

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

JOSIVANIR GOMES CÂMARA

Produção e caracterização de materiais espalhadores de luz a partir de vidros teluritos dopados com Nd³⁺ para aplicação em lasers aleatórios

São Paulo

2021

JOSIVANIR GOMES CÂMARA

Produção e caracterização de materiais espalhadores de luz a partir de vidros teluritos dopados com Nd³⁺ para aplicação em lasers aleatórios

Versão Corrigida

Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientador: Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva

São Paulo

2021

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

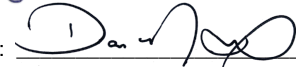
Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 04 de Fevereiro de 2021

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



Catálogo-na-publicação

CÂMARA, JOSIVANIR GOMES

Produção e caracterização de materiais espalhadores de luz a partir de vidros teluritos dopados com Nd³⁺ para aplicação em lasers aleatórios / J. G. CÂMARA -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

91 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.LASER DO ESTADO SÓLIDO 2.VIDRO 3.NEODÍMIO 4.ÓPTICA
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

*À minha mãe, Maria Rita Gomes
e meu pai, Miguel Marques Câmara.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva por toda a ajuda e sobretudo pelas inúmeras horas dedicadas a realização desse trabalho.

Também gostaria de agradecer a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a conclusão desta dissertação, em especial a Stéfany Senas Figueiredo, pelo apoio nas diferentes etapas deste projeto.

Ao Prof. Dr. Marco Alayo da EPUSP e à Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab da Fatec-SP, pelas sugestões, sobretudo durante o exame de qualificação, que ajudaram no aprimoramento das técnicas utilizadas neste trabalho. Da mesma forma, não poderia deixar de agradecer a Prof. Dra. Inés Pereyra por toda ajuda nas fases iniciais desta dissertação.

Agradeço aos professores Dr. Cid B. de Araújo e Dr. Anderson S. L. Gomes do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (DF-UFPE) pela disponibilização dos laboratórios e equipamentos. Agradeço também a ajuda de Manoel L. Silva Neto com a montagem experimental na fase inicial desta pesquisa.

À Fatec-SP, aos espaços cedidos pelo Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) e pelo Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM).

À minha família, em especial a minha mãe, por ter me proporcionado a oportunidade de seguir com os estudos até a pós graduação.

Agradeço ao CNPq pela disponibilização da bolsa de mestrado e aos recursos do Edital Universal/CNPq (Processo 431162/2018-2) e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fotônica (INCT)/CNPq pelos recursos para compra de reagentes e equipamentos, auxílios para a participação em eventos, e pela possibilidade de realizar intercâmbio para realização das atividades de pesquisa no DF-UFPE.

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano.”

Isaac Newton

RESUMO

CÂMARA, Josivanir Gomes. Produção e caracterização de materiais espalhadores de luz a partir de vidros teluritos dopados com Nd^{3+} para aplicação em lasers aleatórios. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, EPUSP, São Paulo.

O desenvolvimento da fotônica não teria sido possível, sem materiais adequados para a geração, transmissão e manipulação da luz. O surgimento dos lasers foi um dos marcos para o desenvolvimento deste importante campo, que hoje é tido como estratégico para o aumento da competitividade de vários setores industriais. A fabricação de lasers de estado sólido, por exemplo, envolve a obtenção de meios de ganho baseados em substratos vítreos ou monocristalinos com baixíssima concentração de defeitos estruturais e dopados com íons de terras raras, como o Nd^{3+} , por exemplo. Isto porque defeitos estruturais são deletérios e podem comprometer enormemente a performance dos dispositivos. Dentro do vasto campo dos lasers, destacam-se os lasers aleatórios - *random lasers* (RLs), que diferentemente dos lasers convencionais, caracterizam-se, entre outros aspectos, por não possuírem uma cavidade ressonante pré-definida. Nestes tipos de lasers, o espalhamento múltiplo da luz, que é evitado nos lasers convencionais, é justamente o fenômeno que gera a realimentação necessária para a amplificação óptica. Por esse motivo, os RLs podem ter processos de fabricação menos complexos, e possibilitam o emprego de uma maior gama de materiais como possíveis meios de ganho. A baixa coerência temporal e espacial dos RLs é vantajosa, por exemplo, para obtenção de imagens de alta definição, livres de granulação (*speckle*). Este projeto tem como objetivo principal estudar e caracterizar meios de ganho baseados em pós de materiais vítreos para aplicações como fontes emissoras de RL. Dessa forma, a operação de laser aleatório é relatada pela primeira vez em pós de vidros teluritos de zinco (TZO) dopados com íons de neodímio (Nd^{3+}). O vidro TZO foi preparado pela técnica convencional de fusão seguida por resfriamento rápido. O vidro foi posteriormente submetido a moagem para a obtenção de partículas com tamanho médio de $\sim 1 \mu\text{m}$. Todas as amostras analisadas mostraram uma banda ampla devido à emissão espontânea amplificada - *amplified spontaneous emission* (ASE) - centrada em 1068 nm, correspondendo à transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, sob excitação pulsada a 585 nm, ressonante com transição ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow \{{}^4\text{G}_{5/2}, {}^2\text{G}_{7/2}\}$. O laser aleatório foi alcançado apenas para amostras com concentrações de Nd_2O_3 superiores a 2,0 % em peso, apesar da ocorrência de supressão da emissão luminescente - *luminescence concentration quenching* (LCQ). Limiares de energia de pulso de excitação (EPE) para ação de laser aleatório foram observados em 8 e 5 $\mu\text{J}/\text{mm}^2$ para amostras dopadas com 5,0 e 10,0% em peso de Nd_2O_3 , respectivamente. Os pós analisados atuam simultaneamente como meio de ganho e espalhadores; o mecanismo de realimentação do RL é atribuído às reflexões de luz nas interfaces das partículas e o ar. Além disso, acima do limiar laser, observou-se o aparecimento de um pulso de emissão rápido, na faixa de nanossegundos, o que é característico da ação laser. Por outro lado, o tempo de decaimento na fotoluminescência e ASE é da ordem de microssegundos. Os dados experimentais são comparados a um modelo de equação de taxas que corrobora os principais resultados experimentais. Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o vidro TZO pode ser empregado como meio desordenado promissor para fontes de laser aleatório.

Palavras-chave: Lasers aleatórios. Vidros teluritos. Material desordenado. Terras-raras. Luminescência.

ABSTRACT

CÂMARA, Josivanir Gomes. Production and characterization of light scattering materials from Nd³⁺ doped tellurite glasses for application in random lasers. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), São Paulo, 2021.

Photonics development would not have been possible without adequate materials for the generation, transmission, and manipulation of light. The emergence of lasers was one of the milestones for the development of this important field, which today is considered strategic for increasing the competitiveness of various industrial sectors. Solid state lasers manufacturing, for example, involves obtaining gain media for lasers based on glassy or single crystal substrates with a very low concentration of structural defects and doped with rare earth ions, such as Nd³⁺, for example. This is because structural defects are harmful and can greatly compromise the performance of the devices. Within the vast field of lasers, random lasers (RLs) are notable. Unlike conventional lasers, RL do not have a predefined resonant cavity. In these kinds of lasers, multiple scattering of light, which is avoided in conventional lasers, is precisely the phenomenon that generates the necessary feedback for optical amplification. For this reason, RLs can have less complex manufacturing processes, and may allow the use of a wider range of materials for potential gain media. The low temporal and spatial coherence of RLs is advantageous, for example, for obtaining high-definition speckle-free images. This project aims to study and characterize novel gain media based on powders of glass materials for applications as sources RL sources. RL operation is reported for the first time in zinc tellurite glass powders (TZO) doped with neodymium ions (Nd³⁺). TZO glass was prepared by the conventional melt-quenching technique. The materials were subsequently subjected to grinding to obtain particles with an average size of ~ 1µm. All samples showed a wide emission band, due to amplification of the spontaneous emission (ASE) centered at 1068 nm, corresponding to the transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, under pulsed excitation at 585 nm, resonant with transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow \{ {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2} \}$. RL was achieved only for samples with Nd₂O₃ concentrations greater than 2.0% by weight, despite the occurrence of luminescence concentration quenching. Threshold pulse energy (EPE) for laser action were observed at 8 and 5 µJ/mm² for samples doped with 5.0 and 10.0% by weight of Nd₂O₃, respectively. The powders acted simultaneously as gain media and scatterers; RL feedback mechanism is attributed to light reflections at particle and air interfaces. In addition, above the laser threshold, a rapid emission pulse was observed, in the nanosecond range, which is characteristic of the laser action. On the other hand, the photoluminescence and ASE decay time are in the order of microseconds. The experimental data were compared to a rate equation model that corroborates the main results. Thus, the results presented in this work showed that TZO glass can be used as a promising disordered medium for random laser.

Keywords: Random Lasers. Tellurite glasses. Disordered Materials. Rare Earth. Luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estados eletrônicos possíveis para um dado átomo ou molécula.	21
Figura 2.2 - Modelo para descrição estatística da interação entre as partículas.	22
Figura 2.3 - Esquema representando o mecanismo de absorção.	24
Figura 2.4 - Esquema representando o mecanismo de emissão espontânea.	26
Figura 2.5 - Esquema representando o mecanismo da emissão estimulada.	27
Figura 2.6 - Sistema de dois níveis interagindo com um feixe de luz de intensidade I	30
Figura 2.7 - Diagrama da ação laser. (a) A ação do bombeamento promove os átomos do meio ativo para um nível de energia excitado; (b) que decaem espontaneamente para um nível de menor energia; (c) emitindo luz em todas as direções; (d) a luz é amplificada devido à emissão de fótons estimulados, (e) uma fração de luz é transmitida para fora da cavidade, gerando um “feixe de laser”: monocromático, colimado e coerente.	32
Figura 2.8 - Diagrama de energia simplificado para um laser de três níveis.	34
Figura 2.9 - Diferença de população x bombeamento para um sistema de três níveis.	35
Figura 2.10 - Diagrama de energia simplificado para um laser de quatro níveis.	37
Figura 2.11 - Diferença de população x bombeamento para um sistema de quatro níveis.	37
Figura 2.12 - Representação da unidade TeO_4 na estrutura $\alpha\text{-TeO}_2$	40
Figura 2.13 - Diagrama de níveis de energia para os íons Nd^{3+} e algumas importantes transições: (1) bombeamento; (2) relaxações não radiativas povoando o nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$; (3) emissão espontânea e relaxações por fônon; (4) emissão estimulada; (5) relaxação cruzada.	42
Figura 2.14 - Mecanismo da emissão laser no cristal Nd:YAG.	43
Figura 2.15 - Alguns exemplos de cavidades formadas por um par de espelhos.	44
Figura 2.16 - Diagrama representando um laser aleatório.	45
Figura 2.17 - Cálculo do modelamento teórico de acordo com a equação 2.34 para (a, c, e) dinâmica da inversão de população do estado metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ e (b, d, f) emissão estimulada em pó de cristais de $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Energia de Pulso de excitação (EPE): 200 mJ/cm^2 (limiar laser) em (a, b); 400 mJ/cm^2 em (c, d) e 1000 mJ/cm^2 em (e, f). A linha pontilhada representa o pulso de excitação. As curvas foram normalizadas para facilitar a visualização.	54
Figura 2.18 - Resultados ilustrativos de simulações de Monte Carlo, do espalhamento de fótons em meios bidimensionais. As curvas em azul representam o caminho percorrido pelos fótons de bombeamento e as curvas em vermelho representam o caminho dos fótons emitidos (espontâneos e estimulados). Na imagem à esquerda, o coeficiente de absorção na frequência de bombeamento é metade do coeficiente de absorção da amostra mostrada à direita.	55

Figura 3.1 - Fluxograma dos processos envolvidos na fabricação dos materiais vítreos utilizados neste trabalho.	57
Figura 3.2 - Fotos das amostras utilizadas nas diferentes etapas do trabalho. (a) Amostra de pó prensado e (b) amostra de “pó solto”.	58
Figura 3.3 - Representação dos processos envolvidos na preparação das amostras a serem analisadas como meios espalhadores para aplicação em lasers aleatórios: (a) preparação da suspensão (pasta); (b) deposição no substrato; (c) camada de pó obtida; (d) micrografia obtida para a amostra TZO dopada com 1,0 % em peso de Nd ₂ O ₃ a partir de um estereomicroscópio.	60
Figura 3.4 - Amostras modificadas durante a realização de experimentos. (a) Pó prensado e (b) camada de pó depositada sobre lâmina de sílica.	61
Figura 3.5 - Arranjo experimental utilizado para as caracterizações espectroscópicas de absorção óptica.	63
Figura 3.6 - Arranjo experimental para realização das medidas de retroespalhamento coerente.....	64
Figura 3.7 - Arranjo óptico utilizado para a obtenção dos espectros de emissão.	66
Figura 4.1 - Difratoograma referente as amostras TZO dopadas com Nd ₂ O ₃ e do substrato utilizado na realização da medida.	68
Figura 4.2 - Distribuição de tamanho de partículas das amostras TZO dopadas com (a) 0,5, (b) 1,0, (c) 2,0, (d) 5,0 e (e) 10,0 % em peso de Nd ₂ O ₃ . Foram utilizadas curvas log-normal para ajustar os histogramas (curvas pretas). As curvas em vermelho correspondem à distribuição acumulativa de tamanho de partículas.....	69
Figura 4.3 - Micrografia de MEV do pós de vidro TZO dopado com 10,0 % peso de Nd ₂ O ₃ ..	70
Figura 4.4 - (a) Curvas de DSC para o vidro matriz sem dopante e para as amostras dopadas com Nd ₂ O ₃ ; (b) apresentação das temperaturas de transição vítrea (T _g), curva preta, e da diferença entre a temperatura de cristalização (T _x) e de transição vítrea (T _g), curva vermelha.	70
Figura 4.5 - Cone de retroespalhamento coerente para a amostra TZO dopada com 1,0% em peso de Nd ₂ O ₃ , as demais amostras apresentaram resultados semelhantes.....	71
Figura 4.6 - (a) Espectro de absorção para o vidro TZO com Nd ³⁺ (2,0 % peso de Nd ₂ O ₃); (b) espectro absorção para todas as amostras.	72
Figura 4.7 - (a) Espectros de emissão fotoluminescente referente a transição ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2} para os pós de vidros TZO dopados com Nd ³⁺ com concentrações de 0,5 a 10,0 % em peso de Nd ₂ O ₃ sob excitação por um laser de diodo operando em 808 nm; (b) as correspondentes intensidades de emissão (~1068 nm) para todas as amostras em função da concentração de Nd ₂ O ₃	73
Figura 4.8 - (a) Comportamento temporal da fotoluminescência sob excitação por um laser de diodo operando em 808 nm (transição ⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}), medida por um fotodetector rápido acoplado a um osciloscópio. As intensidades foram normalizadas para serem exibidas na mesma escala; (b) tempo de vida do nível de energia ⁴ F _{3/2} em função da concentração de Nd ₂ O ₃	74

Figura 4.9 - Curvas de intensidade emitida x EPE e comportamento temporal do sinal (em ~ 1068 nm) para pós de vidro TZO dopado com Nd³⁺: (a) ilustra as curvas de intensidade emitida x EPE para amostras dopadas com 0,5, 1,0 e 2,0 % em peso de Nd₂O₃; (b) ilustra o comportamento temporal do sinal correspondente para amostra dopada com 1,0% em peso de Nd₂O₃; (c) intensidade x EPE para amostras dopadas com 5,0 e 10,0% em peso de Nd₂O₃; (d) comportamento temporal do sinal para a amostra dopada com 10,0% em peso de Nd₂O₃. (1) bombeamento de laser de diodo de 808 nm, (2) e (3) bombeamento com OPO em 585 nm com 3 e 100 μJ/mm², respectivamente. 76

Figura 4.10 - Espectros de emissão de baixa energia (curva preta) e alta energia (curva vermelha) para as amostras de TZO dopada com (a) 1,0 % peso de Nd₂O₃ e (b) 10,0 % em peso de Nd₂O₃ sob excitação em 585 nm. 77

Figura 4.11 - Resultados da simulação de Monte Carlo para as amostras de vidros TZO dopada com (a) 0,5 % e (b) 10,0 % em peso de Nd₂O₃. 78

Figura 4.12 - (a) Curvas teóricas de Intensidade emitida em 1068 nm x EPE para pós de vidros TZO dopados com Nd³⁺; (b) limiar laser (curva preta) e eficiência de inclinação (curva vermelha) em função da concentração de Nd₂O₃. 80

Figura 4.13 - Dinâmica teórica da emissão em 1068 nm para pós de vidros TZO dopados com 10,0 % Nd₂O₃. A curva preta representa o pulso de excitação e as curvas vermelhas correspondem à emissão Nd³⁺ sob EPE de (a) 0,7 x (EPE)_{th}, (b) 1,8 x (EPE)_{th}, (c) 3,0 x (EPE)_{th} e (d) 20,0 x (EPE)_{th}. 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação entre propriedades de vidros teluritos e silicatos.....	41
Tabela 3.1 - Composição e parâmetros utilizados para a produção dos vidros.....	56
Tabela 4.1 - Temperaturas características para o vidro matriz e paras as amostras TZO dopadas com Nd_2O_3	71
Tabela 4.2 - Livre caminho médio teórico calculado a partir da equação 3.1.	72
Tabela 4.3 - Parâmetros utilizados para o modelo teórico.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASE	<i>Amplified Spontaneous Emission</i> (Emissão espontânea amplificada)
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CW	<i>Continuous wave</i> (Onda contínua)
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Exploratório Diferencial)
EPE	Energia de Pulso de Excitação
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FATEC-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
INCT	Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
Laser	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> (Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação)
LCQ	<i>Luminescence Concentration Quenching</i> (Supressão da Luminescência por Concentração)
LPCM	Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais
LTMFO	Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos
Maser	<i>Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> (Amplificação de Microondas por Emissão Estimulada de Radiação)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PL	Photoluminescence (Fotoluminescência)
REI	<i>Rare Earth Ions</i> (Íons de Terras Raras)
RL	<i>Random Laser</i> (Laser Aleatório)
TZO	TeO ₂ -ZnO
USP	Universidade de São Paulo
YAG	<i>Yttrium aluminium garnet</i> (Granada de alumínio e ítrio)

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Raio do material dopante
c	Velocidade da luz no vácuo
c_n	Velocidade da luz dentro de um material de índice de refração n
i	Representação para um fóton incidente
j	Representação para o dopante em um hospedeiro
l_p	Profundidade de penetração do feixe de bombeamento
l_t	Livre caminho médio de transporte
n	Índice de refração
n_i	Número total da espécie “ i ”
n_j	Número total da espécie “ j ”
n_{col}	Número de colisões esperado
p	Probabilidade de que ocorra uma colisão
t	Tempo
v	Velocidade
x	Tamanho médio das partículas
A	Raio do material hospedeiro
D	Coeficiente de difusão
E	Densidade de energia
$E_{fóton}$	Energia do fóton
E_n	Estado de energia referente ao nível n
I	Intensidade luminosa
I_0	Intensidade luminosa inicial
L	Comprimento
N_f	Número de fótons por unidade de volume
$N_f(\nu_i)$	Número de fótons com frequência ν_i por unidade de volume
$\widetilde{N}_f(\nu)$	Número de fótons por unidade de volume com frequências entre ν e $\nu + d\nu$
N_i	Número de fótons por unidade de volume da espécie “ i ”
N_m	População de Nd^{3+} no estado metaestável ${}^4F_{3/2}$
$N_{Nd^{3+}}$	População total de Nd^{3+}

N_T	Números total de espécies do sistema
$P(t)$	Potência média
S	Área
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_x	Temperatura de cristalização
W	Largura à meia altura
β	Coeficiente de absorção do meio
ζ	Eficiência quântica de excitação do nível metaestável $^4F_{3/2}$
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência do fóton absorvido ou emitido
ν_0	Frequência central da distribuição
ν_{em}	Frequência da radiação emitida pela amostra
ν_{pump}	Frequência de bombeamento
σ_{abs}	Seção de choque de absorção
$\sigma_{abs}(\nu_i)$	Seção de choque de absorção para a frequência ν_i
σ_{abs}^0	Seção de choque de absorção central da distribuição
σ_{em}	Seção de choque de emissão
σ_{est}	Seção de choque de emissão estimulada
τ	Tempo de decaimento radiativo
τ_{esp}	Tempo de decaimento radiativo espontâneo
τ_{res}	Tempo de residência dos fótons emitidos
ϕ	Densidade de fótons
ΔE	Variação de energia
ΔN	Diferença de população
ΔT	Variação de Temperatura
$\Delta \nu$	Largura da distribuição de frequências

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Princípios da operação do Laser	20
2.1.1 Equações de Taxa.....	22
2.1.2 Absorção	23
2.1.3 Emissão Espontânea.....	26
2.1.4 Emissão Estimulada	27
2.1.5 Modelo de Einstein	28
2.1.6 Saturação	30
2.2 Componentes de um laser convencional	31
2.2.1 Bombeamento	32
2.2.1.1 Sistemas de três níveis	34
2.2.1.2 Sistema de quatro níveis	36
2.2.2 Meio de ganho.....	38
2.2.2.1 Vidros óxidos de telúrio	39
2.2.2.2 Neodímio	41
2.2.3 Cavityde	43
2.3 Laser Aleatório	45
2.3.1 Espalhamento da Luz.....	46
2.3.2 Múltiplo Espalhamento da Luz.....	48
2.3.3 Laser aleatório com realimentação coerente x incoerente	49
2.3.3.1 Laser aleatório incoerente	49
2.3.3.2 Laser aleatório coerente	50
2.3.4 Lasers Aleatórios de Neodímio.....	51
2.4 Modelagem teórica	52
3 MATERIAIS E MÉTODOS	56
3.1 Produção dos vidros	56
3.2 Preparação das amostras	58

3.3	Caracterização estrutural, granulométrica e térmica	61
3.3.1	Difração de raios X (DRX)	61
3.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
3.3.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	62
3.4	Caracterização das propriedades ópticas	62
3.4.1	Obtenção dos espectros de absorção	62
3.4.2	Cone de retroespalhamento coerente	63
3.4.3	Obtenção dos espectros de emissão	65
3.4.4	Obtenção das curvas de energia de bombeamento x intensidade	66
3.4.5	Tempo de decaimento radiativo	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
4.1	Resultados das caracterizações dos vidros e pós utilizados	68
4.2	Caracterização do laser aleatório	74
5	CONCLUSÕES	82
6	PUBLICAÇÕES	85
7	REFERÊNCIAS¹	86

1 INTRODUÇÃO

A história do desenvolvimento dos lasers remonta grandes avanços científicos realizados no fim do século XIX e início do século XX com a descoberta do processo físico fundamental para a ação laser, a emissão estimulada de radiação, proposta em 1917 por Einstein.¹ Porém o primeiro laser, como os comercializados atualmente, só foi demonstrado em 1960 por Theodore Maiman.² Pouco antes, em 1958, Charles Townes e Arthur Schawlow publicaram um artigo de extrema importância para o desenvolvimento dos lasers, denominado “Infrared and Optical Masers”.³ O Maser, acrônimo para “*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*”, era um dispositivo similar ao laser, porém o sistema de amplificação operava na região de microondas, o que limitava a sua utilização. Atualmente é possível obter lasers operando em uma vasta região do espectro eletromagnético, desde o ultravioleta, visível, e infravermelho, fazendo com que eles possuam uma ampla gama de aplicações, cirúrgicas⁴, dermatológicas⁵, odontológicas⁶, e sobretudo, dentro do próprio campo da fotônica.⁷

Os lasers são compostos basicamente por três elementos distintos: uma fonte de bombeamento, que fornece energia ao sistema; uma cavidade óptica ressonante, responsável pelo confinamento da luz, permitindo a realimentação do sistema; e o meio de ganho, responsável por emitir luz no comprimento de onda de ação laser. Convencionalmente, a cavidade ressonante é constituída por superfícies reflexivas bem definidas, em geral, um conjunto de pelo menos dois espelhos que têm a função de gerar a realimentação necessária para a amplificação óptica, conferindo ao feixe de luz gerado, uma direção bem definida, uma alta densidade de energia e uma alta coerência temporal e espacial.⁸ A oscilação de luz, dentro da cavidade, é obtida quando a energia de bombeamento supera um valor limite, chamado de limiar laser, de tal sorte que o ganho produzido pela realimentação supera as perdas dentro desse conjunto ressonante.^{9,10} É importante destacar que as perdas dentro da cavidade estão fortemente associadas, por exemplo, ao espalhamento de luz. Dessa forma, pode-se acrescentar aqui a importância da qualidade do material que compõe o meio de ganho, pois heterogeneidades produzidas pela presença de impurezas, ou mesmo por defeitos, rugosidade de superfície e porosidades, podem gerar espalhamento de luz, que nesse sistema, é um dos responsáveis por perda de eficiência laser.¹¹

No entanto, em 1966, Ambartsumyan e colaboradores¹² publicaram um trabalho onde substituíam um dos espelhos de uma cavidade de Fabry-Perot (utilizadas em lasers convencionais) por um meio espalhador e mesmo assim foi observada ação laser. Porém, diferentemente do laser convencional, onde os modos ópticos são isolados, todos os modos interagem entre si nesse novo sistema. No ano seguinte, Letokhov¹³ demonstrou a possibilidade de geração de laser sem a utilização de cavidade ressonante, baseando-se apenas no espalhamento de luz, que viria a ser chamado de laser aleatório - *random laser* (RL).

