

Este exemplar corresponde a redação final
da Tese defendida pelo Pós-graduando
Egberto Munin e aprovada pela Comissão
Julgadora

11/01/95 At. Balbin

**PROPRIEDADES ÓPTICAS DE
ABSORVEDORES SATURÁVEIS COM
APLICAÇÕES EM LASERS SINTONIZÁVEIS
NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Por:

EGBERTO MUNIN ✓

Trabalho de tese apresentado ao Instituto de Física Gleb
Wataghin da Universidade Estadual de Campinas como
parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor
em Ciências.

Orientador:

Prof. Dr. Antonio G. J. Balbin Villaverde
Instituto de Física Gleb Wataghin - IFGW
Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil

Co-Orientador:

Prof. Dr. Michael Bass
Center for Research and Education in Optics and Lasers - CREOL
University of Central Florida, Orlando, USA

Nov. / 1994

CONSTITUINTES DA BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Antonio G. J. Balbin Villaverde (IFGW - UNICAMP)

Prof. Dr. Artemio Scalabrin (IFGW - UNICAMP)

Prof. Dr. Luis Carlos Barbosa (IFGW - UNICAMP)

Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Jr. (IPEN - USP)

Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio (IFQSC - USP)

Prof. Dr. Carlos Alberto Ferrari (IFGW - UNICAMP) (Suplente)

Prof. Dr. Jarbas Caiado de Castro Neto (IFQSC - USP) (Suplente)

RESUMO

Neste trabalho são reportados os resultados de investigações experimentais concernentes às propriedades ópticas de vidros e cristais dopados com cromo e vidros dopados com microcristais semicondutores. Em vidros dopados com cromo é investigada a influência da composição do vidro base e da atmosfera de fusão nas propriedades espectroscópicas dos mesmos. As propriedades estudadas incluem luminescência, dinâmica de decaimento populacional, absorção linear e absorção saturada. É demonstrado que vidros aluminatos apresentam sítios capazes de incorporar o íon Cr^{4+} , além dos demais espécimes Cr^{3+} e Cr^{6+} , enquanto que em vidros silicatos a incorporação de Cr^{4+} é desprezível. Nestes últimos, o cromo ocorre preferencialmente no estado de oxidação +3 e +6. É observada luminescência cobrindo a janela de comunicações ópticas e a região espectral conhecida como *eye safe*, luminescência esta proveniente da presença na rede vítrea de íons cromo tetravalente. Saturação da absorção é demonstrada na região de 800 a 900 nm em vidros dopados com cromo e também nos demais materiais estudados, i.é. nos cristais dopados com Cr^{4+} e em vidros dopados com semicondutores. Um cristal de $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ e filtros RG 830 e RG 850 manufacturados pela Schott Glaswerke foram utilizados para o chaveamento passivo sintonizável do fator de qualidade Q de uma cavidade ressonante óptica tendo Cr:LiSAF como meio ativo. Maior eficiência na ação laser foi obtida quando a cavidade foi chaveada com os vidros dopados com semicondutores. Pulsos com energia de 95 mJ e duração de 25 ns foram obtidos rotineiramente. Investigou-se também o escurecimento induzido por radiação laser em vidros dopados com semicondutores bem como a influência deste efeito na estabilidade do laser.

ABSTRACT

In this work it is reported the results of experimental investigations on the optical properties of chromium doped glasses and crystals, and also glasses doped with semiconductor micro crystallites. In chromium doped glasses it is investigated the influence of the base glass composition and the influence of the melting atmosphere on the spectroscopic properties of such materials. The properties examined in this research include luminescence, decay dynamics, linear absorption and absorption saturation. It is demonstrated that aluminate glasses are capable of incorporating the tetravalent chromium ion, in addition to the Cr^{3+} and Cr^{6+} species. On the other hand, in silicate glasses the incorporation in the glass matrix of the tetravalent chromium was not detected. Luminescence covering the communication window and the eye safe region of the spectrum around $1.5 \mu\text{m}$ was observed in glasses containing Cr^{4+} . Absorption saturation in the 800 - 900 nm region was demonstrated in the chromium doped glasses and crystals and also in the semiconductor doped glasses. A $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ crystal and filters RG830 and RG850 manufactured by Schott Glaswerke were used as passive Q-switches for the Cr:LiSAF laser. Superior performance in the laser action was obtained when the glasses doped with semiconductor micro crystallites were used for the passive switching of the laser cavity. In this case, single pulses with as much as 95 mJ of energy and duration as short as 20 ns were routinely obtained. It was also investigated the effect of the laser induced darkening in semiconductor doped glasses on the stability of the laser.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. A. Balbin Villaverde do IFGW pela orientação, presença nos momentos críticos e pelo longo acompanhamento em meu desenvolvimento profissional. Devo especial agradecimento ao Prof. Dr. Michael Bass pela oportunidade de desenvolver este trabalho de pesquisa em seu laboratório no CREOL, ao Prof. Bruce H. T. Chai e à Dra. Katherine C. Richardson pelo fornecimento dos materiais cristalinos e vítreos, respectivamente, os quais foram utilizados neste trabalho. Agradeço também ao Dr. C. Deka e Dr. X. X. Zhang pelas discussões em algumas partes do trabalho. À amiga Carmen Beatriz Pedroso devo minha gratidão pelas constantes palavras de apoio e encorajamento, as quais não faltaram nem mesmo quando as distâncias eram continentais. Agradeço ainda ao pessoal da CPG do IFGW pelo paciente trabalho de apoio: Maria Ignez R. Mokarzel, Armando Mariuzzo Jr. e Márcia Mucio Amado e ao pessoal do CPD pela manutenção do sistema computacional: Eduardo Piovani Dias, Sidney Pio de Campos, Antonela C. Ribeiro, Ana Matos da Cruz, Silvio J. Fernandes e estagiários do centro. Finalizando, gostaria de agradecer às agências governamentais de fomento - CNPq e CAPES - pelo apoio financeiro concedido à minha pessoa, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

