos ressonantes.

4. Processos de conversão ascendente

Conversão ascendente refere-se aos processos de transferência de energia que produzem populações em estados excitados, cujas energias são maiores que a energia do fóton absorvido, ou seja, a emissão desse estado excitado apresenta frequência maior que a do fóton de bombeamento.

Os dois processos apresentados aqui são ESA (*excited-state absorption* - absorção de estado excitado) e ETU (*energy-transfer upconversion* - conversão ascendente por transferência de energia).

ESA é o processo de conversão ascendente onde um íon passa a um estado energético maior através da absorção sequencial de dois ou mais fótons sob a incidência da luz.

ETU é o processo de conversão ascendente por transferência de energia com envolvimento de dois íons distintos, sendo que cada íon absorve separadamente um fóton de bombeamento que popula seu estado metaestável intermediário e, posteriormente, por intermédio de processos de transferência de energia, um destes íons é promovido a um nível emissor superior, enquanto o outro decai para um estado menos energético.

No caso da ETU que trata da interação entre vários íons da amostra, nota-se, experimentalmente, que o comportamento da emissão é alterado [43,55], mudando o perfil do tempo de decaimento da luminescência.

A intensidade de luminescência do doador na ausência do aceitador, ou seja, quando não há ETU, é descrita por:

$$I(t) = I_0 e^{(-t/\tau_D)} \quad (4.1)$$

onde τ_D é o tempo de vida do nível doador na ausência do aceitador.

Inokuti e Hirayama [56] estenderam os estudos do comportamento da luminescência do doador na presença do aceitador, sendo a equação descrita por:

$$I(t) = I_0 e^{(-t/\tau_I)} e^{(-\gamma\sqrt{t})} \quad (4.2)$$

onde τ_I é o tempo de vida intrínseco do nível e γ é o parâmetro de transferência de energia com unidade $s^{-1/2}$. Esse modelo é válido apenas nos casos em que não há transferência de energia entre os íons doadores [57].

Figura 15: Diagrama de níveis do Nd^{3+} , sendo as emissões no infravermelho e emissões por conversão ascendente apresentadas como linhas sólidas e caminhos da conversão ascendente indicadas nas linhas tracejadas [58].

Para o caso do neodímio, os processos de transferência de energia já foram amplamente estudados [58]. A **Figura 15** apresenta o diagrama de níveis do Nd^{3+} numa amostra de BaCl_2 .

5. Materiais e métodos

5.1 Características do cristal e preparação das amostras

Nos experimentos foi estudada a emissão de um nanopó proveniente de um cristal de $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$, com índice de refração de 1,957 (n_o - componente ordinária) e 2,1652 (n_e - componente extraordinária). Para as primeiras análises, uma amostra volumétrica do cristal com $\Phi 19 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ de espessura foi retirada do tarugo crescido pela Dr^a Sonia Baldochi do CLA. A concentração da amostra obtida foi determinada pela técnica de EDX (Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva), indicando uma concentração de 1,33 mol% do Nd.

Foram também realizadas experiências quanto à absorção (utilizando o espectrômetro de modelo *Cary 17D*, marca *Varian*) e emissão (utilizando um fluorímetro) para determinar, respectivamente, as bandas ideais para bombeio e detecção ao utilizar o pó deste material. Abaixo (**Figura 16**) estão dispostos os gráficos obtidos, com destaque em algumas das linhas para o bombeio e emissão da amostra.

Para a determinação das bandas de emissão foi utilizado um diodo laser, operando continuamente em 805 nm.

Figura 16: Características espectrais do cristal de $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$. (a) Espectro de absorção da amostra; (b) Espectro de emissão da amostra para bombeio em 805 nm.

Além disso, também foi realizada a determinação do tempo de vida para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ou seja, o tempo estimado para que um elétron excitado decaia para um nível menos energético espontaneamente nesta transição. Para esta análise, montou-se o arranjo apresentado na **Figura 17(a)**, similar ao arranjo apresentado por Vila *et al.* [59]. A fatia do cristal foi bombeada utilizando um laser pulsado de Nd:YAG, *Brilhant B*, com gerador de segundo harmônico (GSH) e um oscilador óptico paramétrico (OPO) sintonizado em 808 nm, com energia de bombeio variando entre 4,36 e 15,21 mJ, frequência de 10 Hz e largura de pulso de 4 ns.

O feixe foi focalizado na amostra com uma lente convergente com distância focal de 10 cm e a emissão coletada perpendicularmente por uma lente de 12,5 cm, para ser injetada no monocromador (*Kratos*®).

Com um osciloscópio (*Tektronix*, resolução 200 MHz, 10 MS/s) e um tubo fotomultiplicador (fotomultiplicadora S1) com resolução de 20 ns para o infravermelho, foi monitorado o tempo de vida (τ) da transição. A **Figura 17(b)** apresenta o resultado com esta análise.

Figura 17: Determinação do tempo de vida do decaimento ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ para uma fatia de Nd:YVO_4 com 3 mm de espessura. (a) Esquema do arranjo utilizado para o experimento. (b) Determinação do tempo de vida da amostra através dos dados obtidos com o experimento.

Com esta análise, determinou-se o tempo de decaimento do nível como 70,79 μs , através do cálculo do tempo de vida integrado das curvas obtidas e com o ajuste de uma função polinomial de terceira ordem (linha vermelha), **Figura 17(b)**. Este valor é próximo ao esperado na teoria para um cristal de Nd:YVO₄ com concentração de 1,33 mol%, como indicado por [60],

$$\tau = 100 \left[1 - \left(N_d / N_c \right) \right]^2 \quad (5.1)$$

onde N_c é 2,56 mol%. Nesta equação tem-se que o tempo de decaimento intrínscio do nível é de 73,01 μs .

Como já mencionado, lasers randômicos necessitam de um meio de ganho e de um meio espalhador [3]. No caso de nanopós, o próprio meio de ganho funciona como espalhador da luz. Para o meio ativo, cominuímos manualmente esta fatia com $\Phi 19 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ de espessura num almofariz de ágata (Dureza Mohs:7), durante 12h e 35 min. Entretanto, este procedimento possui a desvantagem de produzir partículas com formas e tamanhos irregulares, como indicado pelas imagens mostradas na **Figuras 18 (a) e 19**.