As fontes de lasers aleatórios não possuem uma cavidade ressonante pré-definida.⁹ É justamente o espalhamento múltiplo da luz que gera a realimentação necessária para a amplificação óptica e, por esse motivo, os lasers aleatórios são emitidos em várias direções e possuem coerências temporais e espaciais muito baixas, o que é vantajoso, por exemplo, para obtenção de imagens de alta definição, livres de granulação.¹⁴ Algumas outras possibilidades de utilização dos lasers aleatórios que já foram demonstradas na literatura são a espectroscopia com super resolução espectral¹⁵, mapeamento de tecidos cancerígenos¹⁶, sensores de temperatura¹⁷, lasers aleatórios sintonizáveis e flexíveis utilizando fita dupla face¹⁸, assim como lasers bombeados eletricamente baseados em ZnO.¹⁹

Nos lasers aleatórios, assim como nos demais lasers, quando a energia de bombeamento está abaixo da energia de limiar laser, a emissão obtida possui intensidade relativamente baixa, largo espectro de emissão, e longo tempo de decaimento radiativo da emissão. Mas, à medida que o bombeamento ultrapassa esse valor limite, o pulso de emissão se torna, repentinamente, algumas ordens de magnitude mais intensas, mais curtas no tempo e, em geral, mais estreitas no espectro.⁸

Nos últimos anos, vários meios desordenados, como suspenções de dielétricos ou nanopartículas metálicas, pós micro/nanocristalinos dopados com íons de terras raras - *rare earth ions* (REI), pontos quânticos semicondutores, fibras ópticas e polímeros dopados com íons de terras raras, foram usados para obter emissão de laser aleatório.^{9,20-23} Nesses tipos de lasers, a realimentação óptica é obtida pelo espalhamento de luz devido a heterogeneidades no índice de refração dentro de um meio desordenado.^{24,25} Por exemplo, a ação de laser aleatório em pós micro/nanocristalinos dopados com íons de neodímio (Nd³⁺) foi amplamente

demonstrada^{8,21,26-30}, e recentemente foi evidenciado que o aumento da concentração de Nd³⁺ em nanocristais de borato (Nd:YBO₃) pode reduzir o limiar de ação de laser aleatório, apesar da ocorrência de supressão da emissão luminescente por concentração - *luminescence concentration quenching* (LCQ).³¹

Entretanto, relatos sobre investigações em pós de vidros dopados com íons de terras raras como meio de ganho e de espalhamento para lasers aleatórios não são comuns na literatura. Tanto quanto sabemos, o único relato sobre esse tipo de laser baseado em pós de vidros foi apresentado por Oliveira et al.³², e uma razão para a ausência de mais artigos pode estar relacionada ao dano óptico, que ocorre quando alguns vidros são excitados com pulsos de laser de alta energia. Além disso, o alargamento inhomogêneo de transições eletrônicas de REI em vidros^{33,34} pode contribuir para aumentar o limiar de energia para obter a emissão laser. Ainda assim, a riqueza de detalhes dos seus espectros de emissão e o grande número de transições lasers já conhecidas para os íons de terras raras justificam a busca de laser aleatórios baseados em pós de vidros dopados com REI.

Embora a investigação desse tipo de laser à base de pós de vidros seja bastante desafiadora, algumas matrizes vítreas conhecidas, apresentam alta solubilidade para REI, podendo ser materiais promissores para operação de laser aleatório. Entre os possíveis candidatos não cristalinos para meios desordenados, os vidros teluritos apresentam inúmeras propriedades atrativas, como alto índice de refração (~ 2,0), alta suscetibilidade óptica não linear, alta estabilidade química e baixa energia de fônon (~ 700 cm⁻¹).^{35,36} Essas características dos vidros teluritos são fundamentais para favorecer as transições radiativas, contribuindo assim, para a emissão laser. De fato, vidros teluritos com composição semelhante a estudada neste trabalho já mostraram ação laser.^{37,38} Além disso, vidros teluritos dopados com Eu³⁺ já provaram ser matrizes adequadas para aumentar a eficiência de células solares.³⁹ Filmes finos amorfos de TeO₂ - ZnO (TZO) com nanopartículas de ouro também se mostraram interessantes para aplicações em memórias ópticas.⁴⁰ Além disso, demonstrou-se recentemente que o vidro TZO dopado com Nd³⁺ é adequado para amplificação óptica no infravermelho próximo (NIR).⁴¹ No entanto, micro/nanopartículas vítreas de TZO não foram investigadas como possíveis meios de ganho e de espalhamento para laser aleatório.

O principal objetivo deste trabalho é, portanto, obter e caracterizar materiais espalhadores de luz baseados em vidros teluritos de zinco (TZO) dopados com íons de neodímio (Nd^{3+}) para aplicações em lasers aleatórios, bem como esclarecer algumas de suas propriedades básicas neste tipo de material, como valores da energia de limiar laser, bem como entender a influência da concentração de Nd^{3+} na composição do vidro TZO.

Na seção 2 desta dissertação são introduzidos, primeiramente, os principais conceitos pertinentes ao estudo aqui apresentado, bem como os principais processos responsáveis pela ação laser. Também são discutidas as principais vantagens e desvantagens dos lasers baseados em matrizes vítreas em relação a matrizes cristalinas, bem como a importância da terra-rara neodímio como meio ativo nos lasers de estado sólido. Ainda na seção 2 são abordados os principais processos envolvidos na obtenção de lasers aleatórios, com especial atenção para aqueles que utilizam materiais na forma de pó dopados com íons de neodímio. Na seção 3 são apresentados os materiais e processos de produção necessários para a obtenção das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas. A seção 4 apresenta os resultados das caracterizações das propriedades morfológicas e espectroscópicas dos pós de vidros TZO dopados com Nd^{3+} , e a demonstração inequívoca de laser aleatório é relatada. Os resultados experimentais são sustentados por um modelo de equações de taxas que corroboram os principais resultados obtidos. E nas seções 5, 6 e 7 são apresentadas, respectivamente, as conclusões finais, as principais publicações decorrentes desta pesquisa e a bibliografia utilizada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Princípios da operação do Laser

A palavra laser é um acrônimo para a expressão em inglês “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”, que quer dizer amplificação de luz por emissão estimulada de radiação. Dessa forma, mesmo sendo utilizada comumente para descrever um “dispositivo laser”, a palavra laser descreve na verdade um processo: a amplificação óptica por emissão estimulada de radiação.⁴²

Um dispositivo laser opera extraindo energia de um sistema que pode ser de estado sólido, líquido ou gasoso.¹⁰ Este trabalho tem como foco, lasers de estado sólido baseado em matrizes vítreas dopadas com Nd³⁺.

Os lasers de estado sólido são geralmente compostos por cristais ou vidros que servem como matrizes hospedeiras para materiais “ativos”, conhecidos como dopantes.⁴³ Os átomos do material dopante contribuem para a ação laser através da interação entre luz e matéria. Assim, para entender os processos responsáveis por possibilitar a construção de um “dispositivo laser” é necessário entender como os átomos interagem com a radiação eletromagnética, que aqui será chamada simplesmente como luz, seja ela pertencente ao espectro visível ou não.

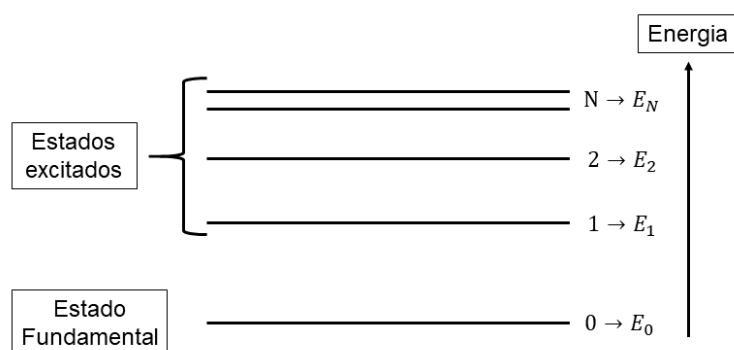
Para cada átomo há uma distribuição característica de níveis ou estados de energia, chamados de estados permitidos, e os valores das energias de cada estado são distintos, formando uma “coleção” de níveis de energia característica deste átomo⁴², como é ilustrado na Figura 2.1.

Na Figura 2.1, é possível observar que existe um estado fundamental, de menor energia, e “estados excitados” de energia mais alta. Em um átomo isolado, o seu estado de energia corresponde basicamente ao nível de energia dos seus elétrons, isto é, existem níveis de energia bem definidos e os elétrons com maior energia ocupam níveis mais energéticos, e os de menor energia ocupam níveis menos energéticos. Uma mudança de um estado de energia para outro, chamado de transição, está associado com a emissão ou absorção de um fóton, que por sua vez é causada pela transição de elétrons entre esses estados. O comprimento de onda de uma radiação absorvida ou emitida é dada pela relação de frequência de Bohr:^{10,42,44}

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (2.1)$$

onde a frequência do fóton absorvido ou emitido ν está relacionada a diferença de energia entre os níveis E_1 e E_2 , e $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ é a constante de Planck.

Figura 2.1 - Estados eletrônicos possíveis para um dado átomo ou molécula.



Fonte: Adaptado de Rodrigues, Nicolau A. S. (2019).

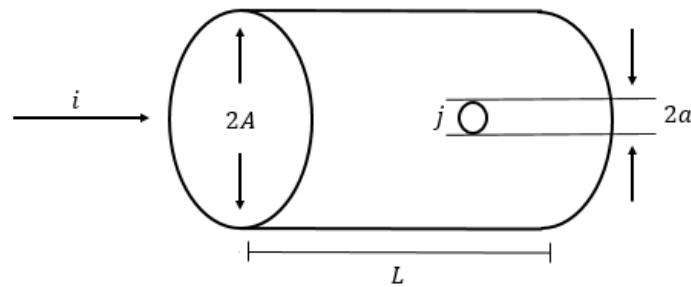
É importante salientar que ao considerar um sistema com muitos átomos presentes em uma matriz, seja ela vítrea ou cristalina, a presença de outros átomos dopantes (interação dopante-dopante) e a presença dos átomos da própria matriz (interação dopante-matriz), distorcem os níveis de energia dos átomos desse sistema, ou seja, o comportamento óptico desse material depende muito da concentração do dopante (material ativo), assim como da escolha da matriz hospedeira, relacionadas em geral, a eficiência da mesma em favorecer transições radiativas.¹⁰

De maneira simplificada, existem três tipos de interações possíveis entre um sistema de átomos e a luz (radiação eletromagnética) que são de interesse para o estudo dos lasers: absorção, emissão espontânea e emissão estimulada. Por se tratar de processos que envolvem um número muito grande de espécies (fótons, elétrons e átomos), são utilizadas ferramentas estatísticas. Dessa forma, o objetivo das próximas seções é descrever a interação entre a luz e a matéria supondo que ela ocorre por meio de colisões, ou seja, colisões entre fótons e o material ativo.

2.1.1 Equações de Taxa

A interação entre a luz e a matéria será descrita estatisticamente através de “colisões” entre fótons e o material ativo (dopante), como representado na Figura 2.2.

Figura 2.2 - Modelo para descrição estatística da interação entre as partículas.



Fonte: Adaptado de Rodrigues, Nicolau A. S. (2019).

O material ativo (dopante) é representado pela partícula j de diâmetro $2a$ e distribuído aleatoriamente no volume de um cilindro (material hospedeiro) com diâmetro $2A$ e comprimento L . O fóton é representado pela partícula i , que possui volume desprezível. A posição do dopante (j) dentro do cilindro e a posição atingida pelo fóton (i) no material são aleatórias, então a probabilidade de que ocorra uma colisão entre elas é dada pela razão entre a área da seção transversal desse dopante e a área de seção transversal do próprio material hospedeiro.

$$p = \frac{\pi a^2}{\pi A^2} = \left(\frac{a}{A}\right)^2 \quad (2.2)$$

Se houver n_j partículas no volume cilíndrico e n_i partículas o atravessando, o número de colisões esperado (n_{col}) é dado pelo produto

$$n_{col} = n_i n_j p = n_i n_j \left(\frac{a}{A}\right)^2. \quad (2.3)$$

As equações 2.2 e 2.3 podem ser aplicadas ao tipo de situação proposta por este trabalho, pois o diâmetro de fótons é desprezível comparado com átomos ou moléculas. Dessa forma, considerando-se $t = L/v$ o tempo que “ i ” leva para atravessar o comprimento L do cilindro, onde v é a velocidade da partícula “ i ” nesse

meio, tem-se que o número esperado de colisões (interações) por unidade de tempo é dado por:

$$\begin{aligned}\frac{dn_{col}}{dt} &= \frac{n_{col}}{t} = n_i n_j \frac{\pi a^2 v}{\pi A^2 L} = \frac{n_i n_j \pi a^2 v}{V} \\ \frac{d\left(\frac{n_{col}}{V}\right)}{dt} &= \pi a^2 v \frac{n_i}{V} \frac{n_j}{V} \\ \frac{dN_{col}}{dt} &= \sigma v N_i N_j\end{aligned}\quad (2.4)$$

onde σ é a área da seção transversal da partícula j no interior do material hospedeiro e N_i e N_j são, respectivamente, as populações de partículas i e j . Entende-se população como o número de partículas por unidade de volume.

Apesar dos processos de colisões não serem representações exatas da interação entre a luz e a matéria, a equação 2.4 é uma boa aproximação para esse processo, além de permitir a utilização de uma ferramenta muito útil na descrição da operação de um laser: as equações de taxa. Essas são equações de balanço cuja principal função é descrever a variação de determinada população à medida que ocorrem interações entre as partículas presentes.^{10,42,44}

A equação 2.4 é frequentemente representada da seguinte forma:

$$\frac{dN_i}{dt} = \pm \sigma v N_i N_j \quad (2.5)$$

onde σ é chamada de seção de choque.

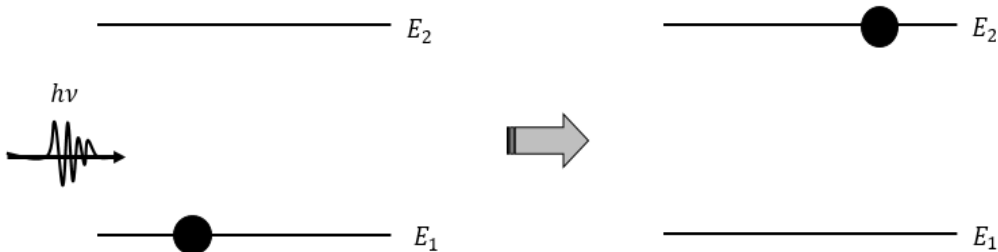
A equação 2.5 traduz a seguinte situação: à medida que o tempo passa, e a interação ocorre, a população da espécie i varia, e o sinal no lado direito da equação indica se esse processo aumenta a população de i (sinal positivo) ou diminui a sua população (sinal negativo).

2.1.2 Absorção

Com base nas discussões realizadas na seção anterior, é possível analisar um importante processo de interação entre fóton e matéria: a absorção.

Suponha a existência de um sistema com apenas dois níveis de energia E_1 e E_2 . Considere, neste caso, que a energia do nível 2 é maior que a energia do nível 1, ou seja, $E_2 > E_1$. Se um átomo se encontra no nível 1 e sobre ele incide um fóton, existe uma probabilidade de o átomo absorver o fóton e ser excitado para o nível 2. Uma condição fundamental para que isso ocorra é que a energia do fóton seja coincidente com a diferença de energia entre esses dois níveis, ou seja, $E_{fóton} = h\nu = E_2 - E_1$, para que o princípio de conservação de energia seja respeitado. Essa propriedade é chamada de condição de ressonância. A Figura 2.3 esquematiza o processo de absorção.

Figura 2.3 - Esquema representando o mecanismo de absorção.



Fonte: Adaptado de Rodrigues, Nicolau A. S. (2019).

O processo de absorção pode ser descrito usando as equações de taxa mostradas nas equações 2.6, que descrevem a interação entre fótons e átomos no nível 1:

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= -\sigma_{abs}c_n N_f N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= +\sigma_{abs}c_n N_f N_1 \\ \frac{dN_f}{dt} &= -\sigma_{abs}c_n N_f N_1\end{aligned}\quad (2.6)$$

onde N_1 e N_2 são as populações de átomos nos níveis de energia 1 e 2, respectivamente, N_f é o número de fótons por unidade de volume, σ_{abs} é a seção de choque de absorção, $c_n = c/n$ é a velocidade da luz no material (n é o índice de refração do material e c é a velocidade da luz no vácuo).

Observa-se que, nas equações 2.6, o fato de ser possível escrever o mesmo processo (nesse caso a absorção) como a variação da população de três espécies diferentes, indica que essas populações estão conectadas: a absorção de um fóton por uma átomo reduz a população do nível 1 em uma unidade (sinal negativo), aumenta a população do nível 2 em uma unidade (sinal positivo), e reduz a população de fótons em uma unidade (sinal negativo).

Outro ponto importante a ser analisado é que existe uma dependência da absorção com a frequência incidente, atribuindo um perfil de absorção à seção de choque nas equações 2.6, isto é,

$$\sigma_{abs} = \sigma_{abs}(\nu) = \sigma_{abs}^0 \frac{1}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu/2}\right)^2} \quad (2.7)$$

onde σ_{abs}^0 e ν_0 são a seção de choque de absorção e a frequência central da distribuição, respectivamente, e $\Delta\nu$ está relacionada a largura da distribuição.

Supondo que uma fonte de luz com várias frequências incide em um meio observador, a equação de taxa para a redução da população do nível 1 é dada por

$$\frac{dN_1}{dt} = - \left(\sum_i \sigma_{abs}(\nu_i) N_f(\nu_i) \right) c_n N_1 \quad (2.8)$$

onde $N_f(\nu_i)$ é o número de fótons com frequência ν_i por unidade de volume.

Dessa forma a equação 2.6 pode ser reescrita na forma

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= - \left(\int_0^\infty \sigma_{abs}(\nu_i) \widetilde{N}_f(\nu_i) d\nu \right) c_n N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= + \left(\int_0^\infty \sigma_{abs}(\nu_i) \widetilde{N}_f(\nu_i) d\nu \right) c_n N_1. \\ \frac{d\widetilde{N}_f(\nu)}{dt} &= -\sigma_{abs}(\nu_i) \widetilde{N}_f(\nu_i) c_n N_1 \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde $\widetilde{N}_f(\nu) d\nu$ é o número de fótons por unidade de volume com frequências entre ν e $\nu + d\nu$, que caracteriza uma distribuição espectral do feixe de luz.

As equações 2.9 descrevem a situação que ocorre na prática com uma fonte de luz, isto é, a luz não é formada por apenas um comprimento de onda, mas sim por uma distribuição em torno de um comprimento de onda central de frequência ν_i . Outro

ponto importante é observar que a seção de choque de absorção carrega a informação de como o átomo absorve fótons em função da frequência.⁴²

2.1.3 Emissão Espontânea

A Figura 2.4 ilustra a situação na qual existe a probabilidade de um átomo no estado excitado decair para o nível de menor energia emitindo um fóton com energia igual a diferença de energia entre os níveis. Este processo é chamado de emissão espontânea.

A equação de taxa que descreve a variação da população do nível excitado devido a este processo é:

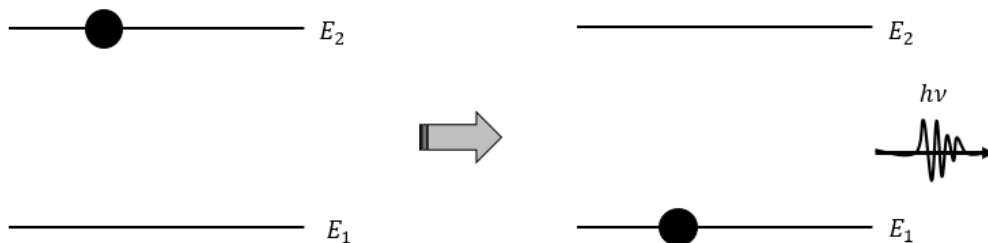
$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_{esp}}. \quad (2.10)$$

Com solução

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-\frac{t}{\tau_{esp}}} \quad (2.11)$$

onde τ_{esp} , chamado de tempo de decaimento espontâneo (tempo de vida espontâneo), é o tempo característico para a transição em questão. Este tempo é característico do material e, em geral, cada nível de energia de um mesmo átomo possui tempos de vida diferentes.

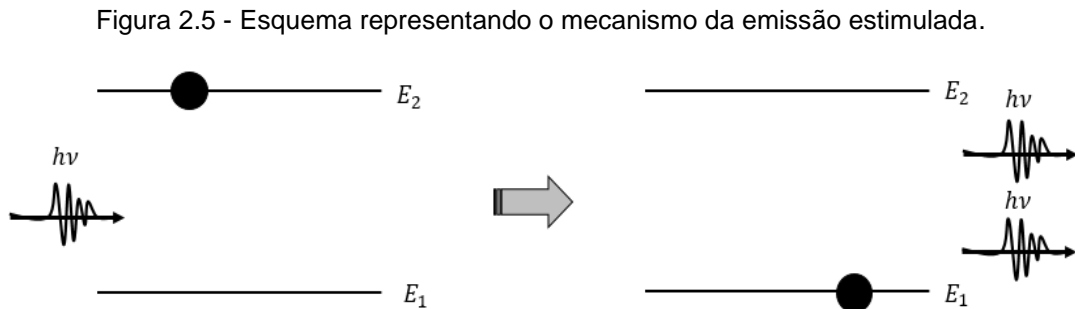
Figura 2.4 - Esquema representando o mecanismo de emissão espontânea.



Fonte: Adaptado de Rodrigues, Nicolau A. S. (2019).

2.1.4 Emissão Estimulada

A emissão estimulada foi postulada por Einstein quando ele estudava a radiação de corpo negro.⁴² Neste processo, um fóton interage com um átomo excitado, sem ser absorvido, fazendo com que o mesmo emita um segundo fóton, e uma condição necessária para que isso ocorra é que a energia do fóton incidente deve ser igual a diferença de energia entre os níveis no qual ocorre a emissão. Este segundo fóton, chamado de fóton gêmeo, possui mesma frequência, direção e fase do primeiro. A Figura 2.5 esquematiza esse processo.



Fonte: Adaptado de Rodrigues, Nicolau A. S. (2019).

O processo de emissão estimulada pode ser descrito usando as equações de taxa como:

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= +\sigma_{est}c_n N_f N_2 \\ \frac{dN_2}{dt} &= -\sigma_{est}c_n N_f N_2 \\ \frac{dN_f}{dt} &= +\sigma_{est}c_n N_f N_2\end{aligned}\quad (2.12)$$

onde σ_{est} é a seção de choque de emissão estimulada.

Da mesma forma que no processo de absorção, a seção de choque de emissão estimulada possui uma dependência com a frequência da radiação incidente,

$$\sigma_{est} = \sigma_{est}(\nu) \quad (2.13)$$

e também possui uma distribuição espectral do feixe emitido, onde $\widetilde{N}_f(\nu)d\nu$ é o número de fótons por unidade de volume com frequências entre ν e $\nu + d\nu$. Dessa

forma, as equações de taxa que descrevem a emissão estimulada são dadas pelas equações 2.14:

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= + \left(\int_0^\infty \sigma_{est}(\nu) \widetilde{N}_f(\nu) d\nu \right) c_n N_2 \\ \frac{dN_2}{dt} &= - \left(\int_0^\infty \sigma_{est}(\nu) \widetilde{N}_f(\nu) d\nu \right) c_n N_2. \\ \frac{d\widetilde{N}_f(\nu)}{dt} &= + \sigma_{est}(\nu) \widetilde{N}_f(\nu) c_n N_2\end{aligned}\quad (2.14)$$

2.1.5 Modelo de Einstein

Como mencionado anteriormente, a emissão estimulada de radiação foi proposta por Einstein por ocasião do estudo da radiação emitida por um corpo negro. Dessa forma, considera-se a existência de um determinado gás no interior de uma cavidade que se comporta como um corpo negro e que os átomos ou moléculas deste gás interagem com a radiação eletromagnética, como descrito nos processos de absorção, emissão espontânea e estimulada, e ainda que esses três processos ocorrem simultaneamente em equilíbrio termodinâmico, assim a equação de taxa do primeiro nível de energia é dada por

$$\frac{dN_1}{dt} = - \left(\int_0^\infty \sigma_{abs}(\nu) \widetilde{N}_f(\nu) d\nu \right) c_n N_1 + \left(\int_0^\infty \sigma_{est}(\nu) \widetilde{N}_f(\nu) d\nu \right) c_n N_2 + \frac{N_2}{\tau_{esp}} = 0. \quad (2.15)$$

Considerando-se ainda que às seções de choque de absorção e de emissão estimulada, dependem apenas da frequência e que a frequência de ressonância é ν_0 , tem-se que

$$- \left(\int_0^\infty \sigma_{abs}(\nu) d\nu \right) \widetilde{N}_f(\nu_0) c_n N_1 + \left(\int_0^\infty \sigma_{est}(\nu) d\nu \right) \widetilde{N}_f(\nu_0) c_n N_2 + \frac{N_2}{\tau_{esp}} = 0 \quad (2.16)$$

Com solução,

$$N_2 = N_1 e^{-\frac{h\nu_0}{k_B T}} \quad (2.17)$$

onde, $k_B = 1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do corpo negro.

E assim

$$\tilde{N}_f(\nu_0) = \frac{1}{c_n \tau_{esp} \int_0^\infty \sigma_{est}(\nu) d\nu} \frac{1}{\frac{\int_0^\infty \sigma_{abs}(\nu) d\nu}{\int_0^\infty \sigma_{est}(\nu) d\nu} e^{\frac{h\nu_0}{k_B T}} - 1}. \quad (2.18)$$

Como $\tilde{N}_f(\nu_0)$ é o número de fótons com frequência ν_0 por unidade de volume, por unidade de frequência, se for multiplicado por $h\nu_0$ obtém-se a densidade espectral de energia, descrita pela função de Planck.⁴² Logo

$$\frac{h\nu_0}{c_n \tau_{esp} \int_0^\infty \sigma_{est}(\nu) d\nu} \frac{1}{\left(\frac{\int_0^\infty \sigma_{abs}(\nu) d\nu}{\int_0^\infty \sigma_{est}(\nu) d\nu} e^{\frac{h\nu_0}{k_B T}} - 1 \right)} = \frac{8\pi h\nu_0^3}{c_n^3} \frac{1}{\left(e^{\frac{h\nu_0}{k_B T}} - 1 \right)} \quad (2.19)$$

Comparando termo a termo, tem-se inicialmente

$$\frac{\int_0^\infty \sigma_{abs}(\nu) d\nu}{\int_0^\infty \sigma_{est}(\nu) d\nu} = 1. \quad (2.20)$$

Se for suposto que a seção de choque de emissão estimulada tem o mesmo perfil espectral da absorção, temos, como consequência da equação (2.20), que

$$\sigma_{abs}(\nu) = \sigma_{est}(\nu), \quad (2.21)$$

isto é, para uma transição óptica entre um sistema formado por apenas dois níveis de energia, a seção de choque de absorção é igual a seção de choque de emissão estimulada.

Uma consequência que pode ser vista aqui é que em um sistema com apenas dois níveis de energia, existe igual probabilidade de um fóton incidente causar uma emissão estimulada ou uma absorção pelo sistema, visto que suas seções de choque são iguais.

A partir da equação (2.19) é possível obter uma relação entre a seção de choque e o tempo de vida espontâneo do nível de maior energia

$$\int_0^\infty \sigma_{abs}(\nu) d\nu = \frac{c_n^2}{8\pi\nu_0^2 \tau_{esp}} \quad (2.22)$$

sendo assim, é possível estabelecer uma relação entre os três processos ressonantes de interação radiação/matéria.