ÍNDICE

Resumo	
Abstract	
1 Introdução	1
2 Espectroscopia de absorção e luminescência em vidros dopados com cromo	2
2.1 Procedimentos experimentais	6
2.2 Resultados	7
3 Absorvedores não lineares de luz: fundamentos e aplicações	21
4 Técnica experimental empregada na medida de absorção saturada	30
5 Absorção saturada em materiais dopados com cromo e aplicação à geração de pulsos de <i>Q-switch</i> sintonizáveis	34
6 Absorção saturada em vidros dopados com semicondutores	57
6.1 Saturação da absorção e escurecimento foto induzido	62
6.2 Q-Switching	68
7 Considerações finais e conclusão	75
Apêndice A	78
Apêndice B	82
Referências	85

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Desde os princípios do desenvolvimento de lasers de estado sólido, o íon cromo tem sido objeto de interesse e pesquisa intensa. Como dopante em Al_2O_3 foi o primeiro laser a se tornar comercial embora tivesse, em pouco tempo, sido suplantado pelo aparecimento de outras combinações íons - hospedeiros mais eficientes, com destaque para o Nd:YAG. Mais tarde, com a procura de hospedeiros alternativos para substituir o rubi, descobriu-se o laser de alexandrita (Cr^{3+} dopado em BeAl_2O_4) que não funcionou bem na linha R, em 680,4 nm, mas surpreendentemente funcionou de maneira eficiente na transição vibrônica ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, no infravermelho próximo, podendo ser sintonizado entre 720 e 800 nm. O alexandrita, cuja operação foi demonstrada pela primeira vez em 1978, tornou-se assim o primeiro membro comercial da família de lasers conhecida como lasers vibrônicos e intensificou o interesse pelo cromo como íon ativo para lasers de estado sólido. A tecnologia de lasers vibrônicos pode ser considerada como uma das tecnologias "quentes" que atingiram o mercado durante os anos mais recentes. Dentre os lasers desta família que a comunidade científica viu nascer e ganhar mercado podemos citar: $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSrAlF}_6$, $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCaAlF}_6$, $\text{Cr}^{3+}:\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}:\text{MgF}_2$, Tm:YAG, Ce:YLF. A faixa espectral coberta por estes lasers sintonizáveis está ilustrada na Tabela I.1.

Tabela I.1: Tipos de lasers vibrônicos sintonizáveis e respectivas faixas de sintonia (*)

Material	Fonte de Bombeio	Operação	Faixa de Sintonia (nm)
Alexandrita	Lâmpada de arco	CW	730 - 810
Alexandrita	Lâmpada flash	Pulsado	701 - 858†
Ce:YLF	Excimer (KrF)	Pulsado	309 - 325
Co:MgF ₂	Nd:YAG @ 1.32 nm	Pulsado	1750 - 2500
Cr:LiCaAlF ₆	Laser ou lâmpada	Pulsado ou CW	720 - 840
Cr:LiSrAlF ₆	Laser ou lâmpada	Pulsado ou CW	760 - 920
Cr:Be ₃ Al ₂ (SiO ₃) ₆	Laser	Pulsado ou CW	720 - 842
Cr:Mg ₂ SiO ₄	Laser	Pulsado ou CW	1167 - 1345
Tm:YAG	Laser	CW	1870 - 2160
Ti:Al ₂ O ₃	Usualmente Laser	Pulsado ou CW	660 - 1180

† Comprimentos de onda maiores que 826 nm são possíveis somente a temperaturas elevadas

Muitas são as aplicações já desenvolvidas para os lasers vibrônicos sintonizáveis no infravermelho próximo e muitas são as aplicações potenciais ainda por serem exploradas pelos pesquisadores. Aplicações em medidas atmosféricas são possibilitadas pela sintonia a comprimentos de ondas característicos de determinados gases da atmosfera. A disponibilidade de níveis de potência razoáveis permitem simular a utilização de diodos lasers em aplicações quaisquer em que estes dispositivos possam ser usados. A possibilidade de mudar rapidamente o comprimento de onda em um laser sintonizável abre caminho para uma nova geração de instrumentos com aplicações militares, tais como medidores de distância a laser e designadores de alvo, pois a detecção pelo inimigo (e

(*) Fonte: Laser Focus Word, October, 1992

consequente adoção de medidas de defesa) fica dificultada pela mudança constante do comprimento de onda utilizado pelo atacante. Muitas aplicações médicas nas quais o comprimento de onda pode ser crítico são beneficiadas pela liberdade de sintonizar onde necessário.