Para delimitação do tamanho das partículas usadas nos experimentos, foram utilizadas peneiras da *Bronzinox* com 48 mesh (300 μm) e 635 mesh (20 μm). A morfologia do pó (*Green structure*) foi determinada com um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), **Figura 18 (a)**. Por meio de análise pela técnica de difração à laser (CILAS-825 nm, modelo 1064) realizou-se um levantamento do tamanho das partículas, cujo resultado é apresentado pela **Figura 18 (b)**, obtendo-se um diâmetro médio das nanopartículas de 390 nm.

Com exceção de alguns trabalhos que fazem uso de espelhos [44,61,62], prisma [63] ou guias de onda [7] para diminuição do limiar laser, em lasers randômicos, normalmente, não se utilizam espelhos. Sendo assim, o tamanho das partículas é de grande importância na eficiência destes lasers. Noginov *et al.* [23] apresentaram que para $a \cong \lambda$ (a é o tamanho médio das partículas), o espalhamento

Mie tem máxima eficiência no meio difuso (seção 2.1.2), o que contribui para uma diminuição do limiar laser.

Para $a \cong \lambda/10$ a tendência é de um espalhamento Rayleigh, que tem baixa eficiência como apresentado na **Figura 3**. Esta baixa eficiência de espalhamento diminui a eficácia do sistema, aumentando o limiar e praticamente eliminando a possibilidade de emissão laser.

Na literatura, o que se percebe é um profundo interesse em se trabalhar com pós com tamanho médio de partículas de 50 nm [49], 100 nm [1,6,7,15], 350 nm [44] entre 1 e 10 μm [13,43,48] até 100 μm [23]. Sendo que, atualmente, procura-se utilizar partículas com tamanho médio entre 100 nm – 1 μm , em virtude das características espectrais, temporais e de localização de luz, como apresentado nas referências [10,25,28].

Figura 18: (a) MEV da amostra de nanopó de Nd:YVO₄. (b) Histograma da distribuição de partícula pelo diâmetro médio desta amostra, dimensões de 0,1–10 μm .

Em seguida, aproximadamente 33 mg do pó obtido foi comprimido (pressão não controlada) com um pastilhador, de forma a se obter uma amostra compactada com faces planas e dimensão de $\Phi 5 \text{ mm} \times 0,4 \text{ mm}$. A **Figura 19 (a)** apresenta o perfil da pastilha 1, utilizada nos experimentos, no centro (**Figura 19**) e a na extremidade

Figura 19(b) desta. A **Figura 19(c)** mostra o perfil da extremidade da pastilha 2. Comparando-se as imagens, é possível observar que foi aplicada uma maior pressão na pastilha 2 do que na pastilha 1. As amostras obtidas eram frágeis, logo se quebravam facilmente.

Figura 19: MEV de alguns pontos da pastilha com destaque para o centro (a) e extremidade (b) da pastilha 1 e da extremidade (c) da pastilha 2.

5.2 Arranjo Experimental

Em experimentos com lasers randômicos é comumente observada a componente da luz retroespalhada pela amostra [2,5], como identificação se esta emissão esta sofrendo amplificação.

Foi utilizado como bombeio um laser de diodo da *Coherent*, com operação quase contínua em 809 nm, com potência máxima de operação de 105 W, repetição de pulso em 3 Hz e largura de pulso de 100 μs; foi escolhida esta fonte, uma vez que o comprimento de onda do bombeio pode ser sintonizado para ser ressonante com o máximo de absorção do Nd^{3+} , além da duração do pulso ser da ordem do tempo de vida do $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ para transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$.

Dessa forma, foi alcançado o limiar de ganho utilizando baixa potência de bombeio, além de ser estudada a operação no regime com bombeio de longa duração. Na **Figura 20** é apresentado o arranjo experimental utilizado.

As duas lentes cilíndricas divergentes ($f = -13$ mm e $f = -25$ mm) foram utilizadas para realização da conformação modal do feixe, uma vez que lasers de

diodo em barra de alta potência, com ampla área ativa, possuem elevada divergência [38,39]. Possuindo qualidade do feixe $M_x^2=2000$ e $M_y^2=1$, conforme apresentado na **Figura 21**.

Figura 20: Características do bombeio. (a) Esquema do arranjo desenvolvido, sendo a luminescência retroespalhada pela pastilha de $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ coletada por uma fibra óptica e analisada por um espectrômetro (características espectrais) e um osciloscópio (características temporais). (b) e (c) fotos com detalhes do arranjo descrito, destaque na emissão luminescente da amostra; (d) emissão do laser de bombeio sintonizado, com diodo operando em temperatura de $34,5^\circ\text{C}$.

Figura 21: Perfil do feixe emitido por barras de diodo de alta potência.

Com a utilização das lentes, pode-se aumentar a componente da divergência vertical do feixe, de maneira que após 77 mm do ponto de emissão do diodo, posicionando-se uma lente esférica convergente ($f = 20\text{ mm}$), obtém-se um feixe

retangular, com área de aproximadamente 4,5 mm², numa distância de 27 mm desta lente. A **Figura 22** apresenta as dimensões do feixe para diferentes distâncias da lente esférica em que foi posicionada a câmera da *Newport*, modelo LBP-4-USB.

O ajuste apresentado na **Figura 22**, pelas linhas vermelha e azul, foi realizado com a equação [37]:

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda M^2 (z - z_0)}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (5.2)$$

onde $w(z)$ é o raio do feixe na posição z ; w_0 é a cintura do feixe; z_0 é a posição da cintura do feixe; e M^2 determina a qualidade do feixe. Dessa forma, obtendo um $M_x^2 = 1490 \pm 40$ e $M_y^2 = 560 \pm 20$.

Figura 22: Perfil do feixe de bombeio, apresentando a largura do feixe emitido pela barra de diodo, em função da distância em que foi posicionada a câmera da *Newport*, modelo LBP-4-USB, em relação ao centro da lente; a) Feixe observado à 28 mm; e b) à 35,5 mm.

É de grande importância controlar o tamanho do feixe de bombeio, uma vez que é um fator relevante para diminuição do limiar laser, conforme apresentado por Bahoura *et al.* [64]. Em nossos experimentos, o tamanho de bombeio utilizado foi próximo ao apresentado pela **Figura 22 (a)**.