2.1.6 Saturação

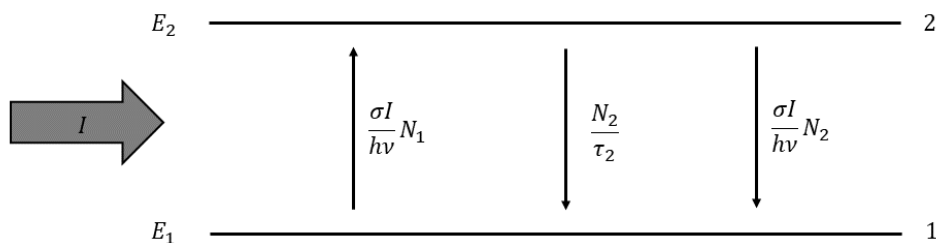
O objetivo desta seção é examinar o comportamento da absorção e emissão entre dois níveis N_1 e N_2 na presença de uma fonte de emissão monocromática de intensidade I e frequência ν . Para simplificar, assume-se que os níveis são não degenerados, isto é, cada nível de energia representa apenas um estado quântico.⁴⁴ Considere primeiro o caso em que I é suficientemente fraco para que as populações dos dois níveis, N_1 e N_2 , não difiram significativamente de seus valores de equilíbrio térmico. Dessa forma, tem-se $N_1 > N_2$ (frequentemente $N_1 \gg N_2$) e o processo de absorção, de taxa $\left[N_1 \times \left(\frac{\sigma I}{h\nu} \right) \right]$, irá dominar em relação ao processo de emissão estimulada, de taxa $\left[N_2 \times \left(\frac{\sigma I}{h\nu} \right) \right]$, ou seja, mais átomos sofrem a transição de $1 \rightarrow 2$ do que a transição $2 \rightarrow 1$. Conseqüentemente, à medida que a intensidade incidente aumenta, N_2 se torna cada vez maior, até que para valores suficientemente altos de intensidade I , as populações dos dois níveis tenderão a se igualar. Esse fenômeno é conhecido como saturação.^{10,42,44}

A equação de taxa para o nível 2 devido aos efeitos combinados de absorção, emissão estimulada e emissão espontânea (radiativa e não radiativa) pode ser descrita como ilustrada na Figura 2.6, da seguinte forma

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\sigma I}{h\nu} (N_1 - N_2) - \frac{N_2}{\tau_2}, \quad (2.23)$$

Com $N_1 + N_2 = N_T = cte.$

Figura 2.6 - Sistema de dois níveis interagindo com um feixe de luz de intensidade I .



Fonte: Adaptado de Rodrigues, Nicolau A. S. (2019).

Definindo-se a diferença de população $\Delta N = N_1 - N_2$, tem-se em regime estacionário ($dN_2/dt = 0$),

$$\Delta N = \frac{N_T}{1 + \frac{I}{I_s}} \quad (2.24)$$

onde

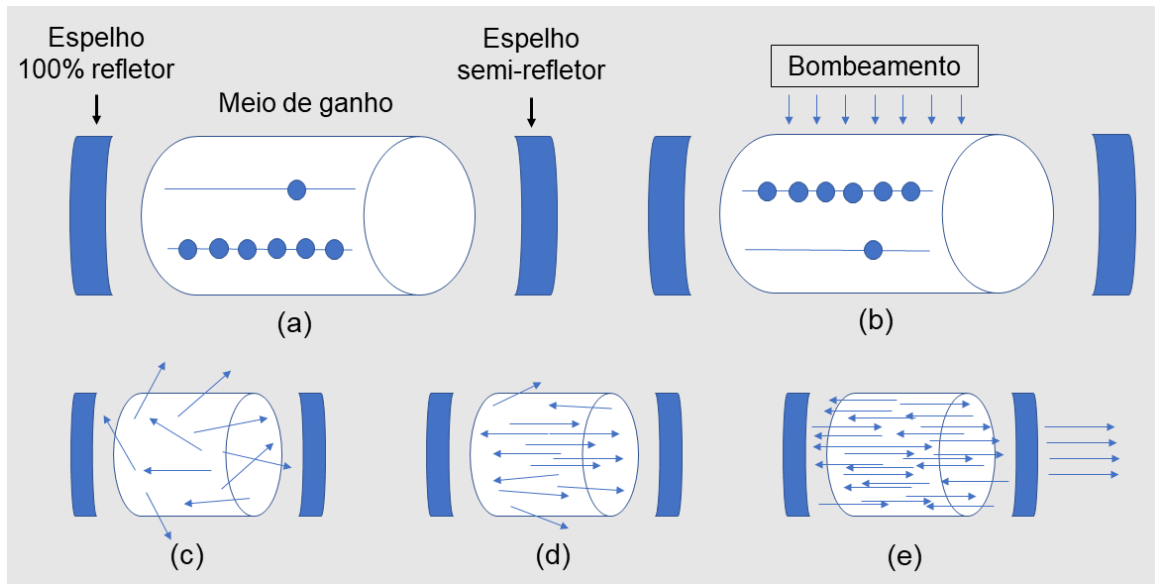
$$I_s = \frac{h\nu}{2\sigma\tau_2}, \quad (2.25)$$

é a intensidade de saturação, definida como aquela onde a diferença de população cai para a metade. Na equação 2.24 pode-se observar que sempre $N_1 > N_2$, ou seja, na interação entre a radiação e um sistema de dois níveis, não há como provocar a situação na qual $N_2 > N_1$. Este resultado terá consequências importantes durante as análises de sistemas onde é possível obter laser.

2.2 Componentes de um laser convencional

Um laser é um oscilador quântico composto basicamente por três elementos distintos: a fonte de excitação (bombeamento), o meio ativo (meio de ganho) e a cavidade ressonante (realimentação).^{10,44} O meio ativo é um meio material, sólido, líquido ou gasoso, que quando adequadamente excitado emite luz em determinados comprimentos de onda. O bombeamento é um mecanismo que fornece energia ao meio ativo de forma seletiva, de modo que ele passe a se comportar como um amplificador para determinados comprimentos de onda, ou seja, se a luz emitida for reinjetada no meio ativo, a fração que corresponde a esse determinado comprimento de onda será amplificada. A cavidade ressonante, constituída basicamente por um par de espelhos, promove a realimentação do oscilador. A ação laser pode então ser descrita como esquematizado na Figura 2.7.

Figura 2.7 - Diagrama da ação laser. (a) A ação do bombeamento promove os átomos do meio ativo para um nível de energia excitado; (b) que decaem espontaneamente para um nível de menor energia; (c) emitindo luz em todas as direções; (d) a luz é amplificada devido à emissão de fótons estimulados, (e) uma fração de luz é transmitida para fora da cavidade, gerando um “feixe de laser”: monocromático, colimado e coerente.



Fonte: Adaptado de Rodrigues, Nicolau A. S. (2019).

A seguir são descritas algumas características de cada um desses três componentes principais dos lasers: bombeamento, meio ativo e cavidade.

2.2.1 Bombeamento

Considere-se um sistema de apenas dois níveis de energia sendo iluminado por um feixe de luz com intensidade I_0 . Considere-se ainda que os fótons incidentes são ressonantes com o sistema, isto é, a energia dos fótons incidentes e a diferença de energia entre os níveis do sistema é a mesma.

Para se considerarem os efeitos tanto da absorção quanto da emissão estimulada na propagação do feixe de luz utiliza-se a Lei de Beer-Lambert⁴², que descreve como um feixe de radiação é absorvido no limite em que a perturbação do feixe de luz nas populações dos níveis de energia é desprezível. Assim, pode-se escrever a taxa com que a intensidade do feixe diminui devido a absorção (sinal negativo) e aumenta devido a emissão estimulada (sinal positivo), como:

$$\frac{dI}{dt} = -\sigma c_n I N_1 + \sigma c I N_2 \quad (2.26)$$

ou ainda

$$\frac{dI}{dt} = \sigma c_n I (N_2 - N_1) \quad (2.27)$$

onde $\sigma(N_2 - N_1) = \beta$ é chamado de coeficiente de absorção do meio, e c_n é a velocidade da luz no meio material.

Segundo Rodrigues⁴², a principal característica de um meio ativo laser é o de funcionar como amplificador de luz, o que não acontece naturalmente nos meios absorvedores. Pela Lei de Beer-Lambert, assim como na sua variante mostrada na equação 2.27, a amplificação ocorre quando $\beta < 0$, isto é, deve ocorrer a seguinte situação $N_2 > N_1$, denominada “inversão de população”. Como, pela Lei de Boltzmann, a tendência natural, em equilíbrio térmico, é que os níveis de maior energia sejam menos populados que os inferiores, o laser é necessariamente um sistema fora do equilíbrio.

A condição $N_2 > N_1$ pode ser alcançada com a adição de energia externa através de um processo chamado de bombeamento. O bombeamento é definido como qualquer processo de excitação seletiva que permita inversão de população.⁴² Por outro lado, como visto na seção 2.1.6, não é possível obter inversão de população em um sistema com apenas dois níveis de energia, sendo portanto, necessário a utilização de níveis auxiliares ou intermediários.^{10,44}

A maior parte dos sistemas lasers utilizados atualmente são de 3 e 4 níveis. Mesmo que esses sistemas não representem fidedignamente a operação laser, eles são boas aproximações, e permitem uma descrição mais clara dessa operação. É importante destacar que existem vários outros níveis, incluindo de outros átomos ou moléculas, que podem participar do processo de bombeamento, porém, mesmo esses casos, é possível fazer aproximações, tal que, o processo de bombeamento possa ser descrito usando um destes dois esquemas.

A seguir, são apresentadas as principais características desses dois “tipos” principais de sistemas laser.

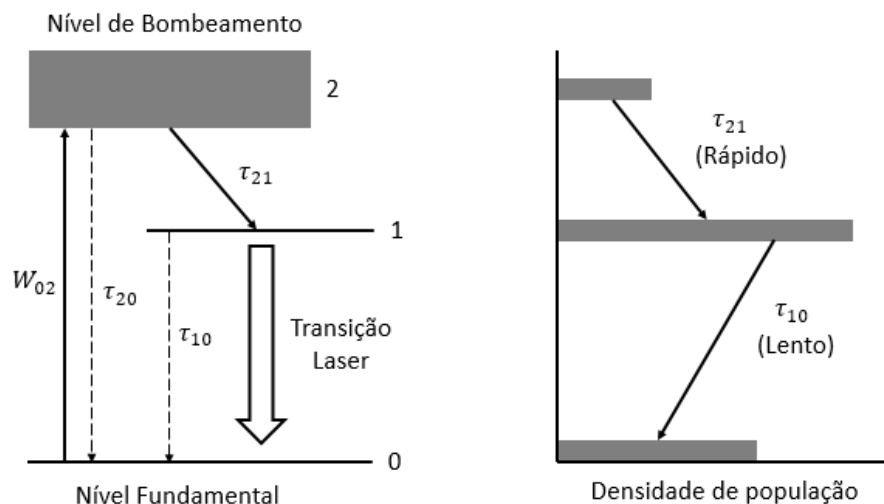
2.2.1.1 Sistemas de três níveis

O sistema de 3 níveis de energia, esquematizado na Figura 2.8, é dividido em nível fundamental (nível 0), nível de bombeamento (nível 2) e nível auxiliar ou metaestável (nível 1).¹⁰ Neste sistema, o bombeamento excita a população do nível 0 diretamente para o nível 2, sem passar pelo nível 1. Em seguida ocorre um decaimento muito rápido do nível 2 para o nível 1 (transição não radiativa), de modo que se pode fazer a seguinte aproximação: $N_0 + N_1 \approx N_T = cte$. Finalmente, a emissão laser ocorre entre os níveis 1 e 0. A variação das populações dos níveis 1 e 2 podem ser descritas através das seguintes equações de taxa

$$\begin{aligned} \frac{dN_2}{dt} &= W_p N_0 - \frac{N_2}{\tau_{21}} \\ \frac{dN_1}{dt} &= \frac{N_2}{\tau_{21}} - \frac{\sigma_{em} I}{h\nu} (N_1 - N_0) - \frac{N_1}{\tau_{10}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

onde W_p é a taxa de bombeamento do nível fundamental 0 para o nível 2, τ_{21} é o tempo de relaxação do nível 2 para o nível 1, σ_{em} e I , são respectivamente a seção de choque de emissão e intensidade de luz ressonante com a transição laser ($1 \rightarrow 0$), $h\nu$ é a energia do fóton emitido e τ_{10} é o tempo de decaimento espontâneo (tempo de vida) do nível 1.

Figura 2.8 - Diagrama de energia simplificado para um laser de três níveis.



Devido ao rápido decaimento da população do nível 2, pode-se considerar a seguinte aproximação para a solução das equações de taxa 2.28

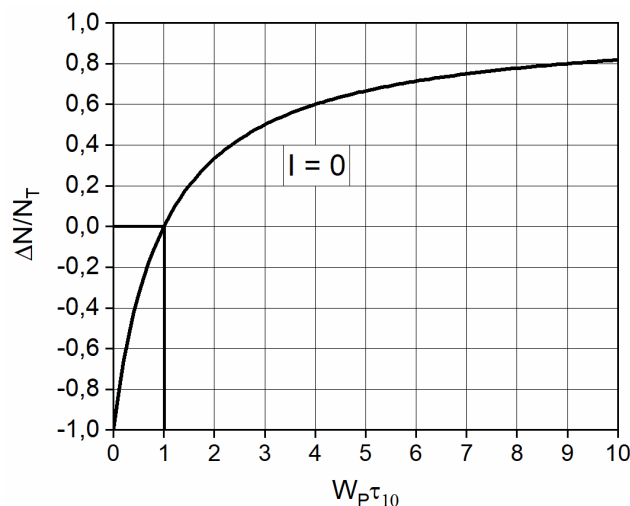
$$\Delta N = N_1 - N_0 = \frac{(W_p \tau_{10} - 1)}{W_p \tau_{10} + 1 + \frac{2\sigma_{em}\tau_{10}}{h\nu} I} N_T. \quad (2.29)$$

Para trabalhar com uma diferença de população positiva, definiu-se ΔN como a diferença entre o nível de maior energia e de menor energia, diferentemente do que foi feito na seção 2.1.6.

A partir da equação 2.29 é possível construir um gráfico de $\Delta N/N_T \times W_p \tau_{10}$, como mostrado na Figura 2.9, para a situação na qual $I = 0$. Neste gráfico é possível observar que existe um valor mínimo para a energia de bombeamento, chamado de limiar laser, a partir do qual $\Delta N > 0$, ou seja, neste sistema de 3 níveis, é possível obter inversão de população e, portanto, amplificação de luz, desde que a taxa de bombeamento seja maior que o limiar de operação laser dado por

$$W_{Pcrítico} = \frac{1}{\tau_{10}}. \quad (2.30)$$

Figura 2.9 - Diferença de população x bombeamento para um sistema de três níveis.



Fonte: Adaptado de Rodrigues, Nicolau A. S. (2019).

2.2.1.2 Sistema de quatro níveis

O sistema de 4 níveis de energia, esquematizado na Figura 2.10, é outro importante modelo que permite a compreensão de muitos sistemas lasers, sendo o sistema mais utilizado nos lasers atualmente. Este sistema é dividido em nível fundamental (nível 0), nível de bombeamento (nível 3), nível metaestável (nível 2) e um outro nível auxiliar (nível 1).¹⁰ Neste sistema, o bombeamento excita a população do nível 0 diretamente para o nível 3, sem passar pelos níveis 1 e 2. Em seguida ocorre um decaimento muito rápido do nível 3 para o nível 2 (relaxação não radiativa). A transição radiativa ocorre entre os níveis 2 e 1 (emissão laser). A partir do nível 1 ocorre uma nova relaxação muito rápida, dessa vez para o nível fundamental. Dessa forma, pode ser usada a seguinte aproximação: $N_0 + N_2 \approx N_T = cte$. Assim sendo, as equações de taxa para este sistema podem ser escritas como

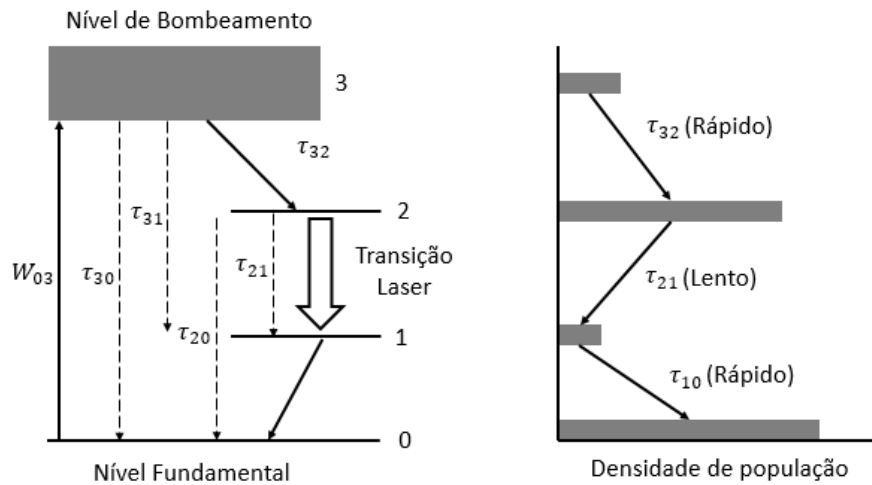
$$\begin{aligned} \frac{dN_3}{dt} &= W_p N_0 - \frac{N_3}{\tau_{32}} \\ \frac{dN_2}{dt} &= \frac{N_3}{\tau_{32}} - \frac{\sigma_{em} I}{h\nu} (N_2 - N_1) - \frac{N_2}{\tau_{21}} \end{aligned} \quad (2.31)$$

onde agora W_p é a taxa de bombeamento do nível fundamental 0 para o nível de bombeamento (nível 3), τ_{32} é o tempo de relaxação do nível 3 para o 2, τ_{21} é o tempo de decaimento espontâneo (tempo de vida) do nível 2, σ_{em} e I , são respectivamente a seção de choque de emissão e intensidade de luz ressonante com a transição laser ($2 \rightarrow 1$), $h\nu$ é a energia do fóton emitido e τ_{10} é o tempo de decaimento espontâneo (tempo de vida) do nível 1.

Como a transição laser ocorre entre os níveis 2 e 1, a inversão de população, que permite à amplificação de luz, deve ocorrer entre esses dois níveis, independente da população do nível fundamental, ou seja, em um sistema de 4 níveis, diferentemente do sistema de 3 níveis, não é necessário ter a maior parte das espécies do sistema no estado excitado, mas sim, que a população do nível 2 seja maior que a do nível 1. Assim, devido ao rápido decaimento da população do nível 1, pode-se considerar a seguinte aproximação para a solução das equações de taxa 2.31

$$\Delta N = N_2 - N_1 \approx N_2 = \frac{W_p \tau_{21}}{W_p \tau_{21} + 1 + \frac{\sigma_{em} \tau_{21}}{h\nu} I} N_T. \quad (2.32)$$

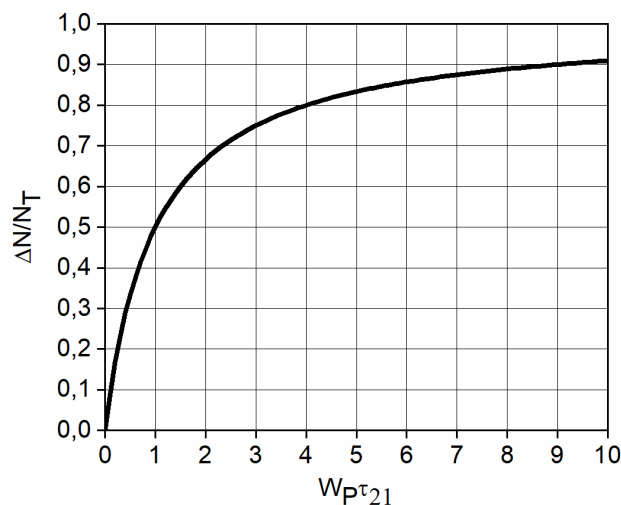
Figura 2.10 - Diagrama de energia simplificado para um laser de quatro níveis.



Fonte: Adaptado de Koechner, W. (2006).

Como no caso do sistema de 3 níveis, a partir da equação 2.32 é possível construir um gráfico de $\Delta N/N_T \times W_p \tau_{21}$ para o sistema de 4 níveis, Figura 2.11. Neste gráfico é possível observar que para qualquer valor de energia de bombeamento $\Delta N > 0$. No entanto, os sistemas lasers não são perfeitos, e outros efeitos causam perdas durante o processo de amplificação óptica. Assim, mesmo que teoricamente, nos sistemas de 4 níveis, seja possível obter laser para qualquer bombeamento não nulo, na prática, o bombeamento deve, ao menos, superar as perdas dentro da cavidade.⁴⁴

Figura 2.11 - Diferença de população x bombeamento para um sistema de quatro níveis.



Fonte: Adaptado de Rodrigues, Nicolau A. S. (2019).

2.2.2 Meio de ganho

Diversos materiais podem ser utilizados como meio de ganho em lasers: meios sólidos, líquidos e gasosos. Neste trabalho são discutidos os meios de ganho baseados em materiais de estado sólido (lasers de estado sólido).

Materiais para operações laser devem possuir algumas características especiais: finas linhas de fluorescência, grande banda de absorção, e alta eficiência quântica para a fluorescência da transição de interesse. Estas características são geralmente encontradas em sólidos (cristais e vidros) dopados com íons que apresentam transições ópticas de interesse em lasers.¹⁰

Uma das principais desvantagens da utilização de vidros em relação à cristais para aplicações em meios de ganho para lasers, é sua baixa condutividade térmica.⁴³ Isso impõe limitações nas dimensões dos vidros que podem ser usados em operação de onda contínua (CW) e em aplicações em lasers pulsados com altas taxas de repetição. Isto ocorre, pois o meio de ganho geralmente aquece durante sua operação e é imperativo que a temperatura do meio de ganho seja controlada por dissipadores térmicos adequadamente projetados. No caso dos vidros, é muito difícil realizar a dissipação térmica do meio de ganho sem a ocorrência de trincas ocasionadas por choque térmico.^{10,44,45} Além disso, o aumento de temperatura pode promover a cristalização parcial do vidro, ou até mesmo sua deformação, caso a temperatura local seja superior a temperatura de transição vítrea do material.⁴⁵ A possibilidade do uso de vidros na forma de pó, em aplicações envolvendo lasers aleatórios, é interessante para contornar o problema da baixa condutividade térmica dos vidros, já que a tensão térmica causada por gradiente de temperatura é muito menor em partículas com tamanhos micrométricos.⁴⁵ De qualquer forma, é interessante que os vidros usados para aplicações em meios de ganho apresentem maiores temperaturas de transição vítrea e baixa tendência à cristalização.

Os meios de ganho baseados em vidros também possuem a desvantagem de produzir linhas de emissão mais largas. Isto ocorre, pois o ambiente químico ao redor dos íons responsáveis pela emissão laser (geralmente metais de transição e lantanídeos) não é homogêneo. Como resultado disso, cada íon apresenta níveis de energia ligeiramente diferentes, dependendo do ambiente químico no qual se encontra

e, por isso, a emissão resultante do material é alargada, uma vez que sofre contribuição dos diferentes sítios nos quais os fluoróforos se encontram. O alargamento ocasionado quando grupos distintos de átomos apresentam frequências de ressonâncias diferentes e o sistema como um todo sofre um alargamento que é a superposição dos perfis de alargamentos dos diferentes grupos é chamado de alargamento inhomogêneo.⁴³ Os meios de ganho cristalinos sofrem apenas influência do alargamento homogêneo, visto que em uma estrutura periódica, os íons fluoróforos se encontram em posições bem definidas na rede e, portanto, sofrem a mesma influência do campo cristalino.^{10,44}

O fato de os vidros sofrerem com o alargamento inhomogêneo tem influência direta no desempenho de lasers baseados em meios de ganho não cristalinos, já que as energias necessárias para superar o “limiar de laser”, são maiores. Como foi mencionado anteriormente, os vidros podem sofrer modificações quando expostos à altas temperaturas e o fato de serem necessários maiores energias de bombeamento para a operação laser nesses materiais torna ainda mais desafiador o emprego de matrizes vítreas em meios de ganho.

Por outro lado, os vidros apresentam processo de fabricação mais simples, podem apresentar maiores limites de solubilidade para íons fluoróforos⁴⁵ e sua larga banda de emissão pode ser interessante para aplicações envolvendo lasers ultrarrápidos por travamento de modos.⁴⁴ Desta forma, o estudo de novos materiais vítreos termicamente estáveis é justificado, principalmente para aplicações envolvendo lasers aleatórios, que serão discutidos com mais detalhes a seguir neste trabalho.

Nas próximas seções serão apresentadas as características e propriedades de vidros teluritos e da terra rara neodímio (Nd), que forma o material estudado aqui para aplicações em RLs.

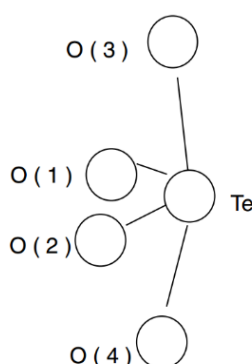
2.2.2.1 Vidros óxidos de telúrio

Os vidros produzidos a partir do dióxido de telúrio (TeO_2), chamados de vidros teluritos, possuem ponto de fusão em torno 730°C . Esse material possui boa estabilidade química, podendo ser aplicada em diversas áreas da fotônica, como

lasers e fibras ópticas.³⁵ A estrutura dos vidros de telurito é definida em termos de uma estrutura tridimensional construída a partir de subunidades de TeO_4 ⁴⁶, como representada na Figura 2.12

Além de possuírem ótima estabilidade química, os vidros teluritos contam com uma ampla região de transmissão ($0,35 - 5 \mu\text{m}$), resistência à corrosão, alta resistência mecânica, alta estabilidade vítrea, baixa energia de fônon e alto índice de refração linear e não-linear. Outra característica que torna esse material um candidato promissor como fonte de emissão laser é a sua alta capacidade de solubilizar íons de terras raras como dopantes.^{35,47}

Figura 2.12 - Representação da unidade TeO_4 na estrutura $\alpha\text{-TeO}_2$.



Fonte: El-Mallawany, R. A. (2016).

A partir da Tabela 2.1 pode-se comparar algumas propriedades entre vidros teluritos e silicatos. De acordo com os dados apresentados, quando comparados a sílica, os vidros teluritos possuem maior índice de refração, menor energia de *bandgap*, maior faixa de transmissão óptica, menor energia de fônon e menor temperatura de transição vítrea. Devido à baixa energia de fônon, os vidros teluritos, favorecem transições radiativas, isto é, reduzem perdas por processos não radiativos, o que aumenta a eficiência quântica da emissão e possibilita sua aplicação como meio ativo para emissão laser em níveis adicionais de energia que não são possíveis para silicatos.⁴⁷ Por outro lado, a baixa temperatura de transição vítrea permite a obtenção e tratamento térmico desse material empregando menor temperatura.

Tabela 2.1 - Comparação entre propriedades de vidros teluritos e silicatos.

Propriedades	Telurito	Sílica
Índice de refração (n)	1,8 – 2,3	1,46
Bandgap (eV)	≈ 3	≈ 10
Faixa de transmissão (μm)	0,35 – 5	0,2 – 2,5
Energia de fônon (cm^{-1})	700 – 800	1000
Transição vítrea ($T_g, ^\circ C$)	300	1000

Fonte: Wang, J. S.; Vogel, E. M.; Snitzer, E. (1994).