Lasers vibrônicos tem sido demonstrados em inúmeras outras combinações íon ativo-hospedeiro. Em particular, lasers tendo cromo como íon ativo foram já demonstrados em mais de 20 hospedeiros mas a maioria não resultou em sistemas práticos. Problemas que limitam a performance incluem absorção por estado excitado, absorção e qualidade ótica ruim do cristal hospedeiro e baixo limiar de dano à radiação de bombeio. Outros sistemas, embora tenham características atrativas, tem popularização limitada devido ao alto custo de fabricação, caso do Cr:esmeralda em que o crescimento do cristal é difícil e do alexandrita em que a toxicidade de um dos componentes - o berílio - eleva os custos devido aos cuidados que requer no crescimento do cristal e fabricação do bastão.

Quando incorporado no hospedeiro em estado de oxidação +4 o cromo apresenta luminescência em uma região espectral de particular interesse, cobrindo a janela de comunicações ópticas bem como a região espectral conhecida como "eye safe". Grande esforço tem sido direcionado na busca de hospedeiros alternativos para o cromo em seu estado de valência +4. Ação laser tem sido demonstrada em $\text{Cr}^{4+}:\text{Ca}:\text{YAG}$ ($1.35 \mu\text{m}$ a $1.50 \mu\text{m}$), $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ($1.18 \mu\text{m}$ a $1.28 \mu\text{m}$) e $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ($1.17 \mu\text{m}$ a $1.35 \mu\text{m}$). Forsterite ($\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$) foi o que apresentou a melhor performance, com uma eficiência de 10% quando bombeado ópticamente, o que ainda está aquém do desejável.

Neste trabalho são apresentados estudos sobre as propriedades ópticas de materiais dopados com cromo e estudo de absorvedores saturáveis em estado sólido com aplicações a geração de pulsos de *Q-switch* sintonizáveis utilizando um laser vibrônico de Cr:LiSAF. Ênfase é dada ao estudo de absorvedores saturáveis e chaveamento passivo de cavidades em laser de Cr:LiSAF. No capítulo seguinte a este são apresentadas medidas espectroscópicas

em vidros aluminatos e silicatos dopados com cromo. O capítulo 3 traz uma revisão sobre absorção saturada expondo modelos teóricos e aplicações ao chaveamento passivo do fator de qualidade de cavidades ressonantes ópticas. No capítulo 4, absorção saturada em íons cromo dopados em bases vítreas e cristalinas é demonstrada experimentalmente e aplicada na geração de pulsos de *Q-switch* sintonizáveis na região do espectro óptico entre 807 nm e 927 nm. No capítulo 5, absorção saturada é estudada em vidros dopados com semicondutores e são eficientemente aplicados no chaveamento intracavidade de um laser de Cr:LiSAF, permitindo a geração de pulsos na faixa de 25 ns com energia de até 95 mJ por pulso. Discussão geral e conclusão são apresentados no último capítulo.

CAPÍTULO 2

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO E LUMINESCÊNCIA EM VIDROS DOPADOS COM CROMO

Este capítulo concentra-se no estudo das propriedades espectroscópicas de vidros dopados com cromo, com especial interesse na presença de íons de impureza no estado de valência +4 (Cr^{4+}). As amostras, preparadas na Hoya(*) pelo Dr. T. Izumitani em cooperação com a Dra. Kathleen C. Richardson do CREOL, foram fundidas em cadinhos de platina num forno de indução com atmosfera controlada. O presente estudo, motivado pela recente demonstração de vários lasers sintonizáveis baseados no íon Cr^{4+} dopados em cristais [1-3], é direcionado no sentido de se investigar os fatores que influenciam na proporção de dopante em seus diversos estados de oxidação possíveis na rede vítrea e dar subsídios para o desenvolvimento de um possível material ativo para lasers de estado sólido baseado no cromo tetravalente dopado em hospedeiro vítreo. Tendo em vista que os cristais dopados com Cr^{4+} têm mostrado ação laser na faixa espectral entre 1.15 μm e 1.6 μm , cobrindo portanto os principais comprimentos de onda de interesse para comunicações ópticas, o desenvolvimento de um hospedeiro vítreo que apresentasse boa performance poderia eventualmente vir a rivalizar com os amplificadores ópticos em fibras dopadas com érbio e praseodímio.

* Hoya Glass Inc, Tokyo, Japan

Foram realizadas medidas dos espectros de absorção e fluorescência tendo vidros silicatos e aluminatos como composições hospedeiras para o cromo e também medidas da dinâmica de decaimento populacional e sua dependência com a temperatura. Os dados obtidos são comparados com aqueles para $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (forsterite).

2.1. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para as medidas dos espectros de absorção linear foi utilizado um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 330. Um computador interfaceado ao espectrofotômetro permitiu a aquisição de dados e armazenamentos dos arquivos em disquete para posterior tratamento. Na verdade o espectrofotômetro fornece a densidade óptica A do material, definida pela relação

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-A} \quad (2.1)$$

onde I_0 e I são as intensidades incidentes e transmitidas, respectivamente. O coeficiente de absorção α , definido por $I/I_0 = e^{-\alpha x}$ fica então relacionado à absorção óptica por

$$\alpha = \frac{2,3A}{L} \quad (2.2)$$

onde L é a espessura da amostra.