Após o bombeio, a luminescência retroespalhada, do meio altamente dispersivo, foi separada do feixe de bombeio utilizando-se um separador de feixes. Em seguida foi analisada:

- Espectralmente: utilizando-se um espectrômetro *Ocean Optics*, modelos: HR4000 e HR2000, com resolução espectral de 0,11 nm e ~5 nm, respectivamente, para o infravermelho e para o visível. Detectando comprimentos de onda no intervalo de 235-1090 nm;

- Temporalmente: utilizando um fotodetector de Germânio com resolução de 1,5 μ s e um osciloscópio da *Lecroy*, modelo WaveRunner Xi com resolução de 1 GHz e 5 Gs/s. A resolução ficou limitada pelo fotodetector.

Em frente ao sistema de detecção foi posicionado um filtro para absorção do bombeio que fosse refletido pela amostra. Na seção 6 são apresentados os resultados para o bombeio na extremidade e no centro da pastilha 1, **Figuras 19 (a)** e **(b)**. Visto que, excitando-se a extremidade da pastilha foi observado um limiar laser, enquanto ao se excitar o centro nenhuma variação significativa no perfil espectral do feixe foi observada.

6. Resultados e discussão

Para baixas potências de bombeio, várias emissões luminescentes da pastilha são observadas, conforme apresentado na **Figura 23**. Para o visível, **Figura 23 (a)**, as emissões do neodímio são decorrentes de conversão ascendente. Observa-se uma grande largura de linha em função da resolução do espectrômetro utilizado para o visível ser de 5 nm.

As emissões no infravermelho, para as quais foram dadas mais ênfase na pesquisa, podem ser observadas na **Figura 23 (b)**. Resolução do espectrômetro de 0,11 nm de resolução.

Figura 23: Emissões observadas com o espectrômetro. (a) Visível; (b) Infravermelho.

6.1 Bombeio na extremidade da pastilha

Analisando as emissões observadas no infravermelho, nota-se que com o aumento da potência de bombeio, a contribuição da emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1064 nm) também aumenta. Pode-se ver pela **Figura 24** que para um bombeio de $2,7 \text{ W/mm}^2$ a relação existente entre as intensidades dessa transição e a ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (914 nm) é de 1:1,5, já para $11,5 \text{ W/mm}^2$ esta relação é o oposto 3:1. Além disso, nota-se uma redução da largura de linha da emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ conforme se aumenta a potência de bombeio. Também se observa o chamado *redshift*, efeito observado [6,14] em

Figura 24: Destaque das emissões no infravermelho. (a) Evolução da luminescência emitida pela pastilha para diferentes potências de bombeio. (b) Destaque para a emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (914 nm), e (c) para a emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1064 nm). Note a existência de estreitamento apenas para a emissão em 1064 nm.

lasers randômicos, onde o pico da emissão é deslocado para uma frequência menor, em virtude do maior caminho no meio de ganho aumentar a absorção de fótons e sua consequente reemissão, causando o *redshift* passando de 1064,12 nm para 1064,51 nm.

A **Figura 25** apresenta o método utilizado para determinação do fator de emissão espontânea β [65], o que se faz é determinar a área preenchida pela emissão estimulada (curva preenchida em preto) e dividir pela área compreendida pela emissão espontânea, determinando desta forma a dependência espectral do ganho, que para o caso de nosso experimento é de 30,84%.

Figura 25: Determinação do fator de emissão espontânea utilizando o método apresentado por Soest et al. [65].

Como descrito na seção 3.1 este fator, no caso de lasers randômicos, está relacionado apenas a dependência espectral do ganho. Como descrito por Wiersma e Lagendijk [2], β reflete o estreitamento do espectro acima do limiar, além de estar ligado ao ganho de um laser randômico, determinando o quão abrupto é o limiar laser, ou seja, é um indicativo da qualidade do ressonador [11,14].

A **Figura 26 (a)** apresenta uma normalização da potência de emissão em função da potência de bombeio das diferentes transições no infravermelho. Observa-se nessas curvas de emissão, que apenas o 1064 nm possui um crescimento exponencial, as outras emissões tendem a sofrer um “*quenching*” espectral (em

virtude de um crescimento logarítmico) [66]. A **Figura 26 (b)** mostra o estreitamento, de 1,28 nm para 0,48 nm, para a transição do 1064 nm, conforme aumenta-se a potência de bombeio. Estes fenômenos são a comprovação da obtenção de emissão laser randômica para esta amostra.

Os pontos da **Figura 26 (b)** foram ajustados através de uma curva *Sigmoidal*. Conforme apresentado por [14], no ponto de inflexão deste ajuste *Sigmoidal* é obtido o limiar laser, no caso de nossos experimentos 7,5 W/mm².

Figura 26: Características da evolução das emissões. (a) Intensidade em função da potência de bombeio para as transições no infravermelho. (b) Diminuição da largura de linha da emissão em 1064 nm.

Entretanto, ao passar para as características temporais, **Figura 27**, nota-se que não são observados os picos característicos de relaxação da oscilação, observados nos primeiros experimentos com lasers randômicos [35].

O efeito das relaxações de oscilação é um fenômeno bem conhecido [36]. Na seção 3.2 estas oscilações já foram mencionadas, sendo que a **Figura 12 (b)** apresenta um exemplo deste trem de pulsos.

Noginov *et al.* [48] mostraram como o perfil temporal do pulso emitido por lasers randômicos, depende da duração do pulso de bombeio para um pó de Nd:Al₃(B₃)₄. No caso da duração do pulso de bombeio ser maior que o tempo de vida intrínseco da transição analisada (bombeio de 5,12 ms e tempo de vida da transição de 20 μ s), estas oscilações não foram observadas por eles. No entanto, Feng *et al.* [62] observaram estas transições para um pó de Nd:YAG (bombeio de 200 μ s, tempo de vida da transição de 80 μ s), com largura da ordem de 5 ns.

Recentemente, Molen *et al.* [67] apresentaram um detalhamento, teórico e experimental, destas relaxações de oscilação para bombeio de longa duração, para excitação de um corante orgânico com espalhadores em suspensão (bombeio de 3 ns, tempo de vida da transição de 3,2 ns). Concluindo que a observação destes pulsos depende da estabilidade da potência de bombeio, duração do bombeio, tipo de nanopó e o tipo de detector utilizado.

Em nosso caso, considera-se que a não observação desse efeito deve-se inteiramente à resolução de 1,5 μ s do fotodetector de germânio, já que estas oscilações possuem largura da ordem de 5 ns [62]. Entretanto, analisando a depopulação do nível $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, observado nos gráficos da **Figura 27**, podem-se analisar outras características.