2.2.2.2 Neodímio

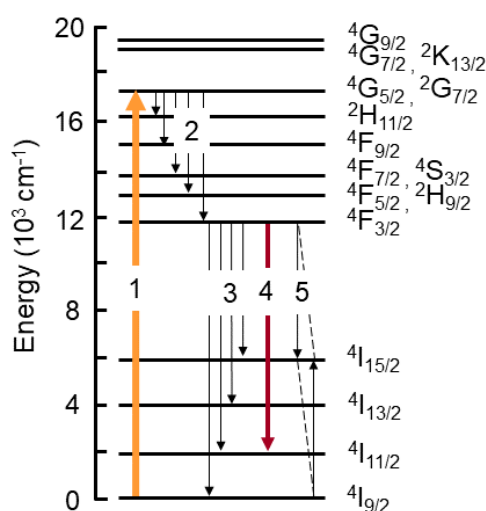
O neodímio é um elemento químico pertencente a um grupo de elementos conhecidos como “terras-raras”, que é o termo recomendado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), para os lantanídeos, conjunto de elementos que vão do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$), do qual também fazem parte o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$).⁴⁸ Estes elementos são muito utilizados na fotônica, principalmente como dopantes em materiais vítreos e cristalinos para aplicação em lasers e amplificadores ópticos.

De maneira geral, as terras raras destacam-se por suas propriedades luminescentes, apresentando bandas de emissão que abrangem todo o espectro visível e infravermelho próximo, com altos valores de eficiência quântica. Essas características são muito atraentes para lasers, sobretudo para o emprego na fabricação de lasers de estado sólido, visto que vidros e cristais são excelentes hospedeiros para esses materiais.⁴⁹ Dentre as terras raras, a utilização do neodímio, na sua forma trivalente Nd^{3+} , merece destaque no estudo dos lasers, devido à intensa emissão em torno de 1064 nm, proveniente da transição eletrônica $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$.⁵⁰

Os vidros teluritos, neste contexto, são vantajosos como hospedeiros para os íons de neodímio, pois apresentam alto índice de refração, que aliado a uma baixa energia de fônon, proporcionam menos perdas radiativas, contribuindo para um aumento da seção de choque de emissão correspondente à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$.⁵¹

A Figura 2.13 apresenta os principais níveis de energia para os íons de neodímio (Nd^{3+}), onde é possível observar as energias de bombeamento que podem ser utilizadas e as principais emissões esperadas.

Figura 2.13 - Diagrama de níveis de energia para os íons Nd^{3+} e algumas importantes transições: (1) bombeamento; (2) relaxações não radiativas povoando o nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$; (3) emissão espontânea e relaxações por fônons; (4) emissão estimulada; (5) relaxação cruzada.

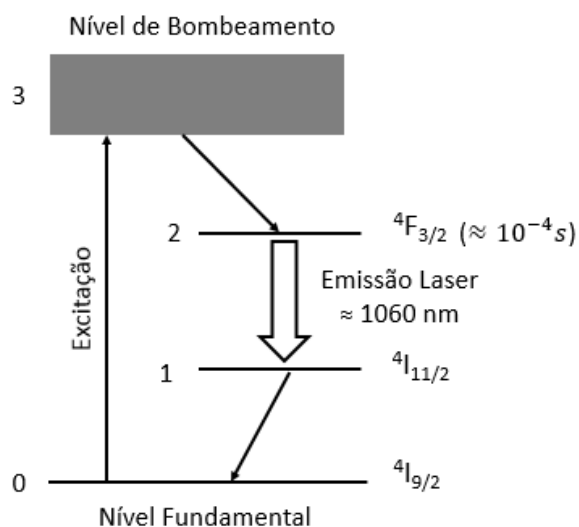


Fonte: Adaptado de Noginov, M. A. (2005)

A utilização do neodímio como meio ativo na aplicação em sistemas lasers passa por importantes trabalhos e descobertas: em 1964, Geusic desenvolveu o laser Nd:YAG (*yttrium aluminum garnet*), dopado com neodímio, que é um dos lasers mais utilizados até os dias de hoje; em 1974, Snitzer demonstrou o primeiro laser utilizando vidro dopado com neodímio⁵²; também em 1974, foi obtido o primeiro laser de vidro óptico integrado⁴⁹.

A Figura 2.14 representa o esquema para o funcionamento do laser de Nd:YAG, que é um laser de quatro níveis. Como visto anteriormente, neste tipo de laser, a inversão de população, necessária à amplificação de luz, pode ser atingida de modo mais fácil que em outros sistemas, o que permite um grande ganho de energia durante a operação do laser.⁵³

Figura 2.14 - Mecanismo da emissão laser no cristal Nd:YAG.



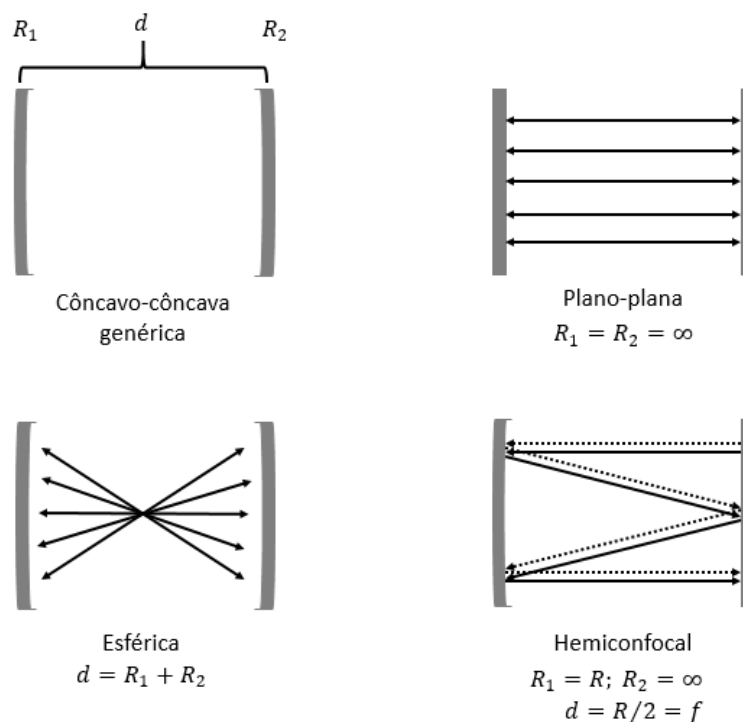
Fonte: Adaptado de Martins, T. S.; Isolani, P. C. (2005).

O diagrama representando a ocorrência de laser em um cristal de Nd:YAG, emissão em $\approx 1064 \text{ nm}$, mostrado na Figura 2.14, é um modelo que pode ser estendido para os demais materiais dopados com neodímio, sendo, em geral, observadas apenas pequenas variações nas energias dos níveis devido a influência da matriz hospedeira.

2.2.3 Cavidade

Cavidade é o nome dado a um conjunto ressonante, em geral, formada por paredes refletoras, preenchida por um meio ativo dielétrico, homogêneo e isotrópico.⁴² De fato, a maioria das cavidades ressonantes comumente utilizadas em lasers, são constituídas por um par de espelhos, devidamente projetados para cada aplicação, como exemplificado na Figura 2.15.

Figura 2.15 - Alguns exemplos de cavidades formadas por um par de espelhos.



Fonte: Adaptado de Rodrigues, Nicolau A. S. (2019).

A cavidade tem como principal objetivo fornecer o mecanismo de realimentação do sistema laser, isto é, à medida que a luz é refletida pelos espelhos, ela é reinjetada no sistema com o objetivo de aumentar a densidade de fótons e conseguir a potência necessária para a oscilação de luz laser, que é obtida quando o ganho supera as perdas na cavidade.⁹

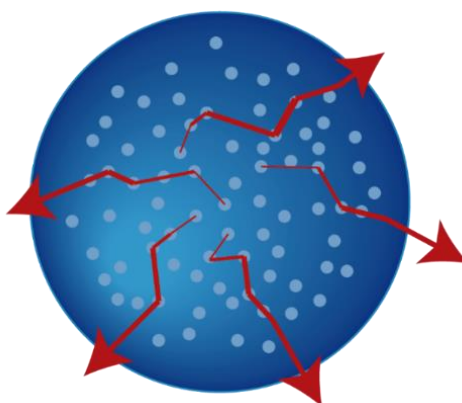
Um dos maiores responsáveis por perdas na cavidade, é o espalhamento de luz, que, em geral, está associada a presença de impurezas e defeitos na estrutura do material que a compõe. Como os materiais, normalmente, sempre possuem algum defeito estrutural, o que se pode fazer é minimizar os efeitos causados pelo espalhamento, desenvolvendo processos mais eficientes de fabricação.

Por outro lado, como será visto na seção a seguir, existe uma variedade de lasers que utilizam processos envolvendo espalhamento de luz como mecanismos de realimentação: são os chamados lasers aleatórios.

2.3 Laser Aleatório

Lasers aleatórios (RL) consistem em uma classe de lasers cujo princípio de operação não é baseado na amplificação de luz em cavidades previamente projetadas, responsáveis pela geração de realimentação no sistema laser convencional, de modo que, nos RLs, a realimentação óptica é obtida pelo espalhamento de luz devido a heterogeneidades no índice de refração dentro de um meio desordenado.^{24,25} Com base no princípio de operação do laser aleatório, pode ser deduzido que existem dois elementos necessários para esse sistema. Um é o espalhador, como pós, suspensões e tecidos biológicos. O outro é o meio de ganho, como corantes e quantum dots. Essa combinação de propriedades caracterizam os lasers aleatórios. O meio ativo pode ser separado do meio espalhador, ou seja, existem partículas cuja função principal é servir de meio de ganho e outras que servem como espalhadoras; por outro lado, alguns materiais como pós de cristais ou vidros dopados com íons de terras raras e semicondutores, dentre outros, podem promover ambos espalhamento e ganho ao mesmo tempo.⁹ De maneira geral, a Figura 2.16 representa esses sistemas.

Figura 2.16 - Diagrama representando um laser aleatório.



Fonte: Adaptado de Luan, F. et al. (2015).

Diferentemente dos lasers convencionais, onde o espalhamento de luz é um dos responsáveis por perdas na cavidade ressonante, nos lasers aleatórios, o espalhamento causado pelo meio desordenado pode promover a amplificação necessária a oscilação laser.⁹

Em 1966, Letokhov et al.¹², publicaram um trabalho pioneiro sobre a possibilidade de ação laser em meios desordenados, e desde então é crescente o seu estudo teórico e experimental. Assim como nos lasers convencionais, nos lasers aleatórios, o processo de amplificação da luz por meio da emissão estimulada, compete com as perdas, ou seja, para alcançar o regime laser, a energia de excitação deve ser tal, que permita ao espalhamento superar as perdas relacionadas tanto a absorção quanto aos fótons que escapam do meio.⁹

2.3.1 Espalhamento da Luz

O espalhamento da luz é provavelmente um dos processos mais comuns no nosso cotidiano, já que a maior parte da luz que chega aos nossos olhos não vem de fontes próprias. Por exemplo, a luz que vemos emitida pelos objetos ao nosso redor é o resultado de espalhamentos da luz provenientes de lâmpadas ou mesmo do sol, pois os objetos por si só, em temperatura ambiente, não emitem radiação no espectro visível. Assim, a cor do céu, das nuvens, das plantas e da própria superfície da terra, de maneira geral, é produto do espalhamento da luz, que pode ou não ocorrer em conjunto com absorção de parte da energia luminosa, já que o espalhamento, em geral, está acompanhado a algum tipo de absorção.

O espalhamento da luz ocorre quando ela é forçada a mudar sua orientação devido a heterogeneidade no meio, que normalmente produz um espalhamento elástico, isto é, não há perda de energia durante a mudança de orientação da radiação eletromagnética. Isso pode acontecer tanto como consequência de uma reflexão na superfície da partícula ou por uma mudança provocada pela diferença de índices de refração entre ar/partícula ou entre fases diferentes dentro da partícula, como por exemplo, uma fase amorfa e cristalina do mesmo material. Outro exemplo de espalhamento está relacionado a presença de poros nos materiais.⁵⁴ À medida que a luz dentro do material encontra um poro ela também é forçada a mudar de direção, devido à diferença de índices de refração entre partícula/ar.

A absorção, por outro lado, está relacionada ao fato de o fóton ter energia suficiente para promover átomos de um nível menos energético para um de mais alta energia, causando sua atenuação pela lei de Beer-Lambert (ver seção 2.2.1). Em

geral a absorção vem acompanhada de uma posterior emissão de luz (ver seções 2.1.2 e 2.1.3), ou do aquecimento do material. Assim, para fins de aplicação em lasers convencionais, tanto o espalhamento quanto a absorção (de fótons do próprio feixe laser gerado) devem ser evitadas, pois removem energia da cavidade ressonante.⁴⁴

Dependendo do tamanho, forma e composição das partículas, o espalhamento elástico da luz pode ser descrito basicamente por dois diferentes regimes: espalhamento Rayleigh e espalhamento Mie.⁵⁵

O espalhamento Rayleigh se refere ao caso onde o tamanho das partículas espalhadoras x é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, ou seja, $\lambda \gg x$, e está relacionado a soma dos campos espalhados dos átomos individuais, que se comportam como dipolos oscilantes; assim, a incidência da radiação eletromagnética causa oscilação do dipolo, resultando em espalhamento de luz.⁵⁵ Esse modelo é utilizado para descrever a influência de átomos, ou outras pequenas moléculas que possam ser consideradas esféricas, sobre uma radiação que interage com o meio.⁵⁶ O espalhamento Rayleigh é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda ($\sim 1/\lambda^4$), isto é, quanto menor o comprimento de onda da radiação incidente, maior o seu espalhamento. Este efeito pode ser observado, por exemplo, na cor azul do céu: a luz proveniente do sol, luz branca, é formada por diferentes comprimentos de onda visíveis, como azul, verde, amarelo e vermelho, porém a luz azul sofre maior espalhamento em relação aos outros comprimentos de onda maiores, dando a impressão de que essa é a cor do céu.⁵⁵

Por outro lado, se o tamanho das partículas é da ordem do comprimento de onda da luz, $\lambda \approx x$, e sua forma pode ser considerada aproximada a de uma esfera, o espalhamento Mie é mais adequado para analisar o espalhamento provocado por esse meio, caracterizado pela ocorrência de fortes ressonâncias devido a interferência do campo espalhado. Os principais parâmetros utilizados para caracterizar o espalhamento Mie são o tamanho de partícula x e o índice de refração n das partículas. De maneira geral, quando os espalhadores se tornam maiores, o problema do espalhamento se torna mais complexo.

2.3.2 Múltiplo Espalhamento da Luz

O estudo do múltiplo espalhamento discutido aqui, considera um espalhamento elástico da luz, em que processos de absorção não são considerados. O transporte de luz nesse sistema, dependente principalmente da relação entre dois parâmetros: o tamanho médio x das partículas espalhadoras, e o comprimento de onda λ da radiação.

Quando $\lambda \gg x$, há pouca probabilidade da radiação eletromagnética interagir com defeitos e heterogeneidades do meio, isto é, pode-se assumir que o material é localmente homogêneo em relação a esse comprimento de onda, e o espalhamento é dito fraco.⁵⁴ Já em um meio onde $\lambda \approx x$, há maior probabilidade dessa interação ocorrer, e o transporte difuso de luz pode ser estabelecido.

A aproximação por difusão é um dos modelos mais simples para descrever o múltiplo espalhamento da luz, onde, tanto a fase quanto efeitos de interferência são desconsiderados à medida que a radiação eletromagnética é espalhada. Sob certas condições, esse modelo oferece uma boa representação da propagação da luz na presença de múltiplos espalhadores.⁵⁴

O processo de espalhamento em um meio desordenado, é caracterizado principalmente pelo livre caminho médio de transporte, l_t , definido como a distância média que a luz percorre no meio sem sofrer alteração na direção e na fase, ou seja, antes que sua trajetória se torne aleatória.⁵⁷

O processo representado pelo modelo de difusão pode ser descrito segundo a seguinte equação:

$$\frac{\partial \phi(r, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \phi(r, t) \quad (2.33)$$

onde ϕ é a densidade de fótons e D é o coeficiente de difusão.

Por não incluir informações sobre a fase e a interferência construtiva da luz retroespalhada⁵⁸, isto é, da luz espalhada na mesma direção de incidência, esse modelo é indicado para o caso onde o meio possui baixo número de espalhadores. Caso o meio possua uma alta densidade de espalhadores, pode ocorrer localização de ondas⁵⁹⁻⁶¹, ou seja, existe a probabilidade da luz espalhada retornar para a posição inicial do espalhamento, e nesse caso, o método de difusão não é indicado.

2.3.3 Laser aleatório com realimentação coerente x incoerente

Com base no processo de realimentação fornecido pelo meio desordenado, os lasers aleatórios podem ser classificados em dois tipos: laser aleatório com realimentação coerente e laser aleatório com realimentação incoerente.^{9,62} A seguir, são apresentadas as principais características de cada tipo.

2.3.3.1 Laser aleatório incoerente

Os lasers aleatórios com realimentação não ressonante (realimentação incoerente) foram propostos pela primeira vez no fim da década de 60, e ocorrem em regime difusivo²⁵. Neste sistema, os fóton emitidos espontaneamente sofrem rapidamente espalhamento múltiplo, percorrendo caminhos aleatórios antes de sair do meio de ganho⁶³, e dessa forma, fótons adicionais são gerados por meio da emissão estimulada. No entanto, a realimentação fornecida pelo espalhamento retorna apenas parte dos fótons para o meio de ganho, mas não para a posição inicial; assim, qualquer ressonância espacial está ausente. A realimentação não ressonante fornecido pelo espalhamento é diferente da realimentação ressonante em uma cavidade de laser convencional; conseqüentemente, a frequência média do laser aleatório depende apenas da frequência central da banda de emissão do meio de ganho, que é o único elemento ressonante na estrutura desordenada. Este comportamento é chamado de realimentação incoerente devido à sua emissão ser bastante similar à amplificação da emissão espontânea (ASE).⁹

Na última década, Leonetti et al.⁶⁴ e Consoli et al.⁶⁵, demonstraram uma nova interpretação para a realimentação incoerente, onde a emissão com largura de poucos nanômetros é resultado de um alto número de modos emitidos simultaneamente, mutuamente acoplados em uma emissão sincronizada, muito similar ao efeito de travamento de modos.

2.3.3.2 Laser aleatório coerente

Quando a luz, no interior do meio desordenado, é espalhada de tal forma a percorrer caminhos fechados, o espalhamento pode fornecer uma realimentação coerente. Nesse tipo de sistema laser, onde a luz pode voltar ao ponto inicial, a interferência leva a padrões de ondas estacionárias com um alto grau de confinamento de luz. Isso significa que a realimentação coerente permite a ressonância espacial. Então, os fótons emitidos espontaneamente são amplificados por meio da emissão estimulada com estruturas modais derivadas da ressonância espacial. Na verdade, em uma e duas dimensões, a probabilidade de que a luz espalhada volte à sua posição original é muito maior do que em três dimensões.⁹ Assim que a amplificação excede as perdas, a oscilação laser pode ocorrer ao longo deste caminho que atuará como um ressonador laser. O requisito de que a diferença de fase ao longo do ressonador seja múltipla de 2π determinará as frequências oscilantes.⁶⁶

A principal característica do laser aleatório coerente são os picos de laser na emissão espectral, com largura de linha menores que 1 nm, que é a diferença fundamental entre as características de um laser aleatório com realimentação coerente e incoerente. Tais picos, são devido aos modos recorrentes no sistema.⁹

Em 1999, Cao et al.⁶⁷, demonstraram pela primeira vez esse fenômeno em um meio ativo em pó, utilizando tanto nano-bastões de ZnO quanto nanopartículas de ZnO/GaN, que atuavam tanto como espalhadores quanto amplificadores. No ano seguinte, o mesmo comportamento foi observado com uma suspensão de partículas de ZnO em uma solução de Rodamina 640 dissolvido em metanol.⁶⁸ Em ambos os casos, com o aumento da intensidade de bombeamento houve o surgimento de diversos picos estreitos, cujo número aumentava com o aumento da intensidade de excitação.

De modo geral, o espectro de um laser aleatório está associado diretamente à distribuição dos espalhadores, e conseqüentemente, aos picos emitidos.⁶⁹ Assim, é possível controlar as características da emissão pelo controle da distribuição de espalhadores, ou ainda otimizando o perfil do bombeamento a fim de se obter diferentes frequências⁷⁰ ou direcionalidade.⁷¹

2.3.4 Lasers Aleatórios de Neodímio

Em 1986, Markushev et al.⁷², apresentaram os resultados do primeiro estudo experimental detalhado de emissão de laser aleatório em materiais dopados com neodímio, utilizando-se pós de cristais de $\text{Na}_5\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_4$ (x %mol). Neste experimento, os tamanhos das partículas variaram entre 1 e 10 μm , e a concentração de íons de neodímio nas diferentes amostras variaram entre $x = 0,01$ e $x = 0,9$. O bombeamento ocorreu com um laser de corante com pulsos de ≈ 30 ns (Rodamina 6G) entre $\lambda = 575$ nm e 590 nm, com emissão em ≈ 1066 nm (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$). Foi observado redução no tempo de decaimento radiativo espontâneo da emissão dos íons Nd^{3+} à medida que se aumentava a sua concentração de $x = 0,01$ para $x = 0,9$.

O experimento foi realizado à temperatura de nitrogênio líquido ($T = 77$ K). Acima de uma densidade de energia da ordem de ≈ 50 mJ/cm² (limiar laser), a duração do pulso de emissão diminuiu aproximadamente quatro ordens de magnitude, ou seja, houve uma drástica redução no tempo de vida, assim como houve um aumento de mesma ordem na intensidade da emissão, cuja largura de linha estreitou significativamente.

A curva de intensidade da linha de emissão espectral plotada em função da energia de bombeamento se assemelhava a de lasers convencionais. Com base nesses resultados e nas medidas de espectroscopia e cinética da emissão, Markushev et al.⁷², concluíram que o fenômeno observado era uma emissão de laser a partir de pó excitado. Emissões semelhantes a laser, foram observadas em pós de óxido de lantânio (La_2O_3), oxissulfeto de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$) e molibdato de bário ($\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$) dopados com neodímio.⁵⁴

O estudo proposto por Markushev et al.⁷², demonstra que é possível construir um sistema de fonte de laser aleatório usando pós de meios luminescentes e transparentes semelhantes aos previstos por Letokhov.¹²

Finalmente, Oliveira et al.³², publicaram em 2009, um trabalho sobre laser aleatório baseados em pós obtidos a partir de vidros fluoroindatos dopados com Nd^{3+} , $(41 - x)\text{InF}_3 - 20\text{ZnF}_2 - 20\text{SrF}_2 - 16\text{BaF}_2 - 2\text{NaF} - 1\text{GaF}_3 - x\text{NdF}_3$ (x %mol). O referido estudo avaliou a obtenção de laser no ultravioleta (≈ 381 nm) baseado em um processo por conversão ascendente (upconversion). Neste trabalho é possível

observar algumas características dos RLs vistas nesta seção, como redução do pulso de emissão de $\approx 10 \mu\text{s}$ para $\approx 30 \text{ ns}$ e curva de intensidade x bombeamento semelhante a lasers convencionais.