Para as medidas dos espectros de luminescência e dinâmica de decaimento populacional foi utilizado o arranjo experimental da Figura 2.1. A excitação da amostra provinha de um laser de Nd:YAG operando em $1.06 \mu\text{m}$ ou no segundo harmônico, em $0.532 \mu\text{m}$, que era obtido através de um cristal de KD*P. A largura de pulso de excitação

era da ordem de 15 ns. Devido a pequena absorção da amostra neste comprimento de onda, a obtenção de sinais mensuráveis (acima do *background* de ruído) foi possível somente com excitação intensa, focalizando o feixe de bombeio e posicionando a amostra a medir próximo ao foco. As medidas a baixa temperatura foram feitas com a amostra no interior de um criostato do tipo ciclo fechado, no qual uma janela de quartzo dava acesso a etapa de detecção. Esta era constituída por um monocromador Jarrel Ash Monospec 27 de comprimento focal 275 mm, fotodetector de InGaAs tipo avalanche (APD) com amplificador acoplado (com ganho da ordem de 560 kV/A) e osciloscópio digital para captura do sinal. Um computador acoplado ao osciloscópio via interface IEEE 488 fazia aquisição de dados e armazenamento do arquivo em disquete para posterior tratamento. A relação sinal / ruído podia ser melhorada fazendo-se a média, através do osciloscópio digital, de 100 ou mais aquisições antes de transferir a forma de onda para o computador. A taxa de amostragem de 300 mega-samples/seg do osciloscópio digital utilizado, um Tektronics modelo 2440, juntamente com a largura de banda do APD / amplificador, garantiam um tempo de resposta de 10 ns para o sistema de detecção.

2.2. RESULTADOS

As medidas de absorção foram realizadas no sentido de se investigar a influência da concentração de cromo, da atmosfera de fusão e da composição do vidro hospedeiro na absorção do material e estão ilustradas nas Figuras 2.2 a 2.6. Estas medidas mostram que tanto a posição das bandas de absorção como a largura das mesmas são fortemente influenciadas pela composição do vidro hospedeiro. Para vidros silicatos (Figuras 2.5, 2.6) a largura da banda de absorção na região de 600 - 800 nm apresenta-se bem mais estreita em se comparando com vidros aluminatos (Figuras 2.2, 2.3, 2.4). Análise por ESR [4] dos vidros preparados em atmosfera contendo oxigênio mostrou a presença de íons Cr com

estado de oxidação +3, +4, +5 e +6. Amostras preparadas em atmosfera não oxidante mostraram presença de íons Cr com estados de oxidação +3 e +4. Esta diversidade de espécies é devido a multiplicidade de sítios disponíveis em sistemas desordenados, permitindo a incorporação da impureza em seus diversos estados de oxidação possíveis. A proporção relativa entre as diversas espécies incorporadas dependem das condições em que os materiais são preparados e se refletem no espectro de absorção. Quando a capacidade oxidante da atmosfera de fusão é incrementada (Figuras 2.2, 2.6), observa-se que é favorecida a incorporação das espécies de cromo com maior número de oxidação. O incremento da proporção de íons Cr^{6+} em detrimento da proporção de cromo trivalente intensifica a banda de absorção no UV com cauda no azul, a qual tem sido atribuída ao íon Cr^{6+} .