Figura 27: Evolução temporal do sinal da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ emitido pela amostra após bombeio de 2,7 e 16,8 W/mm². Pulso de bombeio com duração de 100 μs.

Pelos gráficos da **Figura 28**, pode-se ver como é alterado o perfil de depopulação conforme aumenta-se a potência de bombeio, com 2,7 W/mm² para **Figura 28 (a)**, 8,1 W/mm² para **Figura 28 (b)**, 12,5 W/mm² para **Figura 28 (c)** e 16,8 W/mm² para **Figura 28 (d)**. Tem-se que para bombeios menos intensos, a curva da intensidade de depopulação pode ser ajustada com apenas um decaimento exponencial, utilizando uma equação similar à (4.1), pela fórmula:

$$I(t) = B e^{(-t/\tau)} \quad (6.1)$$

onde B é a intensidade máxima do sinal da transição e τ o tempo de vida do nível.

Figura 28: Detalhes e ajustes temporais para a depopulação do nível $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ em diferentes potências de bombeio. a) 2,7 W/mm²; b) 8,1 W/mm²; c) 12,5 W/mm²; d) 16,8 W/mm².

Conforme se aumenta a potência de bombeio, percebe-se uma variação do perfil da curva de depopulação do 1064 nm. Nessas curvas, tem-se que o ajuste apresentado por (6.1) não condiz com o perfil do decaimento. Nesses casos decidiu-se utilizar o seguinte ajuste:

$$I(t) = Ae^{(-t/\tau_1)} + Be^{(-t/\tau_2)} \quad (6.2)$$

com A sendo a componente do sinal emitido estimuladamente, τ_2 o tempo de vida do decaimento estimulado, B a componente do sinal emitido espontaneamente e τ_2 o tempo de vida espontâneo do nível.

Através destes ajustes podem-se fazer os seguintes comentários:

- O tempo do decaimento estimulado é menor que o espontâneo, característica já esperada;
- O tempo de vida espontâneo obtido para as curvas da **Figura 28 (c)** e **Figura 28 (d)** são próximos ao tempo de vida do nível da **Figura 28 (a)**, demonstrando a validade da função utilizada para o ajuste. Nota-se, porém, que são menores que o tempo de vida intrínseco (70,79 μ s) determinado na seção 5.1. A explicação desse efeito será apresentada na seção 6.2;
- A contribuição do decaimento estimulado, cresce conforme se aumenta a potência de bombeio. Para melhor análise desse efeito foi plotado o gráfico da **Figura 29**.

A **Figura 29** apresenta tanto o estreitamento da emissão do 1064 nm quanto a contribuição do sinal emitido estimuladamente pela amostra. Por esta análise, nota-se que para uma potência de bombeio de aproximadamente 15 W/mm² (linha verde – tracejada) tem-se, aproximadamente, 50% do sinal sendo emitido estimuladamente pela amostra, o que condiz com o menor estreitamento de 0,5 nm observado. Para menores potências de bombeio, a contribuição da emissão estimulada também é menor, apresentando um estreitamento sutil. Esta análise ajuda a explicar a razão de lasers randômicos não possuírem um estreitamento de linha abrupto quando comparado com lasers de estado sólido convencionais.

Figura 29: Estreitamento e contribuição da componente estimulada na emissão em função da potência de bombeio. Detalhe para o mínimo valor da largura de linha estar na posição quando 50% da emissão é estimulada.

Além disso, nota-se que para $7,5 \text{ W/mm}^2$, no limiar laser de nosso sistema (**Figura 26**), tem-se que aproximadamente 40% da contribuição do sinal é emitida estimuladamente. Estamos estudando a possibilidade de utilizar o resultado obtido por esta metodologia para obtenção do fator β .

6.2 Bombeio no centro da pastilha

Alterando-se o bombeio para o centro da pastilha e aumentando-se a taxa de repetição de 10 para 30 Hz e a largura do pulso de bombeio de 100 μs para 400 μs , $d(\%) = 1,2\%$ ($d(\%)$ é o ciclo útil com 30 Hz e 400 μs), tem-se os seguintes gráficos da **Figura 30**, com a **Figura 30 (a)** sendo o perfil espectral e a **Figura 30 (b)** a depopulação de nível para a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ para uma potência média de bombeio de 100 mW/mm^2 .

Figura 30: Características da emissão com bombeio no centro da amostra e aumentando-se a potência média incidente. a) Característica espectral da emissão; b) Característica temporal da emissão com bombeio de 100 mW/mm².

Para baixas potências médias de bombeio (frequência de 10 Hz e duração do pulso de bombeio de 100 μs), não foi observado um estreitamento significativo ao se incidir o bombeio no centro da amostra. Aumentando-se o ciclo útil, nota-se um alargamento da emissão, **Figura 30 (a)**. Este efeito já foi reportado previamente por Wiersms [13] e Feng *et al.* [68], sendo considerado um efeito térmico, uma vez que para materiais com espectro de ganho estreito, a dependência da largura de linha com a temperatura é relativamente alta, sendo mais pronunciada num pó, em virtude da pior condutividade térmica de estruturas não homogêneas.

Sem a presença de emissão estimulada, nota-se pela **Figura 30 (b)** que um ajuste por um único decaimento exponencial, similar ao utilizado pela equação (6.1), não seria adequado. Dessa forma, foi utilizado o modelo de Inokuti-Hirayama, visto que esta alteração é devida a interações entre os íons aceitadores e doadores no sistema, por processo de ETU [56].

Afinal, para baixas potências de bombeio a depopulação de um nível é dada basicamente por um decaimento exponencial, com o tempo de decaimento obtido

sendo a soma das taxas de decaimento radiativo, por relaxação cruzada e transições *multiphoton* [55-58,69]. O mecanismo de ETU causa uma taxa de decaimento adicional $W_{UP}(s^{-1})$, resultando num decaimento fluorescente não-exponencial.

Assim, foi utilizada a seguinte expressão, análoga à (4.2):

$$I(t) = B e^{(-t/\tau_I)} e^{(-\gamma\sqrt{t})} \quad (6.3)$$

onde B é a intensidade do sinal antes da depopulação da transição, τ_I é o tempo de vida intrínseco do nível e γ é o parâmetro de transferência de energia. Note na **Figura 30 (b)** que o tempo de vida intrínseco obtido pelo ajuste com a (6.3) é próximo ao do resultado obtido experimentalmente na seção 5.1 de 70,79 μs . O parâmetro $\tau_2(i)$ representa o tempo de vida integrado; para obtenção deste parâmetro normaliza-se a intensidade máxima e determina-se a área da depopulação do nível. Esta área representa o tempo de vida integrado.