2.4 Modelagem teórica

Um sistema de equações de taxas, semelhante ao apresentado na equação 2.34, foi usado por Noginov⁵⁴, para modelar a dinâmica do comportamento da emissão estimulada em lasers aleatórios de neodímio:

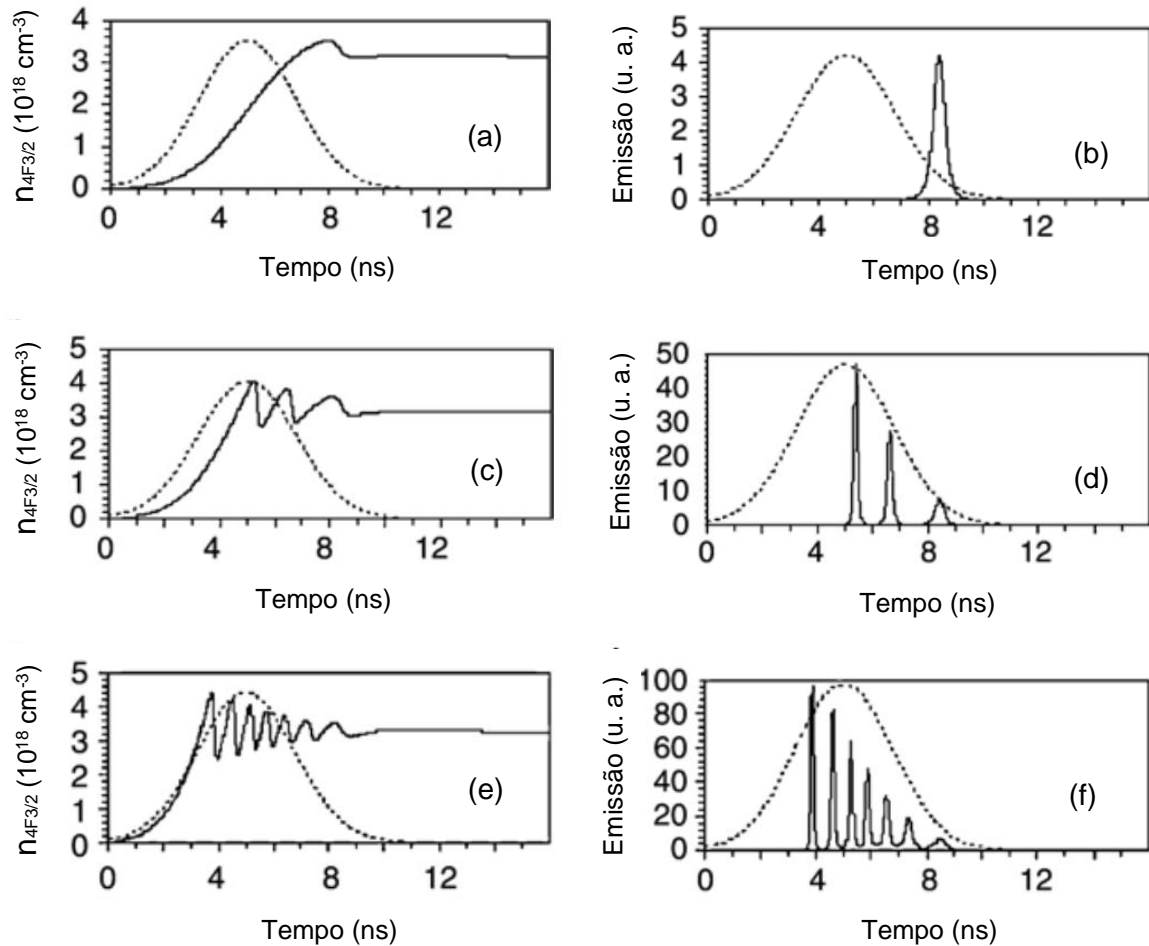
$$\begin{aligned} \frac{dN_m}{dt} &= \frac{P(t)}{Sl_p h\nu_{pump}} - \frac{N_m}{\tau} - \frac{E}{h\nu_{em}} c_n \sigma_{em} N_m \\ \frac{dE}{dt} &= -\frac{E}{\tau_{res}} + \zeta \frac{N_m}{\tau} h\nu_{em} + E c_n \sigma_{em} N_m \end{aligned} \quad (2.34)$$

onde N_m é a concentração de Nd^{3+} no estado metaestável ${}^4\text{F}_{3/2}$; $P(t)$ e S são respectivamente a potência média e a área do feixe de bombeamento, E é a densidade de energia correspondente à emissão laser em 1068 nm, h é a constante de Planck, c_n é a velocidade da luz dentro da amostra, considerando o seu índice de refração n , e τ é o tempo de vida do nível de energia ${}^4\text{F}_{3/2}$ incluindo relaxamentos radiativos e não radiativos, mas na ausência de emissão estimulada; ζ corresponde a eficiência quântica de excitação do nível metaestável ${}^4\text{F}_{3/2}$ emitido espontaneamente pela amostra sob excitação, l_p é a profundidade de penetração do feixe de bombeamento, que é definida, na ausência de espalhamento, como $l_p = (N_{\text{Nd}^{3+}} \cdot \sigma_{abs})^{-1}$, onde $N_{\text{Nd}^{3+}}$ é a população total de Nd^{3+} na amostra e σ_{abs} é a seção de choque de absorção na frequência de bombeamento ν_{pump} ; σ_{em} é a seção de choque de emissão; e τ_{res} é o tempo de residência dos fótons emitidos pela amostra, isto é, representa o tempo de permanência efetivo desses fótons a partir do momento em que são gerados no volume da amostra sob excitação.⁷³

A dinâmica teórica da emissão e da inversão de população do estado metaestável ${}^4\text{F}_{3/2}$ para uma amostra de pó de cristais de $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ⁷³ é mostrada na Figura 2.17. Os cálculos mostram que um pulso curto ($\sim 1 \text{ ns}$) de alta intensidade surge na cinética de emissão próximo ao limiar laser, Figura 2.17 (a, b). Com o aumento da energia de bombeamento, a intensidade desse pulso aumenta, fica mais

curto e o intervalo de tempo entre o pulso de bombeamento e o surgimento do pico de emissão diminui. Com uma energia de bombeamento ainda maior, um segundo pulso curto aparece, Figura 2.17 (c, d). Com um aumento adicional da energia de bombeamento, o número de emissões curtas (que se assemelham a oscilações de relaxamento em um regime altamente não linear) aumenta e os intervalos de tempo entre os pulsos diminuem, Figura 2.17 (e, f). É importante observar uma semelhança notável entre a cinética de emissão teórica apresentada na Figura 2.17, e a experimentalmente observada no laser aleatório baseado em pó de cristais de $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$. No referido experimento, o seguinte conjunto de parâmetros espectroscópicos aproximados para o pó de $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ foi usado na solução numérica da equação 2.34: $\sigma_{em} = 1 \times 10^{-18} \text{cm}^2$, $l_p = (N_{\text{Nd}^{3+}} \cdot \sigma_{abs})^{-1} = [(5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}) \times (3 \times 10^{-21} \text{cm}^2)]^{-1} = 0,67 \text{mm}$, $h\nu_{pump} = 4 \times 10^{-19} \text{J}$, $h\nu_{em} = 2 \times 10^{-19} \text{J}$, $\tau = 20 \mu\text{s}$, $\zeta = 0,9$. O pulso de bombeamento foi assumido como tendo a forma gaussiana com largura temporal igual a 4,1 ns (próximo ao usado no experimento). O único parâmetro desconhecido na equação 2.34 foi o tempo de residência efetivo do fóton no volume sob excitação, τ_{res} . Seu valor foi usado como um parâmetro ajustável ao limiar de energia obtido experimentalmente, $\int (P(t)/S) dt = 200 \text{mJ/cm}^2$. O melhor ajuste para esse parâmetro nesse material com $n = 1,8$, foi obtido em $\tau_{res} = 10 \text{ps}$. O valor de τ_{res} pode ser estimado com base no livre caminho médio dos fótons emitidos pelo material.

Figura 2.17 - Cálculo do modelamento teórico de acordo com a equação 2.34 para (a, c, e) dinâmica da inversão de população do estado metaestável ${}^4F_{3/2}$ e (b, d, f) emissão estimulada em pó de cristais de $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Energia de Pulso de excitação (EPE): 200 mJ/cm^2 (limiar laser) em (a, b); 400 mJ/cm^2 em (c, d) e 1000 mJ/cm^2 em (e, f). A linha pontilhada representa o pulso de excitação. As curvas foram normalizadas para facilitar a visualização.

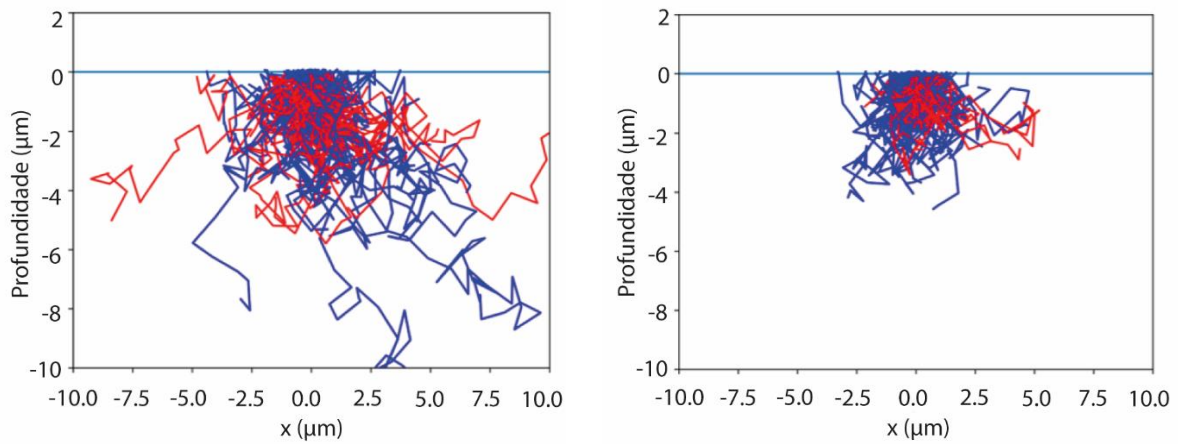


Fonte: Adaptado de Noginov, M. A. et al. (1996).

A simulação de Monte Carlo é um importante recurso que pode ser utilizado para calcular o tempo de residência de fótons, τ_{res} , em meios desordenados. Nessa ferramenta, a propagação de um número grande de fótons é simulada e o tempo de residência de cada fóton é contabilizado. Ao final da simulação, é possível gerar a distribuição com os tempos de residência dos fótons emitidos. De forma geral, a simulação considera que cada fóton incidente deve sofrer “desvios” após se propagar por uma distância igual ao livre caminho médio. Após a absorção de um fóton de bombeamento, é gerado, na mesma posição, um fóton emitido espontaneamente; da mesma forma, um fóton emitido espontaneamente pode dar origem a um fóton estimulado. O tempo de residência é contabilizado para os fótons que conseguem

alcançar a superfície do material espalhador. A Figura 2.18 mostra exemplos da simulação de Monte Carlo em dois meios com diferentes coeficientes de absorção.

Figura 2.18 - Resultados ilustrativos de simulações de Monte Carlo, do espalhamento de fótons em meios bidimensionais. As curvas em azul representam o caminho percorrido pelos fótons de bombeamento e as curvas em vermelho representam o caminho dos fótons emitidos (espontâneos e estimulados). Na imagem à esquerda, o coeficiente de absorção na frequência de bombeamento é metade do coeficiente de absorção da amostra mostrada à direita.



Fonte: Autor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção apresenta a metodologia empregada para a realização do presente trabalho. Primeiramente são explicados em detalhes os métodos para a obtenção dos materiais estudados e, em seguida, são apresentadas as principais técnicas utilizadas para caracterizá-los.

3.1 Produção dos vidros

Os vidros utilizados neste trabalho são baseados em uma matriz de telúrio e zinco (TZO), misturados na forma de óxidos, chamados de vidros teluritos. As amostras foram produzidas adicionando-se o dopante Nd_2O_3 (óxido de neodímio). Os vidros teluritos (TeO_2 - ZnO) foram preparados com reagentes de alta pureza (99,999%) usando o método de fusão e resfriamento rápido (*melt-quenching*) seguido de um tratamento térmico adequado para reduzir tensões internas. O tratamento térmico (TT) foi realizado tendo como base a temperatura de transição vítrea (T_g) do vidro. Os parâmetros utilizados na produção dos vidros teluritos são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição e parâmetros utilizados para a produção dos vidros.

Composição (% peso)	Dopante (%peso total)	Concentração (10^{20} $\text{Nd}^{3+}/\text{cm}^2$)	Fusão / TT Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Fusão / TT Tempo (min)
85 Te_2O - 15 ZnO	0,5 Nd_2O_3	2,23	850 / 325	30 / 60
	1,0 Nd_2O_3	4,43		
	2,0 Nd_2O_3	8,78		
	5,0 Nd_2O_3	21,3		
	10,0 Nd_2O_3	40,7		

Fonte: Autor.

Para o cálculo das concentrações de $\text{Nd}^{3+}/\text{cm}^3$ apresentadas na Tabela 3.1, foi utilizada a densidade do vidro de $5,36 \text{ g}/\text{cm}^3$ medida com o auxílio de um picnômetro.

A produção das amostras utilizadas neste projeto foi baseada em um processo convencionalmente empregado na produção de vidros, de acordo com a descrição a seguir:

a. Inicialmente os reagentes necessários para a obtenção dos vidros são misturados em um cadinho de platina, na proporção de 85% de Te_2O e 15% de ZnO em peso. Nesta etapa também é misturado o óxido de neodímio (Nd_2O_3), em proporção previamente definida, para conferir as propriedades luminescentes aos vidros.

b. O cadinho contendo os reagentes é levado a um forno mufla e aquecido à $850\text{ }^\circ\text{C}$ para a fusão e homogeneização da mistura durante 30 minutos.

c. Após a fusão, o material do cadinho é vertido rapidamente em um molde de latão pré-aquecido à $325\text{ }^\circ\text{C}$ e levado a um forno também à $325\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2h para tratamento térmico (TT) e alívio de tensões.

É importante salientar que mesmo tendo como objetivo principal estudar características ópticas dos vidros na forma de pó, a etapa de tratamento térmico é fundamental, pois algumas características fundamentais dos vidros são medidas na forma de um “monólito”, como por exemplo o coeficiente de absorção. Sendo assim, indispensável obter um vidro de boa qualidade, mesmo que parte dele venha a sofrer, posteriormente, um processo de moagem. De modo adicional, esta etapa também é realizada para evitar possíveis acidentes causados pela instabilidade do vidro, já que é comum que vidros sem tratamento térmico se despedacem naturalmente, podendo causar perda de parte do material e/ou ferimentos ao pesquisador.

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma com as principais etapas seguidas para a obtenção dos vidros.

Figura 3.1 - Fluxograma dos processos envolvidos na fabricação dos materiais vítreos utilizados neste trabalho.



Fonte: Autor.

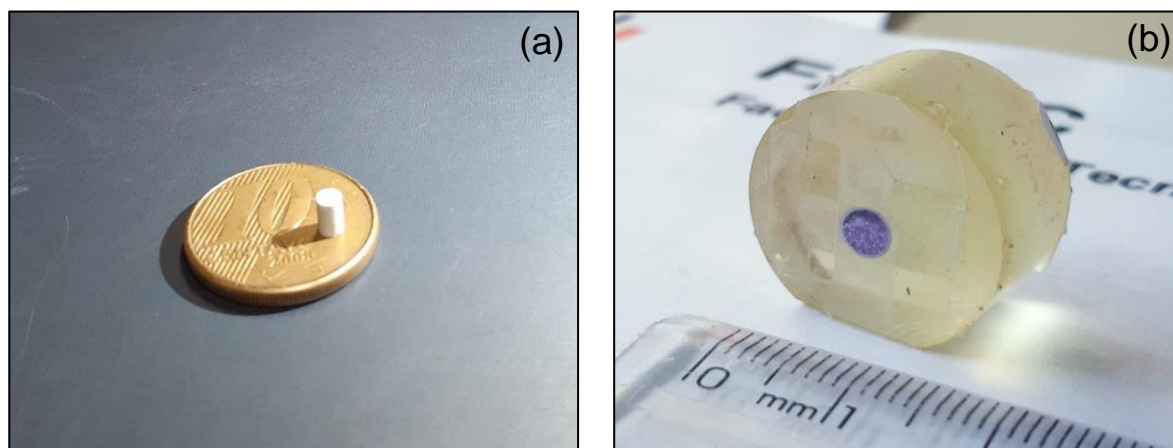
3.2 Preparação das amostras

Verificou-se, neste trabalho, que a preparação adequada dos meios espalhadores obtidos a partir dos vidros TZO foi crítica para a obtenção dos resultados das caracterizações luminescentes. A seguir, são descritos os procedimentos utilizados ao longo do trabalho na preparação das amostras de pós.

Em um primeiro momento, foram utilizadas amostras de pó de vidro prensado. Foram obtidas amostras cilíndricas de aproximadamente 5 mm de altura e 2 mm de diâmetro da base, a partir de um processo de prensagem uniaxial, como ilustrado na Figura 3.2 (a).

Também foram analisadas amostras utilizando o “pó solto”. Nestes casos, foram preparados porta amostras compostos por um cadinho de alumínio embutido em resina epóxi. O cadinho foi preenchido com o pó e posteriormente uma lâmina de vidro de sílica foi utilizada para selar o porta amostra, como exposto na Figura 3.2 (b).

Figura 3.2 - Fotos das amostras utilizadas nas diferentes etapas do trabalho. (a) Amostra de pó prensado e (b) amostra de “pó solto”.



Fonte: Autor.

A pequena área de superfície das amostras mostradas na Figura 3.2, contudo, demonstrou ser uma desvantagem nas medidas de fotoluminescência (PL), principalmente para maiores energias de pulso de excitação. Nestas situações, caso o pulso de laser de alta energia promovesse modificação da amostra, procurava-se

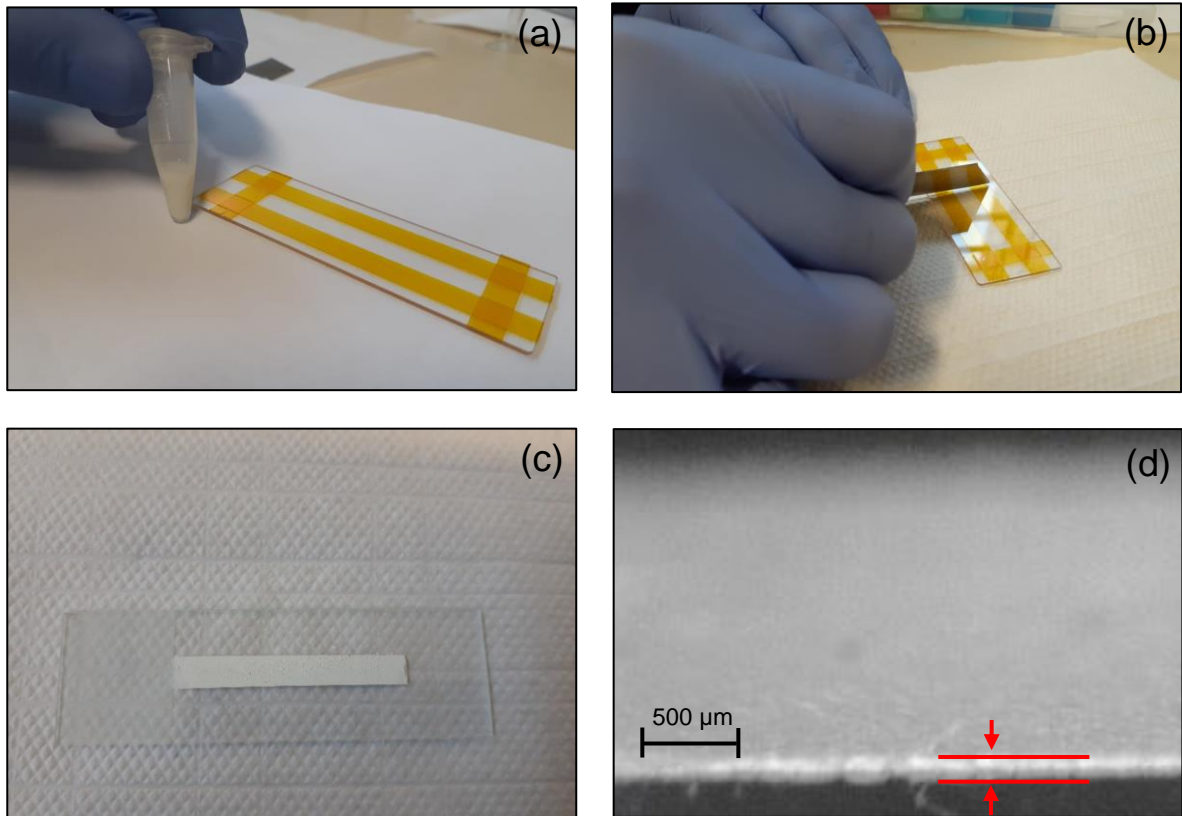
mudar a posição da mesma para que o feixe de excitação sempre incidisse na amostra em uma região livre de defeitos. No caso da amostra de “pó solto”, por exemplo, a parte do pó modificado poderia se misturar facilmente com o restante do material, contaminando toda a amostra.

Uma solução para este problema foi realizar a deposição dos pós em finas camadas, sobre substratos transparentes de sílica. Para tanto, aproximadamente 2 gramas de vidro foi pulverizado com a ajuda de um almofariz e pistilo. O pó resultante foi então misturado com álcool isopropílico de forma a obter uma suspensão homogênea. A suspensão foi deixada em repouso por aproximadamente 30 segundos para sedimentação das partículas mais grosseiras. O sobrenadante foi então recolhido e, após evaporação do solvente, foi obtido um pó de partículas finas.

Aproximadamente 100 mg do pó resultante foram misturados com 0,1 ml de álcool isopropílico para obtenção de uma pasta homogênea. Um substrato de vidro de sílica foi previamente mascarado com fita de poliimida, de forma a deixar uma região livre constituída por um retângulo de 50 x 5 mm², como ilustrado na Figura 3.3 (a). A seguir, a pasta foi colocada na região livre do substrato e espalhada manualmente com o auxílio de uma lâmina de aço, Figura 3.3 (b). Após a evaporação do solvente, a fita de poliimida foi removida e uma camada homogênea, de aproximadamente 100 µm de espessura, de partículas de vidro TZO dopado com Nd³⁺ foi obtido sobre o substrato de sílica, como apresentado na Figura 3.3 (c).

A Figura 3.3 (d) apresenta a espessura da camada de pó de vidro TZO dopada com 1,0 % peso de Nd₂O₃ medida a partir de micrografias obtidas com um estereomicroscópio. As amostras contendo diferentes concentrações de Nd³⁺ apresentaram espessuras de camada semelhantes, em torno de 100 µm. É interessante notar que na amostra obtida, a área de trabalho é muito maior que nas preparações envolvendo pastilhas prensadas e pó solto, principalmente por que, nas últimas, é utilizado uma quantidade muito maior de material, isto é, a utilização de amostras formadas por um camada de pó sobre o substrato de sílica implica em economia de material, visto que não há necessidade de se utilizar camadas muito espessas (> 100 µm), pois como veremos adiante, a luz não conseguirá penetrar a amostra muito além do seu livre caminho médio que é bem menor que a espessura da camada aqui obtida.

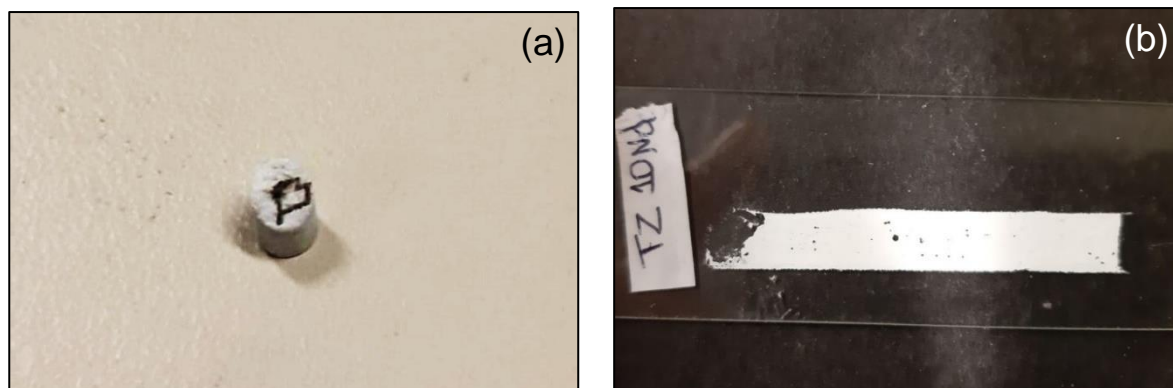
Figura 3.3 - Representação dos processos envolvidos na preparação das amostras a serem analisadas como meios espalhadores para aplicação em lasers aleatórios: (a) preparação da suspensão (pasta); (b) deposição no substrato; (c) camada de pó obtida; (d) micrografia obtida para a amostra TZO dopada com 1,0 % em peso de Nd_2O_3 a partir de um estereomicroscópio.



Fonte: Autor.

A Figura 3.4, ilustra modificações provocadas pelo feixe de laser durante a realização das medidas, em fluências superiores à $200 \mu\text{J}/\text{mm}^2$, caracterizadas pelo surgimento de regiões mais escuras na amostra. A Figura 3.4 (a) se refere a amostra prensada enquanto a Figura 3.4 (b) ilustra a amostra formada pela camada de pó. Comparando essas duas imagens é possível observar que a área de trabalho para a amostra em camada de pó é muito maior, promovendo maior facilidade no acesso de pontos diferentes da amostra.

Figura 3.4 - Amostras modificadas durante a realização de experimentos. (a) Pó prensado e (b) camada de pó depositada sobre lâmina de sílica.



Fonte: Autor.

3.3 Caracterização estrutural, granulométrica e térmica

As caracterizações apresentadas nas seções seguintes foram realizadas ao longo do projeto, todas com recursos presentes no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da Fatec-SP.

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi realizada com o equipamento Miniflex II Desktop X-ray, Rigaku, e teve como objetivo verificar a ocorrência de cristalização nos vidros, após o processo de moagem e preparação das amostras.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica foi utilizada para verificação da morfologia e distribuição granulométrica dos pós obtidos. As micrografias de MEV foram realizadas com um microscópio de bancada NeoScope™ da JCM-6000 (JEOL). Para realização das medidas foi utilizada uma tensão de aceleração de elétrons primários de 10 kV e detecção de elétrons secundários. As amostras vítreas na forma de pós foram

dispersas em álcool isopropílico e depositadas com uma pipeta em um substrato de alumínio para minimizar o carregamento pelo feixe de elétrons do microscópio.

As micrografias obtidas foram então avaliadas em um software de análise de imagem de domínio público (ImageJ) para a determinação do diâmetro médio das partículas dos pós. De posse desses dados, foi possível obter a distribuição do tamanho de partículas para cada uma das amostras analisadas neste trabalho.

3.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O DSC foi realizado na composição estudada com o objetivo de obter características como a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_x).

As medidas de DSC foram realizadas com um equipamento DSC-60, SHIMADZU. A amostra foi previamente moída, e aproximadamente 15 mg da mesma foi colocada em um cadinho de alumina. A análise foi realizada a partir de temperatura ambiente até 600°C, sob atmosfera de nitrogênio (N_2) e taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.4 Caracterização das propriedades ópticas

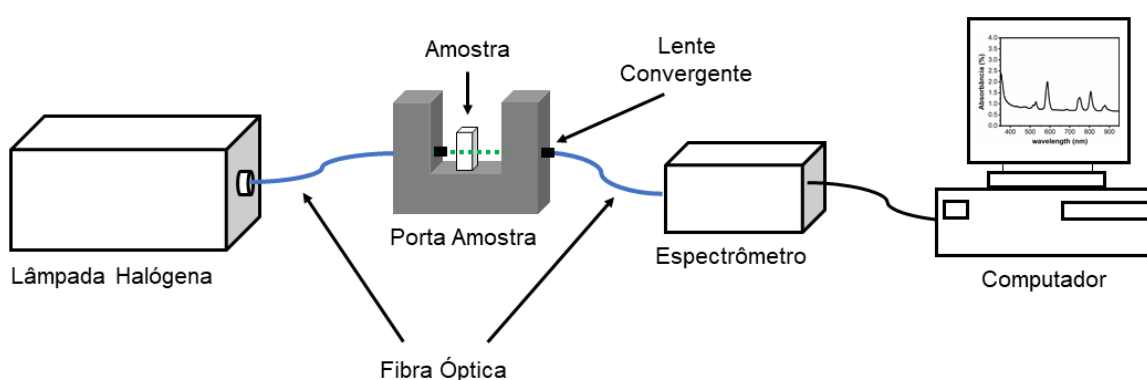
As seguintes caracterizações ópticas foram realizadas ao longo do projeto, todas com recursos presentes no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (Fatec-SP):

3.4.1 Obtenção dos espectros de absorção

A obtenção de espectros de absorção das amostras produzidas é essencial para verificar a presença de bandas de absorção específicas dos íons de terras raras presentes, que no caso desta dissertação, pretende confirmar a incorporação dos íons Nd^{3+} no vidro hospedeiro.

Para a realização da medida é necessário tomar alguns cuidados na preparação das amostras: o vidro obtido deve ser lixado e polido de modo a ter faces paralelas. Após a preparação da amostra, a mesma é posicionada em um arranjo composto por uma lâmpada e um espectrômetro comercial *Ocean Optics (QE65PRO/NIRQuest)*, conectado a um computador para realizar a detecção do sinal, e obter as medidas de absorção óptica, conforme ilustra a Figura 3.5.

Figura 3.5 - Arranjo experimental utilizado para as caracterizações espectroscópicas de absorção óptica.



Fonte: Autor.