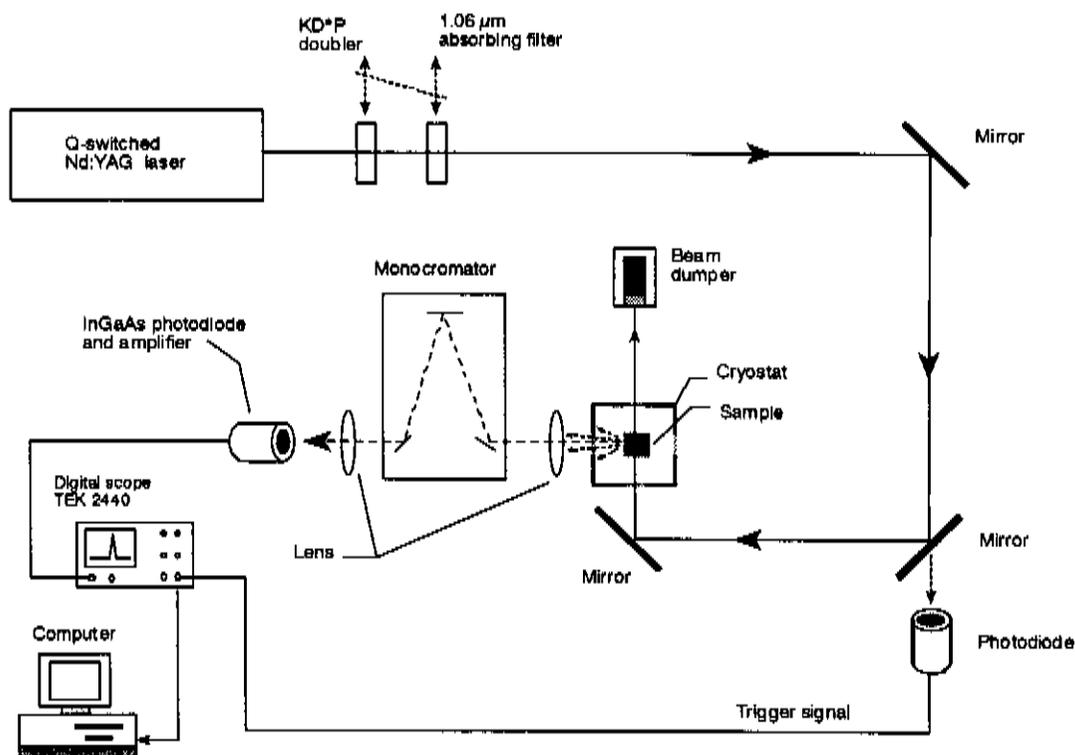


Figura 2.1. Arranjo experimental para as medidas de luminescência

Um aspecto marcante do espectro de absorção em vidros aluminatos é a cauda de absorção que se estende para além de 1000 nm, característica esta comumente observada também em cristais dopados com Cr^{4+} . A ausência desta cauda de absorção em vidros silicatos (Figuras 2.5 e 2.6) indica que, nesta matriz vítrea, a incorporação de cromo com valência 4 é desprezível, se não completamente inexistente. A emissão observada nos vidros Cr:silicatos aqui estudados é bastante similar a emissão típica de Cr^{3+} em sítios com simetria octaédrica e campo local fraco [5,6]. Esta emissão é atribuída à transição $4T_2 \rightarrow 4A_2$ do Cr^{3+} alargada vibrônicamente.

A composição do vidro base exerce igualmente forte influência nas propriedades do material relativas a fluorescência, reflexo do favorecimento da incorporação na rede vítrea de íons com diferentes estados de oxidação. Os espectros de emissão para vidros aluminatos preparados em atmosfera de argônio e vidros silicatos preparados em atmosfera de oxigênio, não corrigidos no tocante a dependência espectral da resposta do fotodetector, encontram-se ilustrados na Figura 2.7. Em vidros aluminatos observamos a banda de emissão centrada em 1350 nm com uma largura de banda de ≈ 300 nm (FWHM). A presença de *overlap* entre as bandas de fluorescência e de absorção sugere que a emissão em comprimentos de onda menores é reabsorvida pelo material. A ausência de emissão detectável na faixa espectral abaixo de 1000 nm indica que nos vidros aluminatos estudados, a emissão observada é proveniente primariamente dos íons Cr^{4+} e não Cr^{3+} . Muito provavelmente, a emissão devido a Cr^{3+} é mascarada pela absorção do Cr^{4+} . Em vidros aluminatos preparados em atmosfera oxidante foi observada forte redução na intensidade de emissão, o que é explicado pela redução no número de íons Cr^{4+} que são incorporados na rede vítrea, conforme se observa nos espectros de absorção mostrados na Figura 2.2. Em vidros silicatos o pico do espectro de luminescência encontra-se posicionado em 975 nm e apresenta uma largura de banda de ≈ 170 nm (FWHM). Deve-se na verdade esperar uma largura de banda um pouco mais ampla para silicatos, uma vez que

o fotodetector utilizado sofre perda de sensibilidade abaixo de 900 nm. Abaixo de 800 nm possíveis emissões podem ser reabsorvidas devido ao crescimento da absorção.

Na Figura 2.8 a emissão do cromo dopado em vidros aluminatos e silicatos é comparada com a emissão observada em hospedeiro cristalino - o $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$ (forsterite). O estudo das propriedades ópticas deste cristal, bem como sua performance como laser sintonizável tem sido objeto de vários trabalhos recentes [1, 7-11]. Os espectros mostrados foram obtidos sob iguais condições de detecção e bombeio, para que se pudesse ter uma impressão das intensidades relativas de emissão. No gráfico superior da Figura 2.8 os resultados foram obtidos com excitação em 1064 nm. Nestas condições, os vidros silicatos não apresentaram emissão e em aluminatos a emissão observada foi aproximadamente 6 vezes menos intensa comparativamente a emissão para a orientação cristalina mais privilegiada em forsterite. Para excitação em 532 nm, cujas medidas são mostradas no gráfico inferior da Figura 2.8, a intensidade de emissão observada em aluminatos foi duas ordens de magnitude inferior àquela para a orientação cristalina mais privilegiada em forsterite.

A Figura 2.9 traz as curvas de decaimento temporal da população do estado excitado do cromo em vidros aluminatos e silicatos, obtidos em comprimentos de onda correspondentes ao pico da curva de emissão em cada caso e com excitação em 532 nm. Observa-se comportamento fortemente não exponencial o qual pode ter várias origens. Mais provavelmente deve ser promovido pela participação de processos não radiativos. Outros processos que podem participar incluem troca de energia entre íons dissimilares ou íons similares ocupando diferentes sítios cristalinos ou ainda contribuições de decaimentos populacionais provenientes de níveis superiores àquele monitorado os quais possam ter sido excitados, por exemplo por meio de processos não lineares tendo em vista a alta intensidade de radiação utilizada no bombeio. O tempo de vida, definido como o tempo em que o sinal cai a $1/e$ de seu valor inicial, é maior em silicatos do que em aluminatos por um fator de

dez. Os valores numéricos para os vidros e para forsterite estão sistematizados na Tabela 2.1, a qual inclui também a eficiência quântica de emissão segundo Richardson *et al* [4]. A eficiência quântica relatada para os vidros dopados com cromo é da ordem de 10 vezes inferior àquela para Cr:Mg₂SiO₄.

Tabela 2.1: Alguns dados comparando os materiais vítreos com um cristal de Forsterite como hospedeiros para o Cr⁴⁺. Os tempos de decaimento, medidos na temperatura ambiente, são definidos a 1/e. A excitação foi em 532 nm.