A **Figura 31** apresenta a evolução da taxa de ETU com o aumento da potência média de bombeio.

Por meio do ajuste da **Figura 30 (b)** e pelos resultados da **Figura 31**, demonstra-se que a variação do tempo de decaimento da luminescência é decorrente de processo de ETU (emissões em 541 nm e 590 nm, **Figura 23 (a)**), além de corroborar na questão do menor tempo de decaimento para os gráficos da **Figura 28**, apresentando que mesmo para baixas potências médias de bombeio o tempo de vida do decaimento da transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (cerca de 55 μs) é menor que o tempo intrínseco de 70,79 μs . Uma vez que a contribuição de ETU é alta até nestes casos, levando a uma variação do tempo de decaimento da luminescência.

Figura 31: Taxa de ETU pela potência média de bombeio.

A evolução da taxa de ETU, ou $W_{UP}(s^{-1})$ é obtida pela equação:

$$W_{UP}(s^{-1}) = 1/\tau_2(i) - 1/\tau_I \quad (6.4)$$

onde $\tau_2(i)$ é o tempo de vida integrado pela curva e τ_I é o tempo de vida intrínseco e constante de 70,79 μs .

Estudar os efeitos de conversão ascendente é interessante no projeto de ressonadores lasers. Deve-se sempre procurar minimizar a influência negativa advinda da conversão ascendente, principalmente quando se trabalha em linhas de transições de baixo ganho [70].

Evidentemente, após estes resultados, uma questão permaneceu quanto qual seria o mecanismo responsável por garantir a possibilidade de obtenção laser ao se excitar a extremidade do compactado e a não observação de ação laser no centro da pastilha. Uma possível razão poderia estar associada à possibilidade de Localização Anderson da luz no centro da pastilha, afinal como pode ser notado pelas micrografias presentes em **Figura 19 (a) e (b)** existe uma maior concentração de

centros espalhadores no centro da amostra, levando claramente a uma variação do livre caminho médio, conforme equação (2.20).

Como mencionado na seção 3.2, na Localização Anderson o coeficiente de difusão é nulo, o que dificulta muito para detecção do sinal emitido pela pastilha. O que poderia ser um indício do motivo pelo qual não foi observado o estreitamento espectral ou depopulação por duplo decaimento exponencial, características da emissão laser, conforme apresentados na seção 6.1.

Procurou-se caracterizar este efeito em função do livre caminho médio que é, obviamente, diferente no centro e na borda da amostra com os resultados desta análise apresentados na seção 6.3.

6.3 Discussão dos resultados obtidos para o livre caminho médio

Para determinação do sinal de retroespalhamento, foram utilizados dois arranjos, um similar ao da **Figura 8**, relativo à técnica CBS, e outro utilizando o mesmo arranjo apresentado na **Figura 20**.

Para o primeiro caso, bombeou-se a amostra compactada de Nd:YVO₄ com um laser de He-Ne (16 mW e 633 nm). A amostra foi posicionada sobre o eixo de um motor, rotacionando a uma frequência de 1 Hz para média do padrão de *speckle* (em virtude das flutuações na intensidade). A **Figura 32** mostra o resultado obtido com este experimento.

Na seção 2.2.1 foi mostrado que o sinal de retroespalhamento deve apresentar um cone, com uma intensidade até duas vezes maior (a componente coerente) centrada em $\theta = 0$, e um sinal difuso, com intensidade constante para ângulos maiores. Analisando o perfil da **Figura 32**, nota-se que o sinal de retroespalhamento obtido não corresponde ao esperado.

Figura 32: Intensidade de retroespalhamento detectada para o arranjo da técnica CBS.

Por esta razão, utilizou-se também o arranjo da **Figura 20** para esta análise. Nestas condições, o sinal emitido pelo laser randômico (1064 nm) foi coletado com a fibra óptica para as direções verticais e horizontais, em relação ao máximo de intensidade detectado pelo espectrômetro HR2000.

Tiggelen *et al.* [71] demonstraram que, mesmo ao se considerar o efeito de ganho, o perfil do cone de retroespalhamento não sofre uma alteração significativa, em comparação ao da luz que é apenas espalhada e absorvida pela amostra, estando presentes os componentes balístico (γ_c) e difuso (γ_l) com a mesma relação de intensidade de 2:1 descrita na seção 2.2.1. O resultado com este experimento é apresentado na **Figura 33**.

Novamente, o resultado esperado da relação entre os cones coerente e incoerente, não foi observado. Além disso, notou-se que o perfil deste cone alterava-se, consideravelmente, conforme a fibra era deslocada longitudinalmente.

Figura 33: Intensidade de retroespalhamento detectada para o arranjo da técnica utilizado nos experimentos (seção 6.1 e 6.2).

Por esta razão, substituiu-se a fibra óptica por uma câmera Thorlabs modelo uc480, sendo analisado o perfil do feixe emitido pela pastilha para 914 nm (emissão espontânea, **Figura 34**) e 1064 nm (laser, **Figura 35**) para uma intensidade de bombeio de 19 W/mm^2 .

Figura 34: (b) Perfil da emissão espontânea (914 nm) determinado pela câmera Thorlabs, modelo uc480. (a) Distribuição de intensidade (vertical) do feixe retroespalhado pela amostra.

Figura 35: (b) Perfil da emissão laser (1064 nm) determinado pela câmera Thorlabs, modelo uc480. (a) distribuição de intensidade (vertical) do feixe retroespalhado pela amostra.

A intensidade de retroespalhamento, para direção vertical, nestas duas imagens também é apresentada com a respectiva largura a meia altura do cone, parâmetro W .

Nota-se que, tanto para emissão estimulada quanto espontânea, não se observa uma variação considerável do perfil do sinal de retroespalhamento. Além disso, a componente horizontal da emissão apresenta-se muito mais larga em comparação à vertical, acredita-se que este efeito, deve-se ao fato da qualidade do feixe de bombeio na amostra ser de $M_x^2=1490\pm40$ e $M_y^2=560\pm20$.

Como foi notificado na seção 2.2.2, o feixe incidente na amostra deve ser o mais colimado possível, para evitar que o sinal retroespalhado tenha uma divergência adicional, o que acaba implicando neste perfil de retroespalhamento anisotrópico.