Na Figura 3.5, pode-se observar da esquerda para a direita a sequência utilizada para a realização da medida: uma lâmpada é utilizada como fonte de luz UV-visível, que é acoplada a uma fibra óptica multimodo até o porta amostra; a luz proveniente da fibra é colimada com auxílio de uma lente convergente e é direcionada à amostra. Na extremidade oposta do porta amostra, a luz transmitida pelo vidro é acoplada a uma segunda fibra óptica, com auxílio de uma lente convergente. A luz transmitida pela amostra é então direcionada para o espectrômetro ligado a um computador.

3.4.2 Cone de retroespalhamento coerente

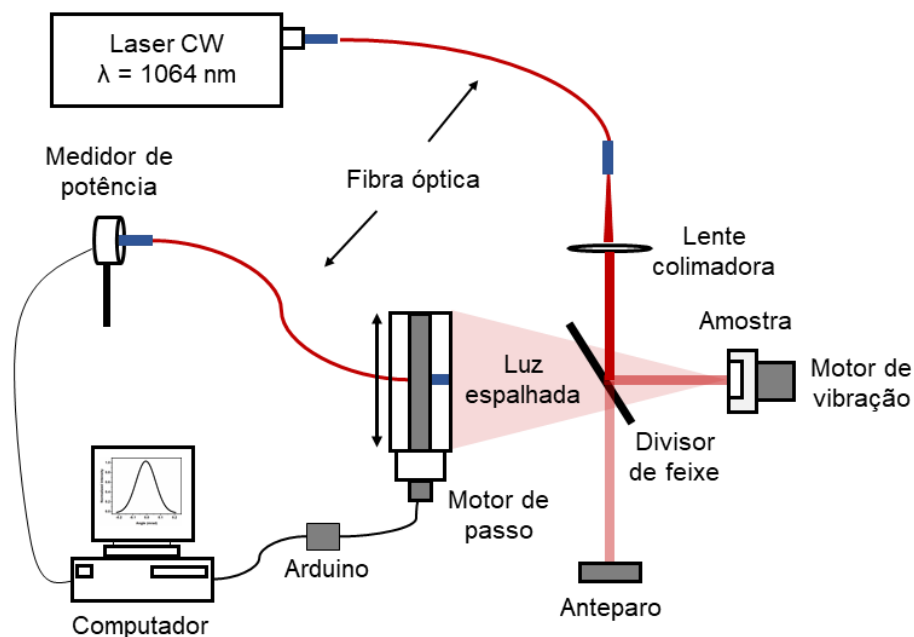
Os cones de retroespalhamento coerente (CBS) foram adquiridos em uma configuração padrão⁵⁴ utilizando um feixe polarizado linearmente de um laser de diodo (1064 nm, 5 mW) como apresentado na Figura 3.6. O feixe foi expandido para um diâmetro de ~ 1 mm e enviado para a amostra por um divisor de feixe (80:20). O feixe

diretamente transmitido através do divisor foi cuidadosamente descartado em um anteparo absorvedor. A distribuição angular da intensidade da luz retroespalhada foi registrada usando uma fibra óptica multimodo, com núcleo de 600 μm , montada sobre uma base acoplada a um transladador horizontal motorizado e conectada a um fotodetector de germânio (*Newport*, 918D-IR-OD2R). A distância entre a amostra e a ponta da fibra foi de cerca de 3 cm. Seguindo o procedimento apresentado por Neginov⁵⁴, o livre caminho médio de transporte, l_t , foi obtido a partir da equação 3.1, que utiliza a largura total na metade do máximo de intensidade (FWHM), largura à meia altura, dos cones de retroespalhamento coerentes

$$l_t = 0.7 \frac{\lambda}{2\pi W} \quad (3.1)$$

onde λ representa o comprimento de onda utilizado na medida e W representa a largura à meia altura dos cones de cada uma das amostras.

Figura 3.6 - Arranjo experimental para realização das medidas de retroespalhamento coerente.



Fonte: Autor.

3.4.3 Obtenção dos espectros de emissão

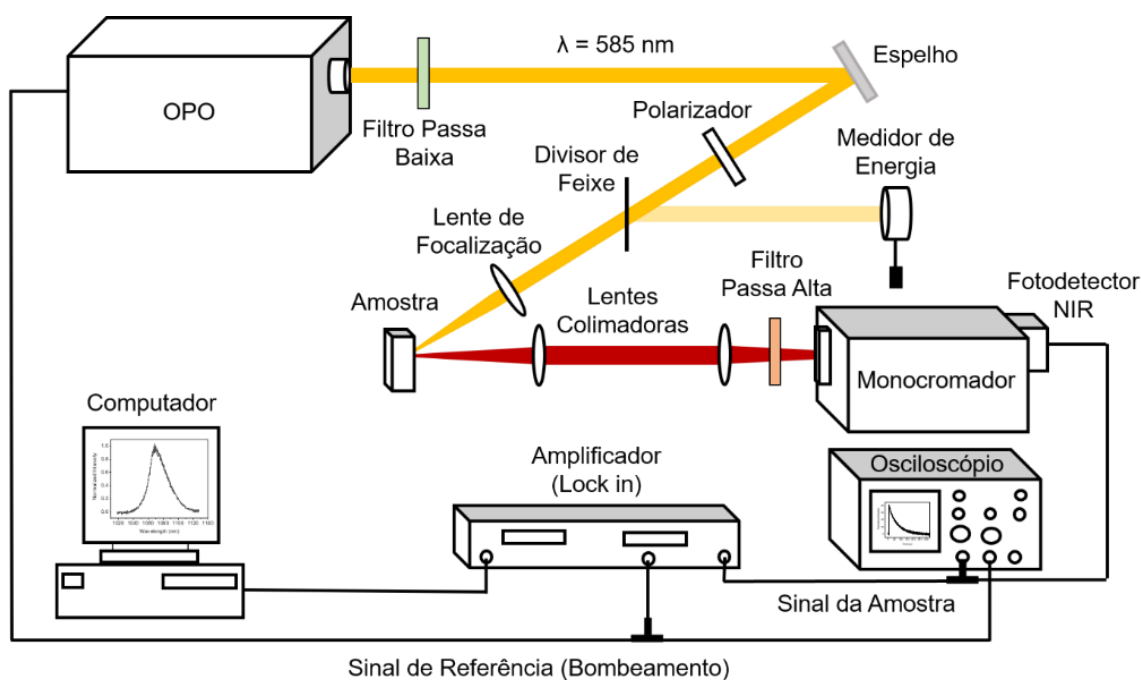
Para a obtenção dos espectros de fotoluminescência das amostras foi utilizado o arranjo ilustrado na Figura 3.7. A fonte de excitação foi um OPO (*Optical Parametric Oscillator*) OPOTEK INC., modelo Opollete™ HE 355 LD, bombeado pelo terceiro harmônico de um laser *Q-switched* Nd:YAG (5 ns, 5 Hz), sintonizável numa faixa de comprimentos de onda entre 410 e 2400 nm. Neste trabalho, o OPO foi sintonizado em 585 nm, ressonante com a transição $4I_{9/2} \rightarrow \{4G_{5/2}, 2G_{7/2}\}$ do Nd^{3+} .

O feixe de luz do OPO foi focalizado na amostra por uma lente de distância focal de 7 cm, correspondendo a uma área iluminada de aproximadamente $1,0 \text{ mm}^2$. O ângulo entre a normal à amostra e o feixe (laser) de bombeamento foi de 30° , e a luz espalhada emitida pela amostra foi coletada de sua superfície frontal e focalizada, através de um conjunto de lentes, em um monocromador (BENTHAM MONOCHROMATOR, Modelo M300) equipado com uma grade de 800 linhas/mm e um fotodiodo NIR InGaAs (modelo THORLABS PDA10DT-EC) acoplado. Um filtro óptico passa alta foi posicionado na entrada do monocromador para remover a radiação de bombeamento (585 nm) que pudesse chegar as lentes. Para medições absolutas de energia do feixe de bombeamento, um medidor de energia calibrado, THORLABS Energy Meter modelo ES111C, foi utilizado no arranjo.

Como descrito anteriormente, a radiação emitida pela amostra foi projetada em um monocromador, que então a direcionada para um fotodiodo NIR InGaAs, que converte o sinal luminoso em um sinal elétrico proporcional a intensidade incidente. O sinal de saída do fotodetector foi acoplado a um amplificador lock-in, conectado a um computador. A partir de um software desenvolvido em LabVIEW, foram obtidos os espectros de emissão.

Alternativamente, utilizando esse mesmo arranjo, o OPO foi substituído por um diodo laser CW (comprimento de onda: 808 nm), ressonante com a transição $4I_{9/2} \rightarrow \{4F_{5/2}, 2H_{9/2}\}$ do Nd^{3+} para verificar o comportamento luminescente das amostras sob excitações em regimes de baixa energia.

Figura 3.7 - Arranjo óptico utilizado para a obtenção dos espectros de emissão.



Fonte: Autor.

3.4.4 Obtenção das curvas de energia de bombeamento x intensidade

As curvas de intensidade de fotoluminescência (PL) x energia de pulso de excitação (EPE) foram obtidas através do mesmo arranjo experimental mostrado na Figura 3.7. Nestes experimentos, o monocromador foi sintonizado para o comprimento de onda de máxima intensidade de emissão ($\approx 1068 \text{ nm}$).

As curvas foram adquiridas para diferentes energias de bombeamento, mas sempre sob as mesmas condições experimentais de posição da amostra, abertura das fendas do monocromador e posição do fotodetector (fotodiodo). Os valores de intensidade de emissão foram determinados tiro a tiro (*shot to shot*) com um osciloscópio de 200 MHz (GWINSTEK, modelo GDS-2202). É importante destacar que a cada tiro, a posição da amostra era ligeiramente modificada, de forma que o pulso de excitação incidisse sobre uma região não atacada pelo laser. A partir dos pontos obtidos nesse sistema foi possível montar uma curva relacionando as intensidades obtidas com a energia de bombeamento.

3.4.5 Tempo de decaimento radiativo

A evolução temporal da fotoluminescência também foi determinada utilizando-se o mesmo arranjo mostrado na Figura 3.7 para cada disparo do OPO e gravados com o auxílio de um osciloscópio de 200 MHz (GWINSTEK, modelo GDS-2202), mantendo-se a grade do monocromador ajustada para o valor máximo da emissão das amostras, aproximadamente 1068 nm. Foram obtidas curvas de decaimento radiativo em diferentes energias de bombeamento.

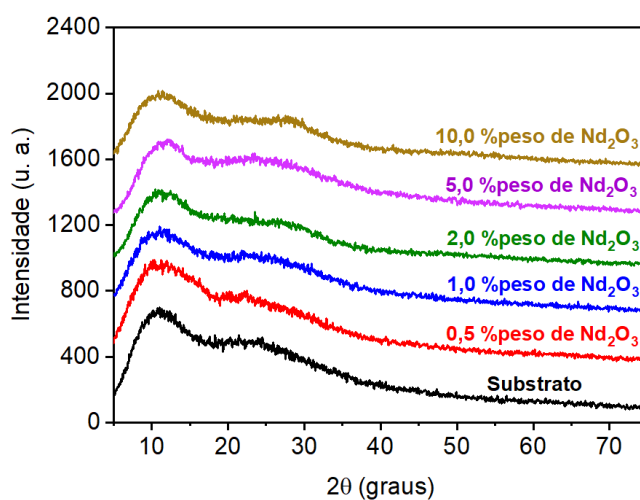
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os principais resultados das caracterizações morfológicas e estruturais dos vidros teluritos dopados com neodímio. Também são apresentados e discutidos resultados referentes às possibilidades desse material ser utilizado como fonte de laser aleatório.

4.1 Resultados das caracterizações dos vidros e pós utilizados

A Figura 4.1 apresenta o difratograma para as amostra de vidro TZO dopadas com Nd_2O_3 utilizadas nessa dissertação, no qual nenhuma evidência de cristalização foi detectada.

Figura 4.1 - Difratograma referente as amostras TZO dopadas com Nd_2O_3 e do substrato utilizado na realização da medida.

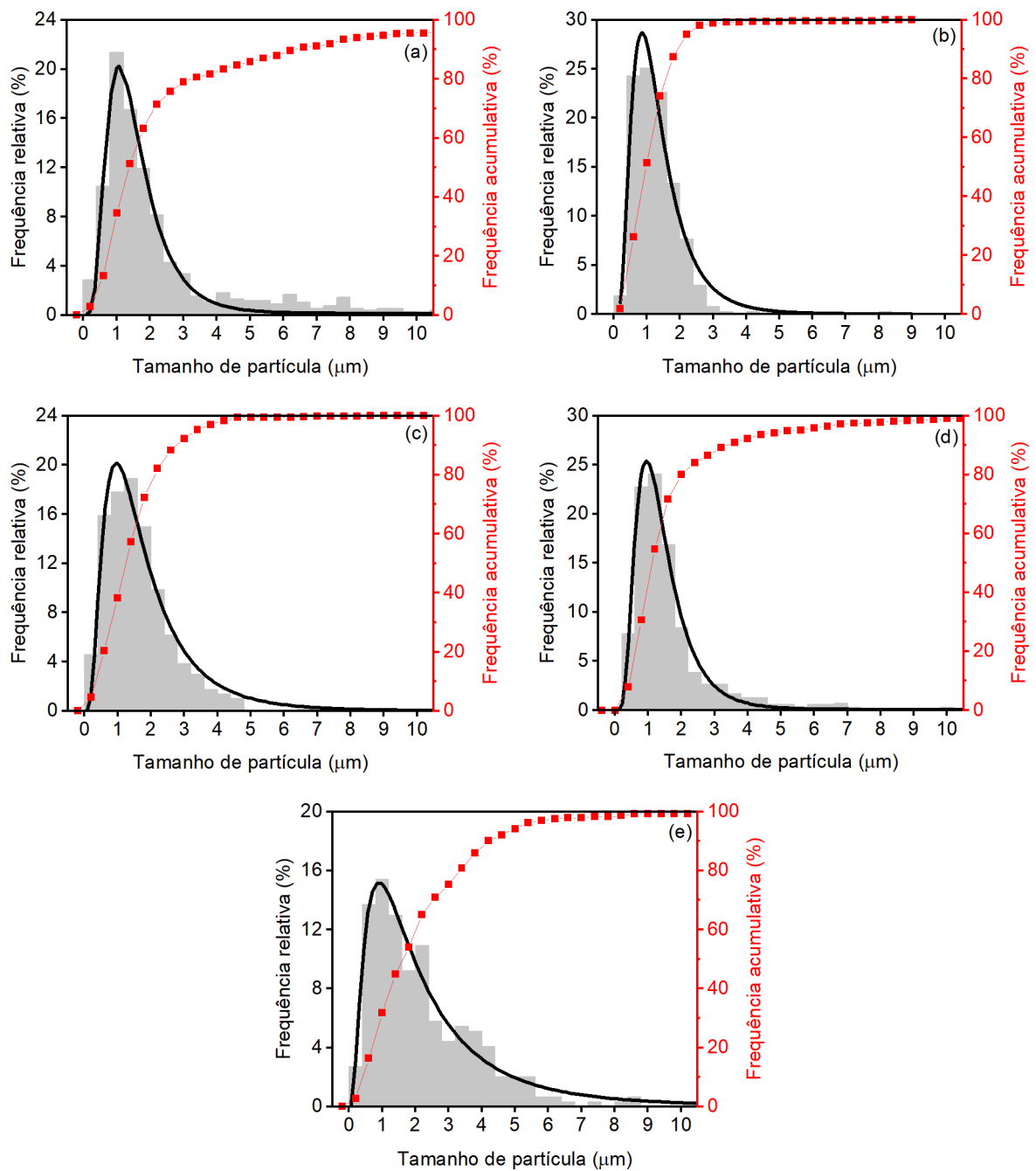


Fonte: Autor

A Figura 4.2 exibe a distribuição de tamanhos de partículas dos pós de vidro TZO dopados com Nd_2O_3 . A partir das imagens é possível verificar que as diferentes amostras possuem tamanho médio de partículas muito próximo, com a maior parte das partículas com diâmetro em torno de $1\ \mu\text{m}$, mas com distribuição polidispersa, visto que é possível observar uma pequena fração de partículas maiores, com

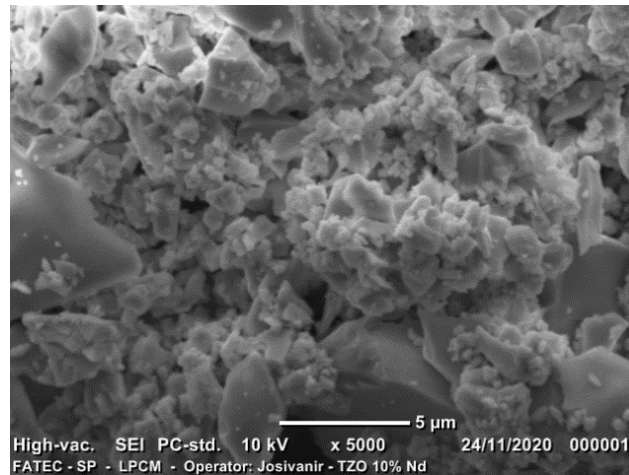
dimensões de até 5 μm . Por outro lado, a Figura 4.3 exibe a micrografia de MEV do pó de vidro TZO dopado com 10,0 % em peso de Nd_2O_3 .

Figura 4.2 - Distribuição de tamanho de partículas das amostras TZO dopadas com (a) 0,5, (b) 1,0, (c) 2,0, (d) 5,0 e (e) 10,0 % em peso de Nd_2O_3 . Foram utilizadas curvas log-normal para ajustar os histogramas (curvas pretas). As curvas em vermelho correspondem à distribuição acumulativa de tamanho de partículas.



Fonte: Autor.

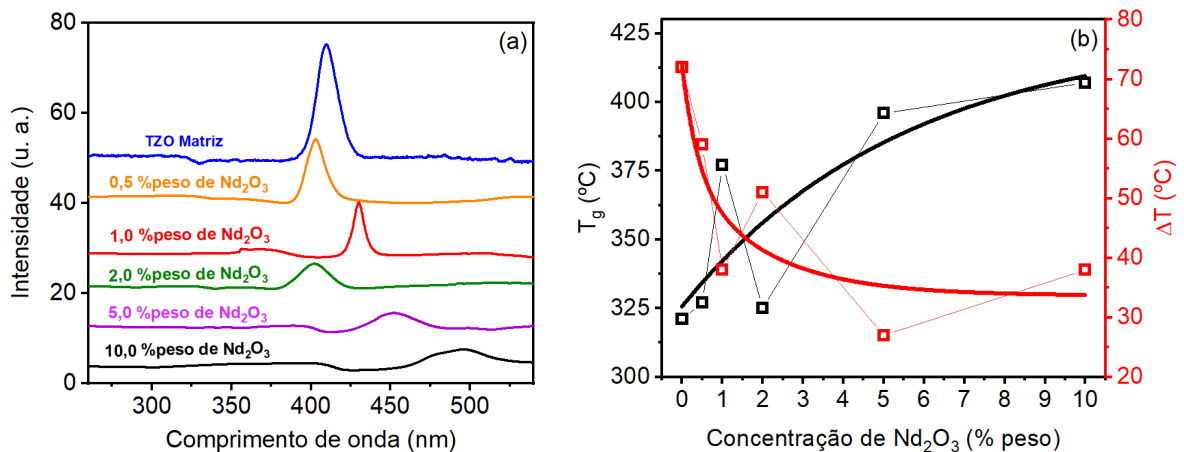
Figura 4.3 - Micrografia de MEV do pós de vidro TZO dopado com 10,0 % peso de Nd_2O_3 .



Fonte: Autor.

As análises de DSC foram realizadas para o pó do vidro matriz sem dopante, e para as amostras dopadas com 0,5 a 10,0 % em peso de Nd_2O_3 , como apresentado na Figura 4.4. As curvas de DSC propriamente ditas são apresentadas na Figura 4.4 (a). Na Figura 4.4 (b) é possível observar uma tendência de aumento para a temperatura de transição vítrea (T_g) e uma diminuição da diferença entre a temperatura de cristalização (T_x) e a T_g ($\Delta T = T_x - T_g$), que indica um aumento da instabilidade do vidro a medida que se aumenta a concentração de Nd_2O_3 .⁴¹

Figura 4.4 - (a) Curvas de DSC para o vidro matriz sem dopante e para as amostras dopadas com Nd_2O_3 ; (b) apresentação das temperaturas de transição vítrea (T_g), curva preta, e da diferença entre a temperatura de cristalização (T_x) e de transição vítrea (T_g), curva vermelha.



Fonte: Autor.

Os resultados de DSC indicam que a obtenção de vidros TZO com grandes concentrações de Nd_2O_3 pode ser um desafio. De modo complementar, a Tabela 4.1 apresenta os resultados apresentados na Figura 4.4 (b).

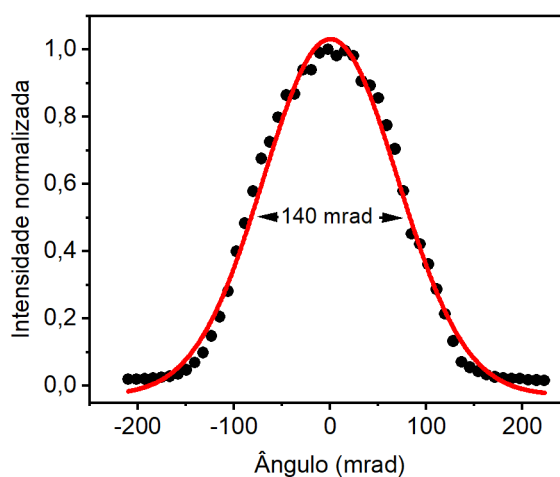
Tabela 4.1 - Temperaturas características para o vidro matriz e para as amostras TZO dopadas com Nd_2O_3 .

Amostra (% em peso de Nd_2O_3)	Temperatura de transição vítreo (T_g) (°C)	Temperatura de cristalização (T_x) (°C)	$\Delta T = T_x - T_g$ (°C)
Matriz sem dopante	321	393	72
0,5	327	386	59
1,0	377	415	38
2,0	325	376	51
5,0	396	423	27
10,0	407	445	38

Fonte: Autor.

A Figura 4.5 apresenta o cone de retroespalhamento coerente em 1064 nm para a amostra TZO dopada com 1,0 % em peso de Nd_2O_3 . A partir da Equação 3.1 pôde-se calcular o livre caminho médio de transporte l_t para os pós de vidro TZO com diferentes concentrações de Nd^{3+} , Tabela 4.2. Os resultados indicaram um l_t em torno de 850 nm, que é um valor próximo das dimensões das partículas presentes.

Figura 4.5 - Cone de retroespalhamento coerente para a amostra TZO dopada com 1,0% em peso de Nd_2O_3 , as demais amostras apresentaram resultados semelhantes.



Fonte: Autor.

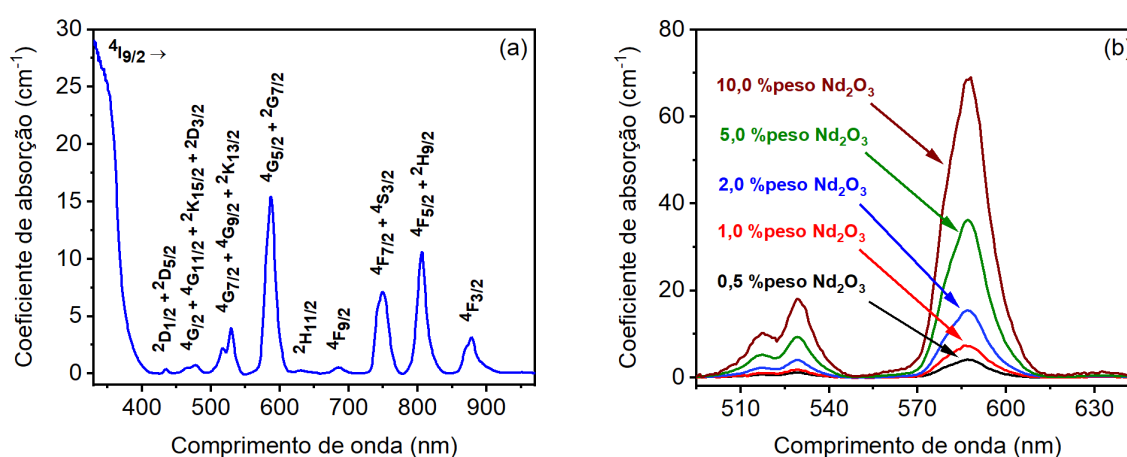
Tabela 4.2 - Livre caminho médio teórico calculado a partir da equação 3.1.

Amostra TZO (%peso Nd ₂ O ₃)	FWHM (mrad)	Livre caminho médio (l_t) (nm)
0,5	136,6 ± 0,3	868 ± 2
1,0	140,6 ± 0,3	843 ± 2
2,0	143,9 ± 0,4	824 ± 2
5,0	138,5 ± 0,3	856 ± 2
10,0	132,8 ± 0,3	893 ± 2

Fonte: Autor.

A Figura 4.6 (a) mostra o espectro de absorção do pó de vidro TZO (2,0% em peso de Nd₂O₃) de 350 a 950 nm, cujos picos característicos confirmam a incorporação dos íons de neodímio na forma trivalente (Nd³⁺), de acordo com a o seu diagrama de energia simplificado, mostrado na Figura 2.13. A Figura 4.6 (b) enfatiza a região do espectro de absorção próxima ao comprimento de onda que foi utilizado para o bombeamento das amostras nas caracterizações de laser aleatório (585 nm) e mostra os espectros de absorção para todas as amostras, a partir das quais se pôde determinar a seção de choque de absorção, $\sigma_{abs} = 1,68 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, em 585 nm.

Figura 4.6 - (a) Espectro de absorção para o vidro TZO com Nd³⁺ (2,0 % peso de Nd₂O₃); (b) espectro absorção para todas as amostras.

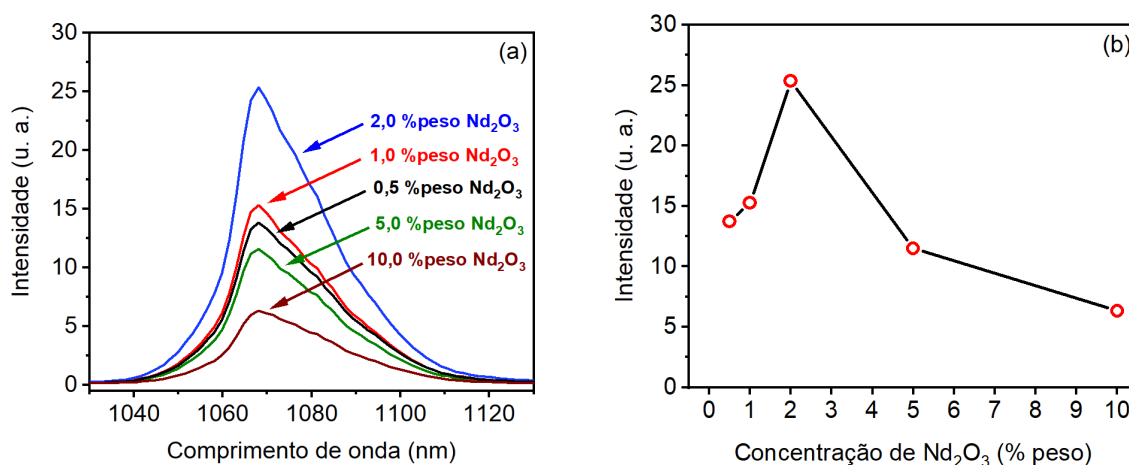


Fonte: Autor.