	Concentração (%)	$\tau(1/e)$ ($\mu\text{seg.}$)	Eficiência quântica radiativa ^(a) η (%)
Vidro Aluminato ^(b)	0,01	0,21 (@1.34 μm)	2,7
Vidro Silicato ^(c)	1,0	2,1 (@0.98 μm)	4,36
<i>Forsterite</i>	0,05	6,50 (@0.97 μm)	41,3

^(a) Segundo Richardson et al [4]

^(c) Preparado em atmosfera de oxigênio

^(b) Preparado em atmosfera de argônio

Na Figura 2.10 são mostradas as curvas de decaimento para três concentrações distintas do íon cromo em vidros silicatos registradas com o intuito de verificar a ocorrência de *quenching* da fluorescência devido a concentração do dopante. Uma equação com dois regimes de decaimento segundo a expressão

$$I = I_0 + I_1 \exp(-t / \tau_1) + I_2 \exp(-t / \tau_2) \quad (2.3)$$

foi utilizado para o ajuste às curvas experimentais digitalizadas. A constante I_0 leva em conta eventuais imperfeições na eliminação do background e também incertezas no processo de normalização. Os resultados mostram em todos os casos a presença de uma

componente lenta e uma componente rápida. Os valores obtidos para os tempos de relaxação estão sistematizados na Tabela 2.2. Os valores para vidros aluminatos, obtidos com a utilização dos dados da Figura 2.9, foram também incluídos. A redução observada no tempo de decaimento quando a concentração de dopante é variada entre 0,05% e 1% é de ~20% para a componente lenta e ~13 % para a componente rápida.

Tabela 2.2. Valores obtidos para τ_1 e τ_2 quando a equação 2.3 é aplicada aos dados experimentais das figuras 2.9 e 2.10. As curvas experimentais foram obtidas na temperatura ambiente.

	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)
0.05% Cr:Silicato	6.63	0.703
0.1% Cr:Silicato	6.53	0.656
1% Cr:Silicato	5.34	0.612
0.01% Cr:Aluminato	0.653	0.133

A dependência com a temperatura do tempo de decaimento em vidros silicatos é mostrada na Figura 2.11. Indo da temperatura ambiente a temperaturas criogênicas observa-se que o tempo de decaimento aumenta por um fator de 4. Ao contrário do que é costumeiramente observado em cristais, nos quais existe uma temperatura de transição definida abaixo da qual o tempo de decaimento é basicamente constante e acima da qual a participação de processos não radiativos provoca forte redução no tempo de decaimento [12], em vidros tal comportamento inexistente.

A dinâmica de decaimento espontâneo da banda de emissão do cromo em vidros silicatos é um tanto quanto complexa, dependendo fortemente da posição dentro da banda do comprimento de onda de prova escolhido. A Figura 2.12 mostra o resultado das medidas experimentais. Observa-se forte redução na taxa de decaimento (i.e. o tempo de

vida aumenta) na medida em que o comprimento de onda de prova se desloca para comprimento de ondas mais curtos. Este comportamento deve promover um deslocamento espectral para o azul da banda de emissão com o transcorrer do tempo após o instante de excitação. A variação da taxa de relaxação dentro da banda de luminescência tem sido atribuída a variedade de sítios ocupados pelo dopante, sítios estes que apresentam diferentes magnitudes para o campo local [5]. Em vidros silicatos, tempos de decaimento longos são atribuídos a íons ocupando sítios com campos mais intensos.

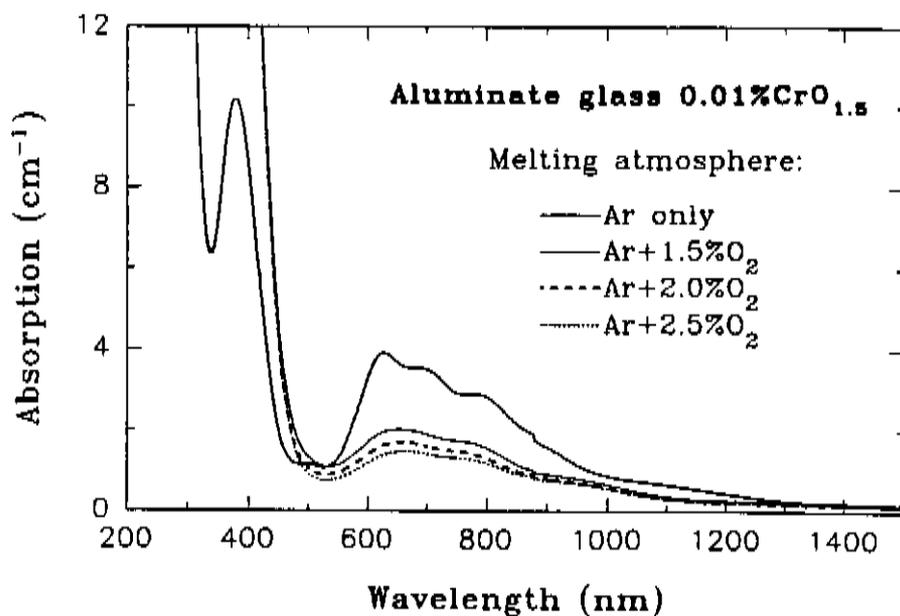


Figura 2.2. Influência da quantidade de oxigênio presente na atmosfera de fusão nos espectros de absorção de cromo dopado em vidros aluminatos.