Para todas estas tentativas, não se obteve um perfil de cone retroespalhado similar ao da literatura. A **Figura 36** apresenta uma simulação do cone, utilizando a equação (2.35), com os parâmetros $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $l_i = 2,77 \text{ mm}$ (calculado a partir de $\alpha = 0,425 \text{ mm}^{-1}$ - coeficiente de absorção); $L = 398,26 \mu\text{m}$ (pois, $\rho(\text{Nd:YVO}_4) = 4,22 \text{ g/cm}^3$ - densidade do cristal [72] e massa de partículas de 33 mg); $a = 390 \text{ nm}$

(diâmetro médio das partículas); $n_{particula}(Nd:YVO_4) \cong 2$ [72]; $\sigma_s = \sigma_{MIE} = 0,16263 \mu m^2$ (determinado através de simulação [21]) e $\rho = 32,19642 \text{ esferas}/\mu m^3$ (densidade de centros espalhadores).

Figura 36: Simulação do cone de retroespalhamento coerente com a equação (2.35).

A partir desta simulação, obteve-se um livre caminho médio de $1,199 \mu m$, logo $l_t k = 14,16$. Este resultado descreve que o meio é fortemente espalhador, uma vez que $l_t k$ está próximo de 10 [2], mas não há localização Anderson da luz, uma vez que $l_t k \geq 1$ [28].

7. Considerações finais

Apresentamos, pela primeira vez, a obtenção de laser randômico para uma amostra de nanopó de $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$. Tendo sido analisada suas características espectrais e temporais, para condição em que o material é bombeado num regime quase contínuo.

Além disso, apenas para a menor pressão aplicada no compactado (borda da pastilha) o limiar laser foi observado, enquanto para o caso das partículas mais compactadas (centro da pastilha), não foi observado alteração significativa das características da emissão.

Procurou-se caracterizar este efeito, em função do livre caminho médio que é, obviamente, diferente no centro e na borda da amostra. Afinal, o que se observa é uma maior concentração de partículas espalhadoras no centro do que na borda da amostra, levando claramente a uma variação do livre caminho médio.

Por esta razão, um experimento utilizando a técnica CBS seria de fundamental interesse para determinação do cone de retroespalhamento nas diversas posições da amostra. Entretanto, até o presente momento, não obtivemos resultados compatíveis com a teoria, sendo a simulação apenas um artifício apresentando um possível resultado.

No domínio espectral, observou-se que apenas a transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ possui características de emissão estimulada, com um crescimento exponencial da luminescência emitida em função da potência de bombeio, sendo que as outras transições tendem a sofrerem um *quenching* espectral. Além de ser observado um estreitamento da largura de linha da emissão de 1,28 nm para 0,48 nm, com um limiar laser em $7,5 \text{ W/mm}^2$.

No domínio temporal, foi utilizada uma análise alternativa em relação à convencional, de observação dos picos de relaxação da oscilação, de maneira a se inferir que o sistema emite laser randômico.

Através do método utilizado na seção 6.1, com ajuste por duplo decaimento exponencial no perfil de depopulação, pode-se realizar uma comparação do estreitamento espectral da emissão com a componente estimulada do sinal,

determinando o motivo do estreitamento da largura de linha ser sutil, característica de lasers randômicos.

Por fim, foi apresentado um método quantitativo para determinação da taxa de conversão ascendente por transferência de energia (ETU), para o sistema de bombeamento com pulsos longos, logo com equilíbrio energético dos íons, em nanopós. Esta análise é interessante, já que ETU é um mecanismo que introduz perdas para lasers emitindo na região do infravermelho [55].

8. Referências

- [1] Cao, H.; Zhao, Y. G.; Ho, S. T.; Seelig, E. W.; Wang, Q. H.; Chang, R. P. H. Random Laser Action in Semiconductor Powder, **Physical Review Letters**, v.82, n.11, p.2278- 2281, 1999.
- [2] Wiersma, D. S.; Lagendijk, Ad. Light diffusion with gain and random lasers, **Physical Review E**, v.54, n.4, p.4256-4264, 1996.
- [3] Wiersma, D. The smallest random laser, **Nature**, v.406, n.13, p.132-133, 2000.
- [4] Mello, A. C. S; Santana, G. C.; Jackson, R. A.; Macedo, Z. S.; Moreira, S. G. C.; Valerio, M. E. G. Optical properties of pure and Cr³⁺ doped BGO ceramic scintillators, **Physica status Solidi C**, v.4, n.3, 980-983, 2007.
- [5] Cao, H.; Xu, J. Y.; Chang, S.-H; Ho, S. T. Transition from amplified spontaneous emission to laser action in strongly scattering media, **Physical Review E**, v.61, n.2, p.1985-1989, 2000.
- [6] Lawandy, N.M.; Balachandran, R.M.; Gomes, A.S.; Souvain, E. Laser action in strongly scattering media, **Nature**, v.368, p.436-438, 1994.
- [7] de Matos, C. J. S.; Menezes, L. S.; Brito-Silva, A. M.; Martinez, M. A.; Gámez, A. S. L. Gomes, A. S. L.; de Araújo, C. B. Random Fiber Laser. **Physical Review Letters**, v.99, n.15, p.153903, 2007.
- [8] Soest, G.; Poelwijk, F. J.; Lagendijk, Ad. Speckle experiments in random lasers. **Physical Review E**, v.65, p.046603, 2002.
- [9] Gottardo, S.; Cavalieri, S.; Yaroshuck, O; Wiersma, D. S. Quasi-two-dimensional diffusive random laser action. **Physical Review Letters**, v.93, p.263901, 2004.
- [10] Wiersma, D. S. The physics and applications of random lasers. **Nature Physics**, v.4, p.359-367, 2008.
- [11] Carvalho, J. S. **Propagação de luz em meios espalhadores: do filtro de Christiansen ao Random Laser**. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- [12] Measures, R. M. **Laser Remote Sensing**, Florida, Krieger Publishing Company, 1992.
- [13] Wiersma, D. S. **Light in Strongly Scattering and Amplifying Random Media**. 1995. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculteit der Wiskunde, Informatica, Natuurkunde en Sterrenkunde, Universiteit van Amsterdam, Amsterdã.