Os espectros de emissão fotoluminescente devido à transição $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ dos íons Nd³⁺ são exibidos na Figura 4.7 (a). Para essas medições, as amostras foram

excitadas com um laser de diodo de 808 nm e a intensidade de excitação foi mantida baixa para observar o comportamento luminescente das amostras na ausência de amplificação da emissão espontânea (ASE) ou emissão laser. Uma larga banda de emissão centrada em ~ 1068 nm pode ser observada para todas as amostras. A intensidade de emissão foi maior para a amostra dopada com 2,0 % em peso de Nd_2O_3 . Não foram observadas mudanças de frequência nas bandas de fotoluminescência (PL), mesmo para amostras com maiores concentrações de Nd^{3+} , o que indica que o campo local nas proximidades desses íons de terras-raras trivalentes não foi significativamente modificado.⁸ A Figura 4.7 (b) mostra a intensidade de emissão em 1068 nm para as curvas PL x concentração de Nd^{3+} . Observa-se aumento na intensidade da PL para concentrações de 0,5 a 2,0%, com subsequente diminuição da intensidade de emissão de 2,0 para 10,0% em peso de Nd_2O_3 . A redução da intensidade de PL para concentrações de Nd_2O_3 maiores que 2,0% em peso, é causada pela supressão da luminescência por concentração - *luminescence concentration quenching* (LCQ) - que ocorre devido a mecanismos de transferência de energia, que favorecem relaxações não radiativas nos íons de neodímio (Nd^{3+}) do nível de energia $^4\text{F}_{3/2}$ para níveis de menor energia.⁷⁴⁻⁷⁶ Por outro lado, não se espera que a relaxação multifônica seja relevante por causa do grande *gap* de energia entre os níveis de energia $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$.⁷⁶

Figura 4.7 - (a) Espectros de emissão fotoluminescente referente a transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ para os pós de vidros TZO dopados com Nd^{3+} com concentrações de 0,5 a 10,0 % em peso de Nd_2O_3 sob excitação por um laser de diodo operando em 808 nm; (b) as correspondentes intensidades de emissão (~ 1068 nm) para todas as amostras em função da concentração de Nd_2O_3 .



Fonte: Autor.

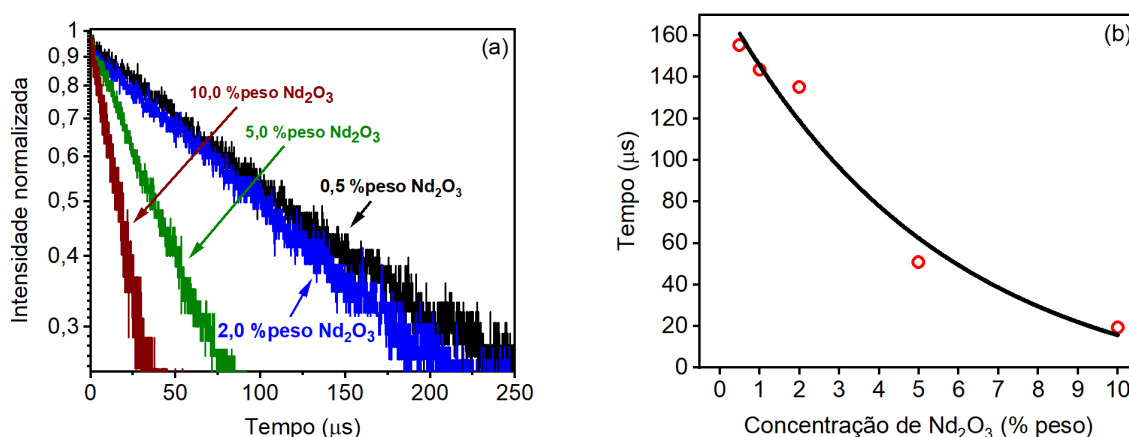
O processo de LCQ também foi avaliado por meio do tempo de decaimento fotoluminescente (tempo de vida) do nível ${}^4F_{3/2}$ (sinal em 1068 nm) usando intensidades de excitação menores do que o limiar de ASE / Laser, discutidos adiante nesta dissertação. A Figura 4.8 (a) mostra as curvas de decaimento de PL, que demonstram a redução do tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$ conforme a concentração de Nd^{3+} aumenta. Os tempos de vida da PL para cada amostra foram obtidas ajustando-se as curvas apresentadas na Figura 4.8 (a) como uma função exponencial de primeira ordem, equação 4.1,

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.1)$$

onde I_0 é a intensidade inicial e τ representa o tempo de vida.

A Figura 4.8 (b) mostra o comportamento do tempo de vida em função da concentração de Nd_2O_3 e indica que o tempo de vida medido diminui para maiores concentrações de Nd^{3+} no vidro TZO.

Figura 4.8 - (a) Comportamento temporal da fotoluminescência sob excitação por um laser de diodo operando em 808 nm (transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$), medida por um fotodetector rápido acoplado a um osciloscópio. As intensidades foram normalizadas para serem exibidas na mesma escala; (b) tempo de vida do nível de energia ${}^4F_{3/2}$ em função da concentração de Nd_2O_3 .



Fonte: Autor.

4.2 Caracterização do laser aleatório

A caracterização do laser aleatório foi realizada avaliando a resposta temporal para energias de pulsos de excitação (EPE) abaixo e acima do limiar, e a intensidade

emitida em função de EPE. O estreitamento da largura de linha da emissão do laser, comumente observada em materiais cristalinos, não era esperado para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ nos vidros teluritos, devido ao alargamento não homogêneo observada em materiais não cristalinos.^{10,32,44}

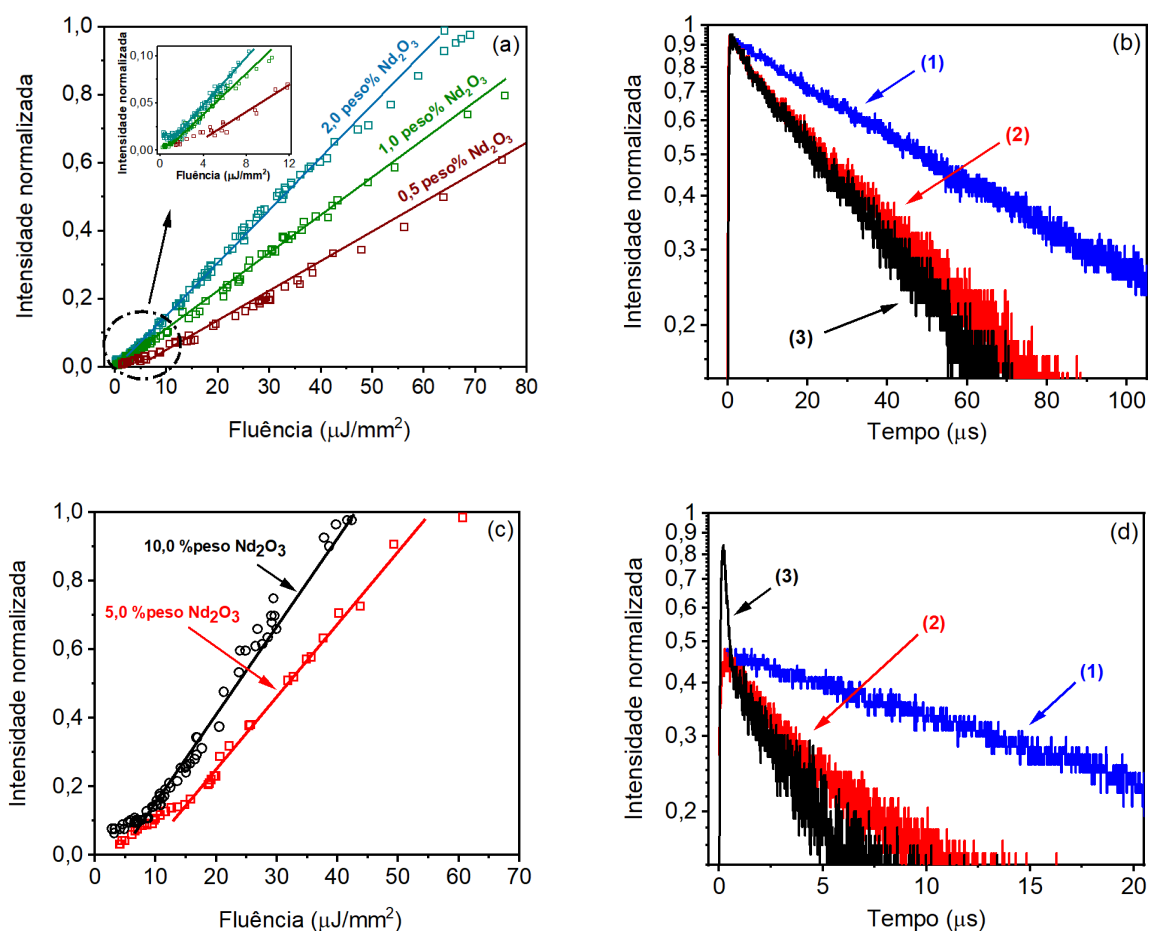
O comportamento da intensidade de emissão em 1068 nm x EPE para amostras dopadas com baixas concentrações de Nd^{3+} é mostrado na Figura 4.9 (a). Uma transição suave entre dois regimes distintos de PL é observada para baixas energias de bombeamento (abaixo de $4 \mu J/mm^2$). Por outro lado, a dinâmica temporal da PL, ilustrada na Figura 4.9 (b), para a amostra dopada com 1,0 % em peso de Nd_2O_3 , indicou que o tempo de vida da emissão é gradualmente reduzido à medida que o EPE aumenta. O decaimento temporal da PL reduz de $\sim 140 \mu s$, quando a amostra é bombeada por um laser de diodo de baixa potência, para ~ 58 e $41 \mu s$, quando excitada com 5 e $100 \mu J/mm^2$ pelo feixe de laser pulsado (OPO), respectivamente. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da inversão de população, e consequente aumento da densidade dos fótons estimulados.

Na Figura 4.9(c) observa-se claramente dois regimes diferentes caracterizados por limiares de energia de 8 e $5 \mu J/mm^2$ para amostras dopadas com 5 e 10% em peso de Nd_2O_3 , respectivamente. Porém, diferentemente das amostras dopadas com concentrações menores de Nd^{3+} , um sinal de decaimento rápido, na faixa de nanossegundos (ns), sobreposta a um sinal mais lento, na faixa de microssegundos (μs), foi observada para energias de excitação acima do limiar, conforme mostrado na Figura 4.9 (d) para a amostra dopada com 10,0 % em peso de Nd_2O_3 . A redução abrupta do tempo de decaimento é consistente com a dinâmica do laser aleatório^{8,31,54}. O alargamento inhomogêneo da linha de emissão do Nd^{3+} na matriz não cristalina explica a falta de uma redução apreciável da largura da linha de emissão obtida, como comumente ocorre para lasers aleatórios baseados em linhas homogeneamente alargadas em hospedeiros cristalinos.^{10,32}

Os resultados mostram que as amostras dopadas com baixas concentrações de Nd^{3+} não apresentam um limiar laser claro. No entanto, essas amostras apresentam grande redução do tempo de vida do nível ${}^4F_{3/2}$, indicando que esses vidros em pó são candidatos potenciais para fontes de NIR ASE. Notavelmente, os resultados também mostraram que os vidros dopados com maiores concentrações de Nd^{3+} são beneficiados para a emissão de laser aleatório, embora apresentem LCQ. Além disso,

na Figura 4.9 (a, c) é possível verificar um aumento da eficiência de emissão PL com o aumento da concentração de Nd^{3+} . Esse comportamento também foi observado para lasers aleatórios baseados em nanocristais de $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$.²⁷

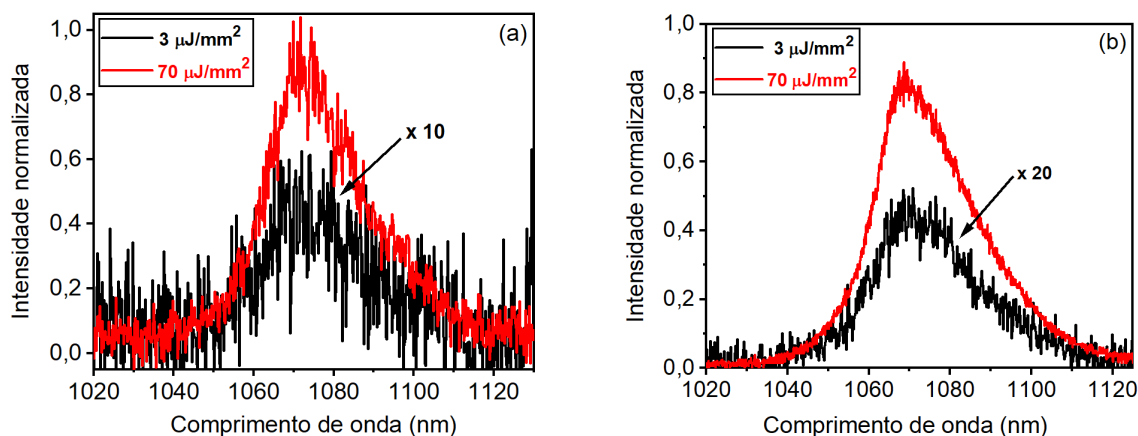
Figura 4.9 - Curvas de intensidade emitida x EPE e comportamento temporal do sinal (em ~ 1068 nm) para pós de vidro TZO dopado com Nd^{3+} : (a) ilustra as curvas de intensidade emitida x EPE para amostras dopadas com 0,5, 1,0 e 2,0 % em peso de Nd_2O_3 ; (b) ilustra o comportamento temporal do sinal correspondente para amostra dopada com 1,0% em peso de Nd_2O_3 ; (c) intensidade x EPE para amostras dopadas com 5,0 e 10,0% em peso de Nd_2O_3 ; (d) comportamento temporal do sinal para a amostra dopada com 10,0% em peso de Nd_2O_3 . (1) bombeamento de laser de diodo de 808 nm, (2) e (3) bombeamento com OPO em 585 nm com 3 e 100 $\mu\text{J}/\text{mm}^2$, respectivamente.



Fonte: Autor

Nota-se ainda, que a intensidade de emissão em 1068 nm é cerca de 20 vezes maior, quando o EPE aumenta de 3 para 70 $\mu\text{J}/\text{mm}^2$, para a amostra dopada com 1,0 % em peso de Nd_2O_3 , como mostrado na Figura 4.10 (a), porém verifica-se um aumento de 50 vezes para as mesmas condições na amostra dopada com 10,0 % em peso de Nd_2O_3 , Figura 4.10 (b).

Figura 4.10 - Espectros de emissão de baixa energia (curva preta) e alta energia (curva vermelha) para as amostras de TZO dopada com (a) 1,0 % peso de Nd_2O_3 e (b) 10,0 % em peso de Nd_2O_3 sob excitação em 585 nm.



Fonte: Autor

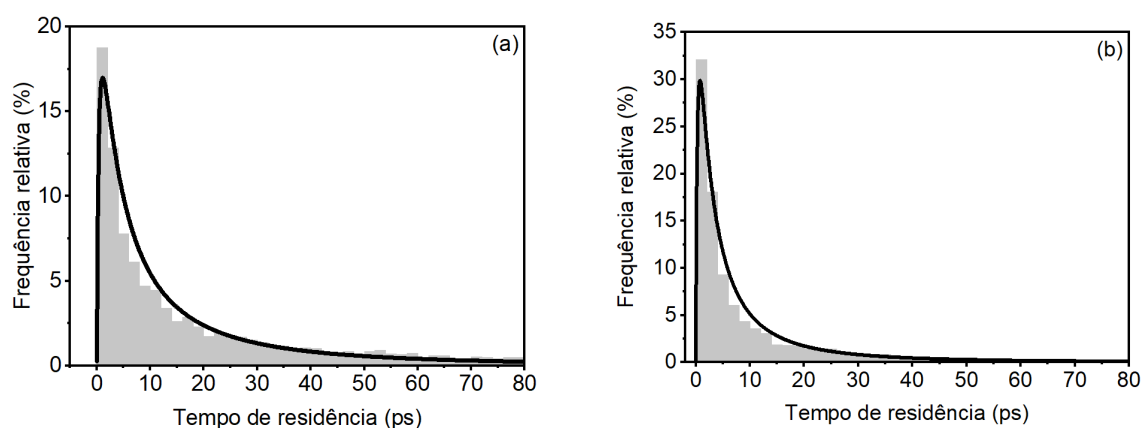
O cálculo numérico da intensidade de fotoluminescência (PL) x energia de pulso de excitação (EPE), foi realizado com base no modelo de equações de taxas representadas pelas equações 2.34. Para este modelamento, considerou-se que as amostras foram excitadas por um feixe de laser pulsado de perfil temporal gaussiano com FWHM de 5 ns.

A seção de choque de emissão (σ_{em}), foi calculada para cada amostra, seguindo a equação de Fuchtbauer-Ladenburg.⁴¹ O parâmetro $\zeta \approx 0,9$ foi obtido em trabalho anterior do grupo⁴¹ e corresponde a eficiência quântica de excitação do nível metaestável $^4F_{3/2}$ emitido espontaneamente para o laser aleatório.^{31,54}

O tempo de residência dos fótons, τ_{res} , na frequência de emissão, ν_{em} , dentro da amostra foi estimado usando uma simulação de Monte Carlo. O algoritmo considerou que cada fóton do bombeamento incidente seguiria uma trajetória aleatória dentro da amostra, com um livre caminho médio determinado a partir das medidas de retroespalhamento coerente. No modelo, o fóton de excitação pode ser espalhado ou absorvido, com uma probabilidade de absorção proporcional ao produto $N_{Nd^{3+}} \cdot \sigma_{abs}$, isto é, inversamente proporcional a profundidade de penetração do feixe de bombeamento (l_p), onde $N_{Nd^{3+}}$ é a concentração de Nd^{3+} de cada amostra e σ_{abs} é a seção de choque de absorção, calculada a partir dos espectros de absorção das amostras. O caminho completo dos fótons emitidos que conseguiram atingir a

superfície da amostra foi usado para calcular o τ_{res} . A simulação termina quando o número de fótons estimulados que podem atingir a superfície da amostra for igual a 10.000. A Figura 4.11 apresenta parte dos resultados dessa simulação. A simulação de Monte Carlo, utilizada neste trabalho, foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa coordenado pelo orientador desta dissertação.

Figura 4.11 - Resultados da simulação de Monte Carlo para as amostras de vidros TZO dopada com (a) 0,5 % e (b) 10,0 % em peso de Nd_2O_3 .



Fonte: Autor.

A partir da Figura 4.11 é possível concluir que a concentração de Nd^{3+} influencia o tempo de residência dos fótons dentro da amostras, isto é, quando maior a quantidade do dopante, menor o tempo de permanência dos fótons emitidos no material. Um dos motivos para esse fenômeno é que em meios mais absorvedores do pulso de bombeamento, os fótons são gerados cada vez mais próximos da superfície, e assim, conseguem escapar com mais facilidade da amostra.

A Tabela 4.3 mostra os valores dos parâmetros utilizados para a obtenção das curvas de respostas teóricas do sistema estudado neste trabalho, que foram comuns a todas as amostras. Os resultados teóricos obtidos para cada amostra levam ainda, em consideração, a concentração de íons de Nd^{3+} e o tempo de decaimento, incluindo relaxações radiativas e não radiativas. O tempo de vida usado nos cálculos numéricos foi medido sob excitação com o feixe OPO, conforme mostrado na Figura 4.9 (b, d).

Tabela 4.3 - Parâmetros utilizados para o modelo teórico.

Parâmetro	Valor	Fonte
n	2,0	Autor
σ_{abs}	$1,68 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	Autor
ζ	0,90	Bordon et al. ⁴¹
ν_{pump}	$5,13 \times 10^{14} \text{ Hz}$	Autor
S	$1,13 \text{ mm}^2$	Autor
τ_{res}	10 ps	Autor

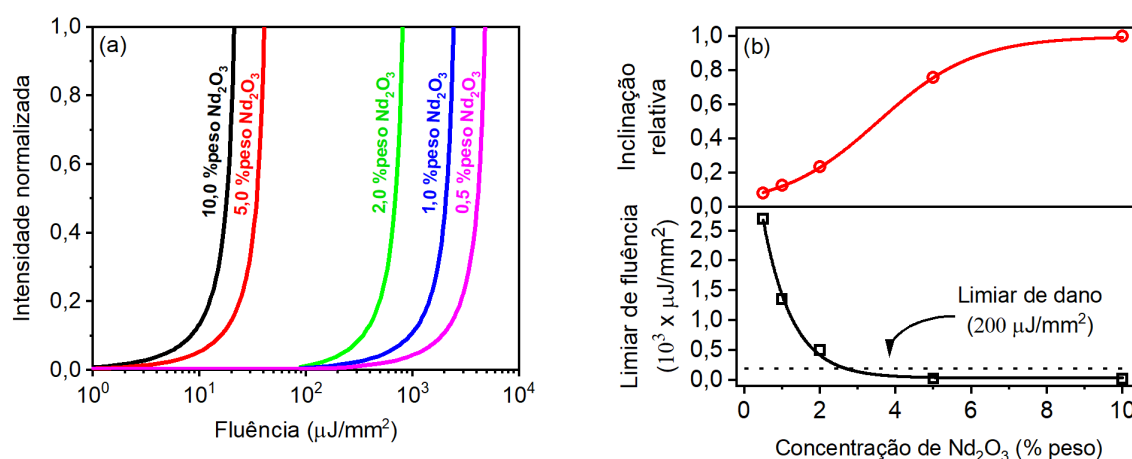
Fonte: Autor

A Figura 4.12 (a) apresenta as curvas teóricas de EPE x Intensidade em 1068 nm para pós de vidros TZO dopados com Nd^{3+} com as características dos pós estudados nesse trabalho, onde é possível observar a variação do limiar de operação e eficiência laser em função da concentração do dopante, Figura 4.12 (b). Os resultados mostram uma transição clara da emissão espontânea para a emissão de laser aleatório para todas as amostras. É possível observar que o limiar de laser para a amostra preparada com 10,0 % em peso de Nd_2O_3 é mais do que duas ordens de magnitude menor do que para a amostra dopada com apenas 0,5 % em peso de Nd_2O_3 . Também é interessante notar que a eficiência laser aumenta significativamente em função do aumento da concentração de Nd^{3+} .

Por outro lado, a Figura 4.13 apresenta a dinâmica teórica da emissão em 1068 nm, para EPEs abaixo e acima do limiar de laser aleatório. Para EPEs inferiores ao limiar, $(\text{EPE})_{th}$, os resultados numéricos indicam que o tempo de decaimento do nível $^4\text{F}_{3/2}$ é longo, conforme esperado para a emissão espontânea, conforme mostrado na Figura 4.13 (a). No entanto, a Figura 4.13 (b) mostra que para EPE ligeiramente superior ($\text{EPE} > (\text{EPE})_{th}$), surge um tempo de decaimento mais rápido, o que é característico da ação laser. Curiosamente, os resultados numéricos mostraram que um tempo de decaimento mais lento também é observável, de forma semelhante aos resultados experimentais, mostrados na Figura 4.9 (d). A Figura 4.13 (c, d) mostra, respectivamente, os resultados numéricos para a dinâmica RL quando o EPE é 3 e 20 vezes maior que o $(\text{EPE})_{th}$. Para esses últimos casos, vários pulsos curtos, na faixa

de picossegundos (ps), são observáveis. Resultados semelhantes também foram obtidos numericamente por Moura et al.³¹ e observados experimentalmente para hospedeiros cristalinos $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ e $\text{Nd}:\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, realizados com resolução temporal adequada.⁷³

Figura 4.12 - (a) Curvas teóricas de Intensidade emitida em 1068 nm x EPE para pós de vidros TZO dopados com Nd^{3+} ; (b) limiar laser (curva preta) e eficiência de inclinação (curva vermelha) em função da concentração de Nd_2O_3 .



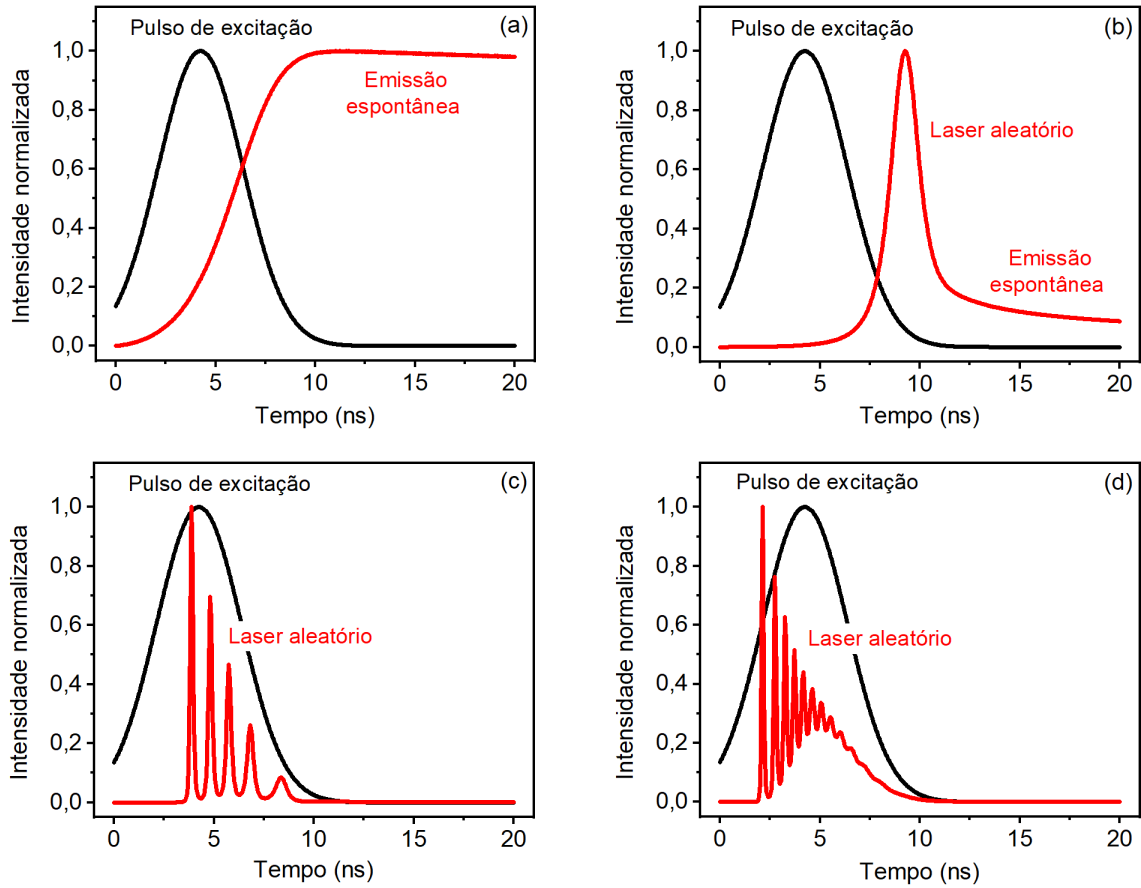
Fonte: Autor.