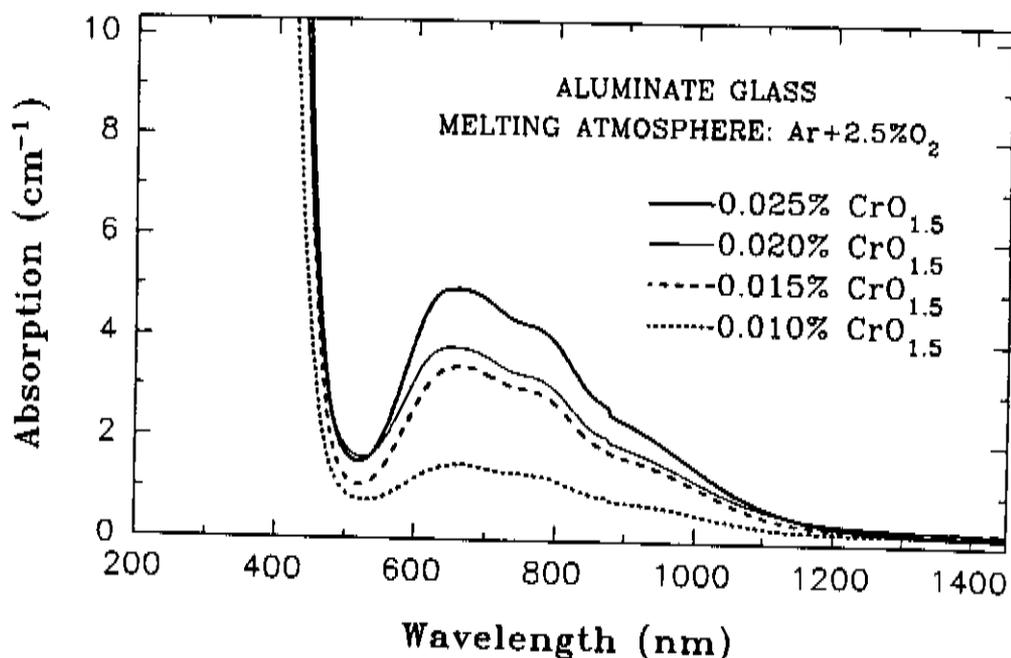


Figura 2.3. Dependência do espectro de absorção com a concentração de cromo em vidros aluminatos preparados em atmosfera contendo 2,5% de oxigênio.

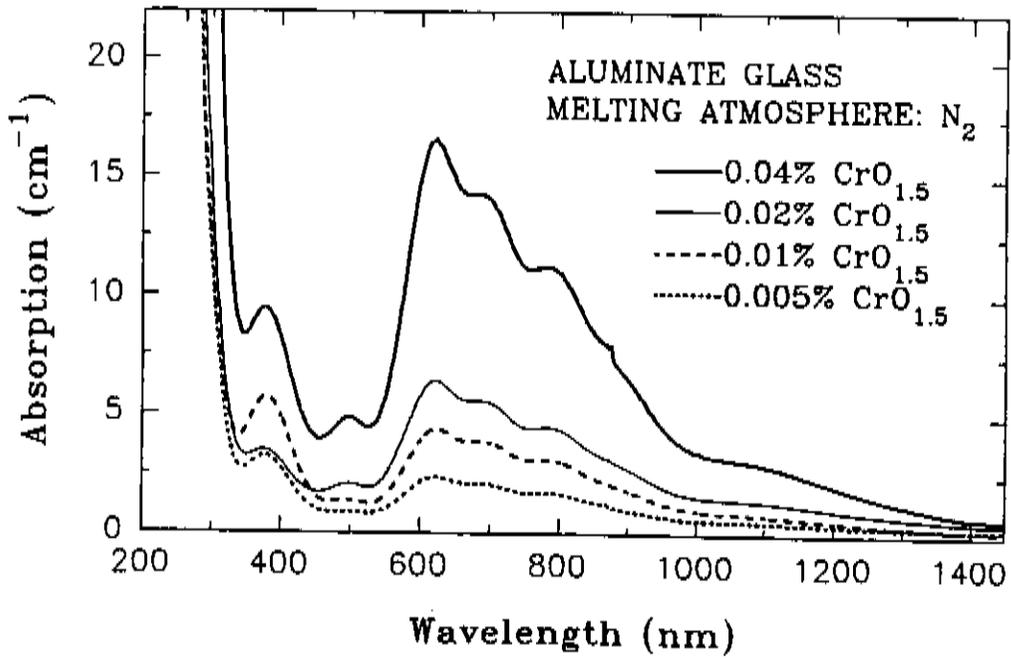


Figura 2.4. Dependência do espectro de absorção com a concentração de cromo em vidros aluminatos preparados em atmosfera neutra.