- [14] Wiersma, D. S. **Experiments on random lasers**. 2001. Tese (Doutorado em Física) - Faculteit der Wiskunde, Informatica, Natuurkunde en Sterrenkunde, Universiteit van Amsterdam, Amsterdã.
- [15] Araujo, R. E. **Propriedades ópticas de meios espalhadores desordenados**. 1997. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
- [16] Wangsness, R. K. **Electromagnetic Fields**, New York, NY, Wiley, 1986.
- [17] Cox, A. J.; DeWeerd, A. J.; Linder, J. An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections. **American Journal of Physics**, v.70, n.6, p.620-625, 2002.
- [18] Jackson, J. D. **Classical Eletrodynamics** Third Edition, California, John Wiley & Son, 1999.
- [19] Light scattering: Mie and more – comemmorating 100 years of Mie's 1908 publication, **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v.110, p.783-786, 2009.
- [20] Du, H. Mie-scattering calculation, **Applied Optics**, v.43, n.9, 2004.
- [21] Michel, B. MieCalc-freely configurable, on-line program for light scattering calculations (Mie theory), <http://www.lightscattering.de/MieCalc/eindex.html>.
- [22] Albada, M. P; Tiggelen, B. A.; Lagendijk, A.; Tip, A. Speed of propagation of classical waves in strongly scattering media, **Physical Review Letters**, v.66, p.3132-3135, 1991.
- [23] Noginov, M. A.; Zhu, G.; Frantz, A. A.; Novak, J.; Williams, S. N.; Fowlkes, I. Dependence of NdSc₃(BO₃)₄ random laser parameters on particle size, **Journal of Optical Society B**, v.21, n.1, p.191-200, 2004.
- [24] Wiersma, D. S.; Albada, M. P.; Tiggelen, B. A.; Lagendijk, Ad. Experimental evidence for recurrent multiple scattering events of light in disordered media, **Physical Review Letters**, v.74, n.21, p.4193-4195, 1995.
- [25] Cao, H. Review on latest developments in random lasers with coherent feedback, **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v.38, n.49, p. 10497-10535, 2005.
- [26] Hulst, H. C.; Stark, R. Accurate eigenvalues and exact extrapolation lengths in radiative transfer, **Astronomy and Astrophysics**, v.235, p.511-520, 1990.

- [27] Halliday, D.; Resnick, R.; Walter, J. **Fundamentos de Física 4**, sexta edição, editor LTC, 2000.
- [28] Wiersma, D. S.; Bartolini, P.; Lagendijk, Ad.; Righini, R. Localization of light in a disordered medium, **Nature**, v.390, p.671-673, 1997.
- [29] Mark, M. B.; Albada, M. P.; Lagendijk, Ad. Light scattering in strongly scattering media: Multiple scattering and weak localization. **Physical Review B**, v.37, n.7, p.3375-3592, 1988.
- [30] Akkermans, E.; Wolf, P. E.; Maynard, R. Coherent backscattering of light by disordered media: Analysis of the peak line shape. **Physical Review Letters**, v.56, n.14, p.1471-1474, 1986.
- [31] Bahoura, M.; Noginov, M. A. Determination of the transport mean free path in a solid-state random laser. **Journal of Optical Society of America B**, v.20, n.11, p.2389-2394, 2003.
- [32] Hielscher, A. H.; Mourant, J. R.; Bigio, I. J. Influence of particle size and concentration on the diffuse backscattering of polarized light from tissues phantoms and biological cell suspensions. **Applied Optics**, v.36, n.1, p.125-135, 1997.
- [33] Etemad, S.; Thompson, R.; Andrejco, M. J. Weak localization of photons: Universal fluctuations and ensemble averaging. **Physical Review Letters**, v.57, n.5, p.575-578, 1986.
- [34] Letokhov, V. S. Generation of ultrashort light pulses in laser with nonlinear absorbent. **Zh. Eksp. I. Fiz.**, v.53, p.1442-1452, 1967. Tradução para o inglês em: **Soviet Physics – JETP**, v.26, p.835-840, 1968.
- [35] Gouedard, C.; Husson, D.; Sauteret, C.; Auzel, F.; Mingus, A. Generation of spatially incoherent short pulses in laser-pumped neodymium stoichiometric crystals and powders, **Journal of the Optical Society of America B**, v.10, n.12, p.2358-2363, 1993.
- [36] Silfvast, W. T; **Laser Fundamentals**, Cambridge University Press, 1996.
- [37] W Koechner, W.; Bass, M. **Solid State Lasers: A Graduate Text**. New York, NY, Springer, 2003.
- [38] Wetter, N. U.; Sousa, E. C.; Camargo, F. A.; RANIERI, I. M.; Baldochi, S. L. Efficient and compact diode-side-pumped Nd:YLF laser operating at 1053 nm with high beam quality. **Journal of Optics. A, Pure and Applied Optics**, v. 10, p. 104013, 2008.

- [39] Wetter N. U.; Camargo, F. A.; Sousa, E. C. Mode-controlling in a 7.5 cm long, transversally pumped, high power Nd:YVO laser. **Journal of Optics. A, Pure and Applied Optics**, v. 10, p. 104012, 2008.
- [40] Saunder, D.; Minassian, A.; Damzen, M. J. High efficiency laser operation of 2 at% doped crystalline Nd:YAG in a bounce geometry. **Optics Express**, v.14, n.3, p.1079-1085, 2006.
- [41] Balachandran, R. M.; Lawandy, N. M.; Moon, J. A.; Theory of laser action in scattering gain media. **Optics Letters**, v.22, n.5, 319-321, 1997.
- [42] Exter, M. P.; Nienhuis, G.; Woerdman, J. P. Two simple expressions for the spontaneous emission factor β . **Physics Review A**, v.54, p.3553-3558, 1996.
- [43] Noginov, M. A.; Noginova, N. E.; Caulfield, H. J.; Venkateswarlu, P.; Thompson, T.; Mahdi, M.; Ostroumov, V. Short-pulsed stimulated emission in the powders of NdAl₃(BO₃)₄, NdSc₃(BO₃)₄, and Nd:Sr₅(PO₄)₃F laser crystals, **Journal of Optical Society of America B**, v.13, n.9, p.2024-2033, 1996.
- [44] Noginov, M. A.; Zhu, G.; Small, C.; Novak, J. Neodymium random laser with external mirrors. **Applied Physics B**, v.84, p.269-273, 2006.
- [45] Wu, X.; Fang, W.; Yamilov, A.; Chabanov, A. A.; Asatryan, A. A.; Botten, L. C.; Cao, H. Random lasing in weakly scattering systems. **Physical Review A**, v.74, p.053812, 2006.
- [46] Long, X. T.; Dai, Q. F.; Fan, H. H.; Wei, Z. C.; Wu, M. M.; Wang, H. Z. Gain narrowing and random lasing from dye-doped polymer-dispersed liquid crystals with nanoscale liquid crystal droplets. **Applied Physics Letters**, v.89, p.251105, 2006.
- [47] Prasad, B. R.; Ramachandran, H.; Sood, A. H.; Subramanian, C. K.; N. Kumar, N. Lasing in active, sub-mean-free path-sized systems with dense, random, weak scatterers. **Applied Optics**, v.36, n.30, p.7718-7724, 1997.
- [48] Noginov, M. A.; Fowlkes, I.; Zhu, G.; Novak, J. Neodymium random lasers operating in different pumping regimes. **Journal of Modern Optics**, v.51, n.16, p.2543-2553, 2004.
- [49] Cao, H.; Xu, J. Y.; Seelig, E. W.; Chang, R. P. H. Microlaser made of disordered media. **Applied Physics Letters**, v.76, n.21, p.2297-2299, 2000.
- [50] Pradhan, P.; Kumar, N. Localization of light in coherently amplifying random media. **Physical Review B**, v.50, n.13, p.9644-9647, 1994.
- [51] Polson, R. C.; Chipouline, A.; Vardeny, Z. V. Random lasing in pi-conjugated films and infiltrated opals. **Advanced Materials**, v.13, p.760-764, 2001.