Esses resultados corroboram o fato de que a LCQ não afeta o desempenho do laser aleatório, pois a emissão ocorre na faixa dos nanossegundos, sendo mais rápida do que o tempo de transferência de energia não radiativa característica entre os íons Nd^{3+} . Isso também foi observado e discutido por Azkargorta et al.⁸

Os resultados numéricos também concordam com as observações experimentais, indicando que o limiar de laser aleatório não foi observado em amostras com baixas concentrações de Nd^{3+} , pois o EPE não foi suficientemente alto em nossos experimentos, para atingir o regime de laser. De fato, os limiares de dano para os vidros medidos neste trabalho foram observados em torno de $200 \mu\text{J}/\text{mm}^2$, como indicado na Figura 4.12 (a).

Isso significa que amostras de vidros TZO com baixas concentrações de Nd^{3+} não seriam adequadas para fontes de laser aleatório, uma vez que o dano material ocorreria antes da emissão de laser. No entanto, amostras com baixas concentrações de Nd^{3+} poderiam ser utilizadas como fontes NIR ASE, em aplicações relacionadas à tomografia de coerência óptica, por exemplo.⁷⁷

Figura 4.13 - Dinâmica teórica da emissão em 1068 nm para pós de vidros TZO dopados com 10,0 % Nd_2O_3 . A curva preta representa o pulso de excitação e as curvas vermelhas correspondem à emissão Nd^{3+} sob EPE de (a) $0,7 \times (\text{EPE})_{\text{th}}$, (b) $1,8 \times (\text{EPE})_{\text{th}}$, (c) $3,0 \times (\text{EPE})_{\text{th}}$ e (d) $20,0 \times (\text{EPE})_{\text{th}}$.



Fonte: Autor.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos materiais espalhadores de luz baseados em vidros teluritos dopados com diferentes concentrações de Nd^{3+} . Os vidros obtidos foram moídos e pós compostos por partículas com tamanho médio de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ foram obtidos.

Análises de DSC dos vidros indicaram que a sua estabilidade é reduzida à medida que se aumenta a concentração de Nd_2O_3 . Os resultados indicaram, portanto que a obtenção de vidros TZO com grandes concentrações de Nd_2O_3 ($> 10\%$ em peso) pode ser um desafio. De qualquer forma, as análises de DRX não mostraram evidências de cristalização dos vidros produzidos neste trabalho. Assim como a incorporação do Nd^{3+} nos vidros foi confirmada por meio dos resultados de absorção óptica.

Para as análises espectroscópicas, os materiais particulados foram depositados sobre substratos de vidro de SiO_3 e camadas de pó de vidros TZO de $\sim 100 \mu\text{m}$ foram obtidas. Os experimentos de retroespalhamento coerente, realizados em 1064 nm revelaram que o livre caminho médio de transporte ficou torno de 850 nm para todas as amostras. O valor do livre caminho médio é próximo das dimensões das partículas presentes e é muito menor que a camada de pó depositada sobre o substrato de sílica, indicando que a preparação da amostra utilizada neste trabalho é adequada para caracterização de meios espalhadores para aplicações em lasers aleatórios.

Caracterizações espectroscópicas dos materiais particulados foram realizadas em regime de baixa energia, sob excitação com laser de diodo, de 808 nm . Foi observada uma larga banda de emissão centrada em 1068 nm , correspondente à transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ do Nd^{3+} . Os resultados também revelaram que amostras de vidros com concentrações maiores que $2,0\%$ em peso de Nd_2O_3 apresentaram supressão da emissão luminescente (LCQ). O fenômeno ocorre devido a mecanismos de transferência de energia, que favorecem relaxações não radiativas nos íons de neodímio (Nd^{3+}) do nível de energia ${}^4\text{F}_{3/2}$ para níveis de menor energia. Os resultados foram corroborados pela grande redução no tempo de vida do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$.

A caracterização do laser aleatório foi realizada excitando-se as amostras de vidro particulado com um OPO sintonizado em 585 nm , ressonante com a transição

${}^4F_{9/2} \rightarrow \{{}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}\}$ do Nd^{3+} . Foram avaliadas a resposta temporal e a intensidade da emissão em 1068 nm em função da energia de pulso de excitação. O comportamento da curva de intensidade de emissão em 1068 nm x EPE para amostras dopadas com baixas concentrações de Nd^{3+} apresentou uma transição suave entre dois regimes distintos de fotoluminescência (PL) para energias de bombeamento abaixo de $4 \mu\text{J}/\text{mm}^2$. A dinâmica da PL para essas amostras indicou que o tempo de vida da emissão sofre redução gradual à medida que a EPE aumenta. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da inversão de população, isto é, ao aumento da densidade dos fótons estimulados, que caracterizam a amplificação de emissão espontânea (ASE) nestes vidros.

Por outro lado, observou-se claramente dois regimes distintos caracterizados por limiares de energia de 8 e $5 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ para amostras dopadas com 5,0 10,0 % em peso de Nd_2O_3 , respectivamente. Porém, diferentemente das amostras dopadas com concentrações menores de Nd^{3+} , essa mudança de regimes está associada a um sinal de decaimento rápido, na faixa de nanossegundos (ns), sobreposta a um sinal mais lento, na faixa de microssegundos (μs), para energias de pulso de excitação acima do limiar. Essa redução abrupta do tempo de decaimento é consistente com a dinâmica do laser aleatório. Não foi observada, contudo o típico estreitamento da largura de linha da emissão do laser, como ocorre em materiais cristalinos. Neste caso, o alargamento inomogêneo observado em meios de ganho não cristalinos explica a ausência de uma redução apreciável da largura da linha de emissão para os pós analisados neste trabalho.

Este trabalho revelou, portanto, que a emissão de laser aleatório ocorreu para amostras dopadas com maiores concentrações de Nd^{3+} (5,0 % e 10,0 % em peso de Nd_2O_3), apesar da ocorrência de supressão da luminescência por concentração. Além disso, foi possível verificar um aumento da eficiência de emissão PL com o aumento da concentração de Nd^{3+} . O comportamento observado pode ser compreendido pelo fato de a emissão de laser aleatório ocorrer na faixa dos nanossegundos, muito mais rápida do que o tempo de transferência de energia não radiativa característica entre os íons Nd^{3+} .

O mecanismo de realimentação do sistema de laser aleatório aqui observado pode ser atribuído ao espalhamento múltiplo da luz ocorrido na presença de partículas de vidro TZO com tamanho micrométrico e alto índice de refração ($n \sim 2,0$), que

atuaram simultaneamente como meio de ganho e cavidades aleatórias. As observações experimentais foram corroboradas com resultados de cálculos numéricos realizados com base nos dados obtidos a partir das caracterizações ópticas.

Em conclusão, esta dissertação mostrou o primeiro relato de observação de emissão de laser aleatório em materiais desordenados baseados em partículas de vidro TZO dopados com Nd^{3+} . Os resultados aqui relatados evidenciaram que vidros teluritos (TZO) podem ser bastante promissores para a operação de fontes de laser aleatório com larga banda de emissão.

6 PUBLICAÇÕES

CÂMARA, J. G.; DA SILVA, D. M. Amplified spontaneous emission from neodymium doped zinc tellurite glass powder. In: **Novel Optical Materials and Applications, 2020, Washington**. OSA Advanced Photonics Congress (AP) 2020 (IPR, NP, NOMA, Networks, PVLED, PSC, SPPCom, SOF). Washington: OSA, 2020. p. NoTh1E.7. Disponível em: <https://doi.org/10.1364/NOMA.2020.NoTh1E.7>.

CÂMARA, J. G.; DA SILVA, D. M.; KASSAB, L. R. P.; DE ARAÚJO, C. B.; GOMES, A. S. L. Random laser emission from neodymium doped zinc tellurite glass-powder presenting luminescence concentration quenching. **J. Lumin.**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117936>. No prelo.

7 REFERÊNCIAS¹

1. POPRAWA, R.; BOUCKE, K.; HOFFMAN, D. The History of Laser. In: **Tailored Light 1**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2018, v. 1, Cap. 1, p. 1-6.
2. MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. **Nature**, v. 187, n. 4736, p. 493-494, 1960.
3. SCHAWLOW, A. L.; TOWNES, C. H. Infrared and optical masers. **Phys. Rev.**, v. 112, n. 6, p. 1940-1949, 1958.
4. PROCKT, A. P.; TAKAHASHI, A.; PAGNONCELLI, R. M. Uso de terapia com laser de baixa intensidadena cirurgia bucomaxilofacial. **Rev. Port. Estomatol. Med. Dent. e Cir. Maxilofac.**, v. 49, n. 4, p. 247-255, 2008.
5. FERNÁNDEZ-GUARINO, M.; GARCÍA-MORALES, I.; HARTO, A.; MONTULL, C.; PÉREZ-GARCÍA, B.; JAÉN, P. Photodynamic therapy: New indications. **Actas Dermosifiliogr.**, v. 98, n. 6, p. 377-395, 2007.
6. BACHMANN, L.; DIEBOLDER, R.; HIBST, R.; ZECELL, D. M. Infrared spectroscopy of dentin irradiated by erbium laser. **Int. Congr. Ser.**, v. 1248, 153-156, 2003.
7. MARTINO, M.; CARICATO, A. P.; FERNÁNDEZ, M.; LEGGIERI, G.; JHA, A.; FERRARI, M.; MATTARELLI, M. Pulsed laser deposition of active waveguides. **Thin Solid Films**, v. 433, p. 39-44, 2003.
8. AZKARGORTA, J.; IPARRAGUIRRE, I.; FERNÁNDEZ, J.; BALDA, R.; GARCÍA-REVILLA, S.; BARREDO-ZURRIARRAIN, M. Random laser properties of Nd³⁺ crystal powders. **Opt. Express**, v. 26, n. 9, p. 11787-11803, 2018.
9. LUAN, F.; GU, B.; GOMES, ANDERSON S. L.; YONG, K-T.; WEN, S.; PRASAD, P. N. Lasing in nanocomposite random media. **Nano Today**, v. 10, n. 2, p. 168-192, 2015.
10. KOECHNER, W. **Solid-State Laser Engineering**. Berlin, Heidelberg: Springer Series in Optical Sciences, 2006.
11. BRYUKVINA, L. I.; PESTRYAKOV, E. V.; KIRPICHNIKOV, A. V.; MARTYNOVICH, E. F. Formation of color centers and light scattering structures by femtosecond laser pulses in sodium fluoride. **Opt. Commun.**, v. 330, p. 56-60, 2014.
12. AMBARTSUMYAN, R. V.; BASOV, N. G.; KRYUKOV, P. G.; LETOKHOV, V. S. 5A10(b)— A Laser with a Nonresonant Feedback. **IEEE J. Quantum Electron.**, v. 2, n. 9, p. 442-446, 1966.
13. LETHOKOV, V. S. Stimulated emission of an ensemble of scattering particles with negative absorption. **Sov. Phys. JETP**, v. 5, n. 8, p. 212-215, 1967.

14. LIU, Y.; YANG, W.; XIAO, S.; ZHANG, N.; FAN, Y.; QU, G.; SONG, Q. Surface-Emitting Perovskite Random Lasers for Speckle-Free Imaging. **ACS Nano**, v. 13, n. 9, p. 10653-10661, 2019.
15. BOSCHETTI, A.; TASCHIN, A.; BARTOLINI, P.; TIWARI, A. K.; PATTELLI, L.; TORRE, R.; WIERSMA, D. S. Spectral super-resolution spectroscopy using a random laser. **Nat. Photonics**, v. 14, n.3, p. 177-182, 2020.
16. POLSON, R. C.; VARDENY, Z. V. Cancerous tissue mapping from random lasing emission spectra. **J. Opt.**, v. 12, n. 2, p. 1-4, 2010.
17. MOURA, A. L.; PINCHEIRA, P. I. R.; MAIA, L. J. Q.; GOMES, A. S. L.; DE ARAÚJO, C. B. Two-color random laser based on a Nd³⁺ doped crystalline powder. **J. Lumin.**, v. 181, p. 44-48, 2017.
18. RAFIEIPOUR, P.; ARDAKANI, A. G. Fabrication of mechanical controllable, sticky and flexible random lasers based on double-sided tapes. **Phys. B: Condens. Matter**, v. 574, p. 1-9, 2019.
19. SUJA, M.; DEBNATH, B.; BASHAR, S. B.; SU, L.; LAKE, R.; LIU, J. Electrically driven plasmon-exciton coupled random lasing in ZnO metal-semiconductor-metal devices. **Appl. Surf. Sci.**, v. 439, p. 525-532, 2018.
20. TURITSYN, S. K.; BABIN, S. A.; CHURKIN, D. V.; VATNIK, I. D.; NIKULIN, M.; PODIVILOV, E. V. Random distributed feedback fiber lasers. **Phys. Rep.**, v. 542, n. 2, 133-193, 2014.
21. GOMES, A. S. L.; KASSAB, L. R. P.; RIBEIRO, S. J. L.; RANGEL-ROJO, R. Nanocomposite-based random lasers: a review on basics and applications, in: **Nanocomposites for Photonic and Electronic Applications**. Elsevier, 2020, Cap. 3.
22. MOURA, A. L.; CARREÑO, S. J.; PINCHEIRA, P. I. R.; MAIA, L. J. Q.; JEREZ, V.; RAPOSO, E. P.; GOMES, A. S. L.; DE ARAÚJO, C. B. Nonlinear effects and photonic phase transitions in Nd³⁺-doped nanocrystal-based random lasers. **Appl. Opt.**, v. 59, n. 13, p. 1-8, 2020.
23. DE ARAÚJO, C. B.; GOMES, A. S. L.; RAPOSO, E. P. Lévy statistics and the glassy behavior of light in random fiber lasers. **Appl. Sci.**, v. 644, n. 7, 2017.
24. LETOKHOV, V. Generation of Light by a Scattering Medium with Negative Resonance Absorption. **Sov. Phys. JETP**, v. 26, n. 4, p. 835-840, 1968.
25. LAWANDY, N. M.; BALACHANDRAN, R. M.; GOMES, A. S. L.; SAUVAIN, E. Laser action in strongly scattering media. **Nature**, v. 368, n. 6470, p. 436-438, 1994.
26. MOURA, A. L.; JEREZ, V.; MAIA, L. J. Q.; GOMES, A. S. L.; DE ARAÚJO, C. B. Multi-wavelength emission through self-induced second-order wave-mixing processes from a Nd³⁺ doped crystalline powder random laser. **Sci. Rep.**, v. 5, p. 1-7, 2015.

27. MOURA, A. L.; FEWO, S. I.; CARVALHO, M. T.; KUZMIN, A. N.; PRASAD, P. N.; GOMES, A. S. L.; DE ARAÚJO, C. B. Random lasing in Nd³⁺ doped potassium gadolinium tungstate crystal powder. **J. Appl. Phys.**, v. 117, n. 8, p. 11-14, 2015.
28. MOURA, A. L.; MAIA, L. J. Q.; GOMES, A. S. L.; DE ARAÚJO, C. B. Optimal performance of NdAl₃(BO₃)₄ nanocrystals random lasers. **Opt. Mater.**, v. 62, p. 593-596, 2016.
29. NOGINOV, M. A.; FOWLKES, I.; ZHU, G.; NOVAK, J. Neodymium random lasers operating in different pumping regimes. **J. Mod. Opt.**, v. 51, n. 16-18, p. 2543-2553, 2004.
30. BARREDO-ZURIARRAIN, M.; IPARRAGUIRRE, I.; FERNÁNDEZ, J.; AZKARGORTA, J.; BALDA, R. Speckle-free near-infrared imaging using a Nd³⁺ random laser. **Laser Phys. Lett.**, v. 14, n. 10, p. 1-4, 2017.
31. MOURA, A. L.; MAIA, L. J. Q.; JEREZ, V.; GOMES, A. S. L.; DE ARAÚJO, C. B. Random laser in Nd:YBO₃ nanocrystalline powders presenting luminescence concentration quenching. **J. Lumin.**, v. 214, p. 1-6, 2019.
32. DE OLIVEIRA, M. A. S.; DE ARAÚJO, C. B.; MESSADDEQ, Y. Ultraviolet random lasing in Nd³⁺ doped fluoroindate glass powder. **Opt. Express**, v. 19, n. 6, p. 5620–5626, 2009.
33. YAMANE, M.; ASAHARA, Y. Glasses for Photonics. **Laser and Part. Beams**, v. 19, n. 4, p. 667-667, 2001.
34. REISFELD, R.; JORGENSEN, C. K. Rare-Earth Lasers. In: **Lasers and Excited States of Rare-Earths**. Berlin, Heidelberg: Springer, v. 1, Cap. 2, p. 64-122, 1977.
35. RIVERA, V. A. G.; MANZANI, D. Photonic Applications of Tellurite Glasses. **Technological Advances in Tellurite Glasses: Properties, Processing, and Applications**. Berlin, Heidelberg: Springer Series in Materials Science, 2017, Cap. 5, p. 93-100.
36. KASSAB, L. R. P.; DE ARAÚJO, C. B. Metal-dielectric nanocomposites based on germanate and tellurite glasses. In: **Metal Nanostructures Photonics [S.1.]**: Elsevier, 2018, Cap. 1, p. 3-18.
37. BELL, M. J. V.; ANJOS, V.; MOREIRA, L. M.; FALCI, R. F.; KASSAB, L. R. P.; DA SILVA, D. S.; DOUALAN, J. L.; CAMY, P.; MONCORGÉ, R. Laser emission of a Nd-doped mixed tellurite and zinc oxide glass. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 31, n. 7, p. 1590-1594, 2014.
38. MOREIRA, L. M.; ANJOS, V.; BELL, M. J. V.; RAMOS, C. A. R.; KASSAB, L. R. P.; DOUALAN, D. J. L.; CAMY, P.; MONCORGÉ, R. The effects of Nd₂O₃ concentration in the laser emission of TeO₂-ZnO glasses. **Opt. Mater.**, v. 58, p. 84-88, 2016.

39. GARCIA, J. A. M.; BONTEMPO, L.; GOMEZ-MALAGON, L. A.; KASSAB, L. R. P. Efficiency boost in Si-based solar cells using tellurite glass cover layer doped with Eu^{3+} and silver nanoparticles. **Opt. Mater.**, v. 88, p. 155-160, 2019.
40. BONTEMPO, L.; DOS SANTOS FILHO, S. G.; KASSAB, L. R. P. Conduction and reversible memory phenomena in Au-nanoparticles-incorporated TeO_2 -ZnO films. **Thin Solid Films**, v. 611, p. 21-26, 2016.
41. BORDON, C. D. S.; MAGALHÃES, E. S.; DA SILVA, D. M.; KASSAB, L. R. P.; DE ARAÚJO, C. B. Influence of Al_2O_3 on the photoluminescence and optical gain performance of Nd^{3+} doped germanate and tellurite glasses. **Opt. Mater.**, v. 109, p. 1-9 (110342), 2020.
42. RODRIGUES, N. A. S. **Laser: notas de aula**. São Paulo: Editora da Livraria da Física, 2019.
43. SNITZER, E. Glass Lasers. **Appl. Opt.**, v. 5, n. 10, p. 1487-1499, 1966.
44. ORAZIO, S. **Principles of Lasers**. New York, NY: Springer, 2010.
45. VARSHNEYA, A. K.; MAURO, J. C. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. New York, NY: Elsevier, 2019.
46. EL-MALLAWANY, R. A. **Tellurite glasses handbook: physical properties and data**. [S. I.]: CRC Press, 2016.
47. WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Opt. Mater.**, v. 3, n. 3, p. 187-203, 1994.
48. DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Rare Earths in Brazil: Historical Aspects, Production, and Perspectives. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
49. RICHINI, G. C.; FERRARI, M. Photoluminescence of rare-earth-doped glasses. **Riv. del Nuovo Cim.**, v. 28, n. 12, p. 1-53, 2005.
50. BALDA, R.; FERNÁNDEZ, J.; NYEIN, E. E.; HÖMMERICH, U. Infrared to visible upconversion of Nd^{3+} ions in KPb_2Br_5 low phonon crystal. **Opt. Express**, v. 14, n.9, p. 3993-4004, 2006.
51. MIGUEL, A.; AZKARGORTA, J.; MOREA, R.; IPARRAGUIRRE, I.; GONZALO, J.; FERNÁNDEZ, J.; BALDA, R. Spectral study of the stimulated emission of Nd^{3+} in fluorotellurite bulk glass. **Opt. Express**, v. 21, n. 8, p. 9298-9307, 2013.
52. ŚWIDERSKI, J.; ZAJAC, A.; SKÓRCZAKOWSKI, M.; JANKIEWICZ, Z.; KONIEGZNY, P. Rare-earth-doped high-power fiber lasers generating in near infrared range. **Opto-Electronics Rev.**, v. 12, n. 2, p. 169-173, 2004.
53. MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117 (2005).

54. NOGINOV, M. A. **Solid-State Random Lasers**. New York, NY: Springer Series in Optical Sciences, 2005.
55. BOHREN, C. F.; HUFTMAN, D. R. **Absorption and scattering of light by small particles**. New York, NY: Wiley science paperback series, 1998.
56. BORN, M.; WOLF, E.; HECHT, E. Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. **Phys. Today**, v. 53, n. 10, p. 77-78, 2000.
57. GENACK, A. Z. Optical Transmission in Disordered Media. **Phys. Rev. Lett.**, v. 58, n. 20, p. 2043-2046, 1987.
58. MACKINTOSH, F. C.; JOHN, S. Coherent backscattering of light in the presence of time-reversal-noninvariant and parity-nonconserving media. **Phys. Rev. B**, v. 37, n. 4, p. 1884-1897, 1988.
59. WOLF, P. E.; MARET, G. Weak localization and coherent backscattering of photons in disordered media. **Phys. Rev. Lett.**, v. 55, n. 24, p. 2696-2699, 1985.
60. LABEYRIE, G.; DELANDE, D.; MÜLLER, C. A.; MINIATURA, C.; KAISER, R. Coherent backscattering of light by an inhomogeneous cloud of cold atoms. **Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.**, v. 67, n. 3, p. 1-23 (033814), 2003.
61. ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. **Phys. Rev.**, v. 109, n. 5, p. 1492-1505, 1958.
62. WIERSMA, D. S. Disordered photonics. **Nat. Photonics**, v. 7, p. 188-196, 2013.
63. CAO, H.; XU, J. Y.; LING, Y.; BURIN, A. L.; SEELING, E. W.; LIU, X.; CHANG, R. P.H. Random lasers with coherent feedback. **IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.**, v. 9, n. 1, p. 111-119, 2003.
64. LEONETTI, M.; CONTI, C.; LOPEZ, C. The mode-locking transition of random lasers. **Nat. Photonics**, v. 5, n. 10, p. 615-617, 2011.
65. CONSOLI, A.; LÓPEZ, C. Decoupling gain and feedback in coherent random lasers: Experiments and simulations. **Sci. Rep.**, v. 5, p. 1-10, 2015.
66. FROLOV, S.; VARDENY, Z.; YOSHINO, K.; ZAKHIDOV, A.; BAUGHMAN, R. Stimulated emission in high-gain organic media. **Phys. Rev. B**, v. 58, n. 8, p. R5284-R5287, 1999.
67. CAO, H.; ZHAO, Y. G.; HO, S. T.; SEELIG, E. W.; WANG, Q. H.; CHANG, R. P. H. Random Laser Action in Semiconductor Powder. **Phys. Rev. Lett.**, v. 82, n. 11, p. 2278-2281, 1999.
68. CAO, H.; XU, J. Y.; CHANG, S.-H.; HO, S. T. Transition from amplified spontaneous emission to laser action in strongly scattering media. **Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.**, v. 61, n. 2, p. 1985-1989, 2000.

69. ANDREASEN, J.; ASATRYAN, A. A.; BOTTEN, L. C.; BYRNE, M. A.; CAO, H.; GE, L.; LABONTÉ, L.; SEBBAH, P.; STONE, A. D.; TÜRECI, H. E.; VANNESTE, C. Modes of random lasers. **Adv. Opt. Photonics**, v. 3, n. 1, p. 88-127, 2011.
70. LEONETTI, M.; LÓPEZ, C. Active subnanometer spectral control of a random laser. **Appl. Phys. Lett.**, v. 102, n. 7, p. 1-4 (071105), 2013.
71. HISCH, T.; LIERTZER, M.; POGANY, D.; MINTERT, F.; ROTTER, S. Pump-controlled directional light emission from random lasers. **Phys. Rev. Lett.**, v. 111, n. 2, p. 1-5 (023902), 2013.
72. MARKUSHEV, V. M.; ZOLIN, V. F.; BRISKINA, C. M. Luminescence and stimulated emission of neodymium in sodium lanthanum molybdate powders. **Sov. J. Quantum Electron.**, v. 16, n. 2, p. 281-283, 1986.
73. 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 $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$, and $\text{Nd:Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ laser crystals. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 13, n. 9, p. 2024-2033, 1996.
74. SOLÉ, J. G.; BAUSÁ, L. E.; JAQUE, D. **An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**. Madrid, Spain: John Wiley & Sons Ltd, 2005.
75. SANTOS, C. C.; ROCHA, U.; GUEDES, I.; VERMELHO, M. V. D.; BOATNER, L. A.; JACINTO, C. Thermal lens study of thermo-optical properties and concentration quenching of Er^{3+} -doped lead pyrophosphate-based glasses. **J. Appl. Phys.**, v. 111, n. 12, p. 3-10 (123101), 2012.
76. JAQUE, D.; CALDIÑO, U.; ROMERO, J. J.; SOLÉ, G. Influence of neodymium concentration on the cw laser properties of Nd doped $\text{Ca}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ laser garnet crystal. **J. Appl. Phys.**, v. 86, n. 12, p. 6627-6633, 1999.
77. EIGENWILLIG, C. M.; KLEIN, T.; WIESER, W.; BIEDERMANN, B. R.; HUBER, R. Wavelength swept amplified spontaneous emission source for high speed retinal optical coherence tomography at 1060 nm. **J. Biophoton.**, v. 4, n. 7-8, p. 552-558, 2011.

¹De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).