- [52] Mujumdar, S.; Ricci, M.; Torre, R.; Wiersma, D. S. Amplified extended modes in random lasers. **Physics Review Letters**, v.93, p.053903, 2004.
- [53] Strangi, G. Random lasing and weak localization of light in dye-doped nematic liquid crystals. **Optics Express**, v.14, p.7737-7744, 2006.
- [54] Apalkov, V. M.; Raikh, M. E.; Shapiro, B. Random resonators and prelocalized modes in disordered dielectric films. **Physics Review Letters**, v.89, p.016802, 2002.
- [55] Jacinto, C.; Oliveira, S. L.; Catunda, T.; Andrade, A. A.; Myers, J. D.; Myers, M. J. Upconversion effect on fluorescence quantum efficiency and heat generation in Nd³⁺-doped materials, **Optics Express**, v.13, n.6, p.2040-2046, 2005.
- [56] Inokuti, M.; Hirayama, F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence, **Journal of Chemical Physics**, v.43, p.1978-1989, 1965.
- [57] Jagosich, F. H. **Estudos dos processos de transferência de energia dos íons de Er³⁺ e Ho³⁺ para os íons de Nd³⁺, Tb³⁺ e Eu³⁺ no cristal de LiYF₄ e no vidro ZBLAN para a otimização de meios laser ativos que operam na região de 3 μ m.** 2006. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [58] Ahrens, B.; Miclea, P. T.; Schweizer, S. Upconverted fluorescence in Nd³⁺-doped barium chloride single crystals, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.21, p.125501-125506, 2009.
- [59] Vila, L. D; Gomes, L.; Tarelho, L. V. G.; S. Ribeiro, J. L.; Messaddeq, Y. Dynamics of Tm-Ho energy transfer and deactivation of the 3F₄ low level of thulium in fluorozirconate glasses, **Journal of Applied Physics**, v.95, n.10, p.5451-5463, 2004.
- [60] Sennaroglu, A. Influence of neodymium concentration on the strength of thermal effects in continuous-wave diode-pumped Nd:YVO₄ laser at 1064 nm, **Optical and Quantum electronics**, v.32, p.1307-1317, 2000.
- [61] Balachandran, R. M.; Lawandy, N. M. Interface reflection effects in photonic paint. **Optics Letters**, v.20, n.11, p.1271-1273, 1995.
- [62] Feng, Y.; Huang, S.; Qin, G.; Musha, M.; Ueda, K.-I. Random microchip laser. **Optics Express**, v.13, n.1, p.121-126, 2005.
- [63] Alencar; M. A. R. C.; Gomes, A. S. L.; Araújo, C. B. Directional laserlike emission from a dye-doped polymer containing rutile nanoparticles. **Journal of Optical Society of America B**, v.20, n.3, p.564-567, 2003.

- [64] Bahoura, M.; Morris, K. J.; Zhu, G.; Noginov, M. A. Dependence of the neodymium random laser threshold on the diameter of the pumped spot, **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v.41, n.5, p.677-685, 2005.
- [65] Soest, G.; Lagendijk, Ad. β factor in a random laser. **Physical Review E**, v.65, p.047601, 2002.
- [66] Li, B.; Rand, S. C.; Continuous-wave amplification and light storage in optically and electrically pumped random laser media. **Journal of Optical Society of America B**, v.24, n.4, p.799-807, 2007.
- [67] Molen, K. L.; Mosk, A. P.; Lagendijk, Ad. Relaxation oscillations in long-pulsed random lasers. **Physical Review A**, v.80, p.055803, 2009.
- [68] Feng, Y.; Bisson, J.-F.; Lu, J.; Huang, S.; Takaichi, K.; Shirakawa, A.; Musha, M.; Ueda, K.-I. Thermal effects in quasi-continuous-wave Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ nanocrystalline-powder random laser, **Applied Physics Letters**, v.84, n.7, p.1040-1042, 2004.
- [69] Pollnau, M.; Gamelin, D. R.; Lüthi, S. R.; Güdel, H. U.; Hehlen, M. P. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion system, **Physical Review B**, v.61, n.5, p.3337-3346, 2000.
- [70] Ostroumov, V.; Jensen, T.; Meyn, J.-P.; Huber, G.; Noginov, M. A. Study of luminescence concentration quenching and energy transfer upconversion in Nd-doped LaSc₃(BO₃)₄ and GdVO₄ laser crystals. **Journal of Optical Society of America B**, v.15, n.3, p.1052-1060, 1998.
- [71] Tiggelen, B. A.; Wiersma, D. S.; Lagendijk, Ad. Self-consistent Theory for the Enhancement Factor in Coherent Backscattering, **Europhysics Letters**, v.30, n.1, p.1-6, 1995.
- [72] Disponível em: <<http://www.crylight.com/msg.php?id=43>>
Acesso em: 07 de abril de 2011.