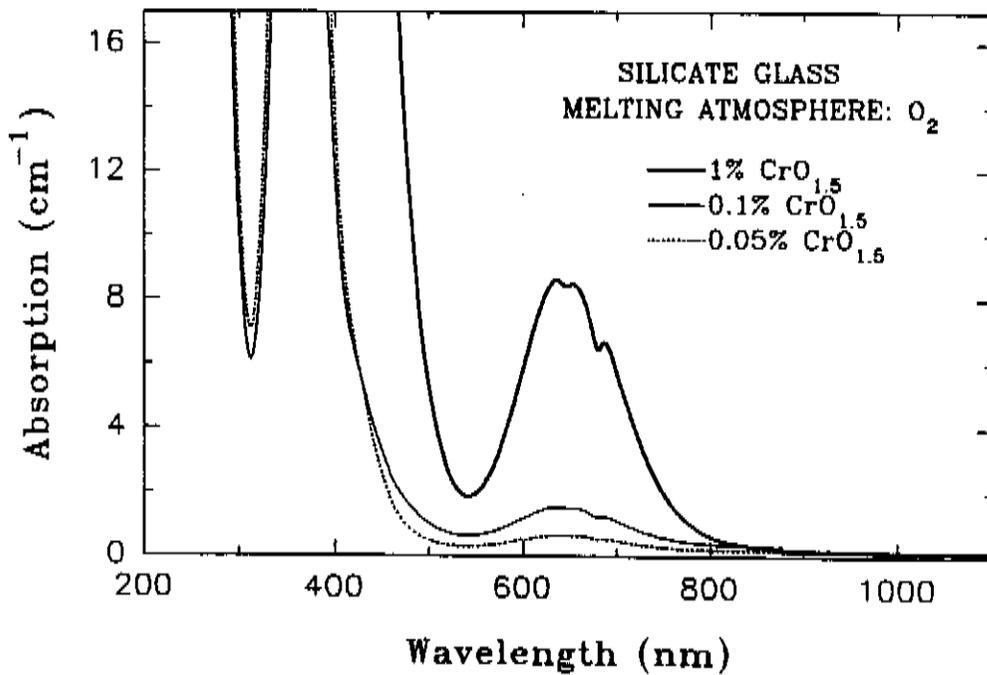


Figura 2.5. Espectros de absorção obtidos tendo vidros silicatos como hospedeiro para o cromo em diferentes concentrações.

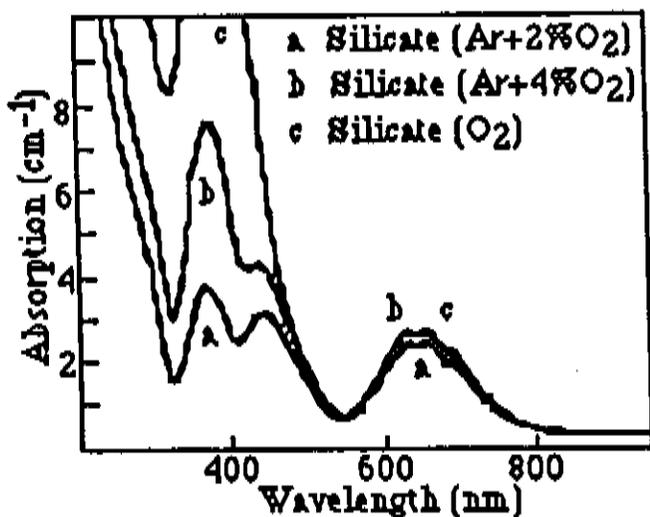


Figura 2.6. Influência da quantidade de oxigênio presente na atmosfera de fusão nos espectros de absorção do cromo dopado em vidros silicatos (reproduzido de K.C.Richardson et al⁴).

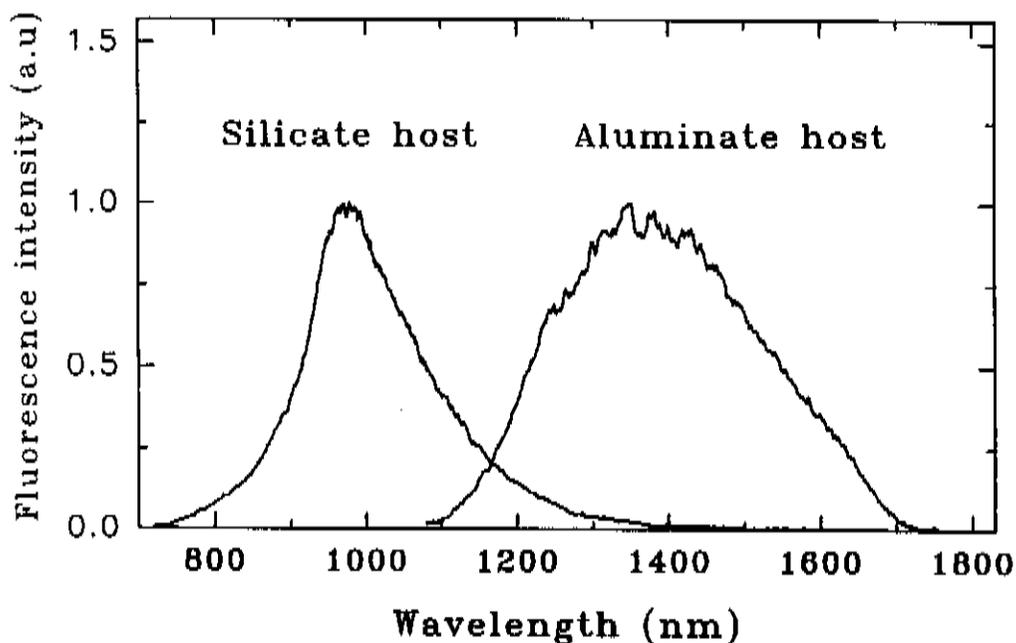


Figura 2.7. Espectros de luminescência para Cr:silicatos e Cr:Aluminatos com excitação em 532 nm.

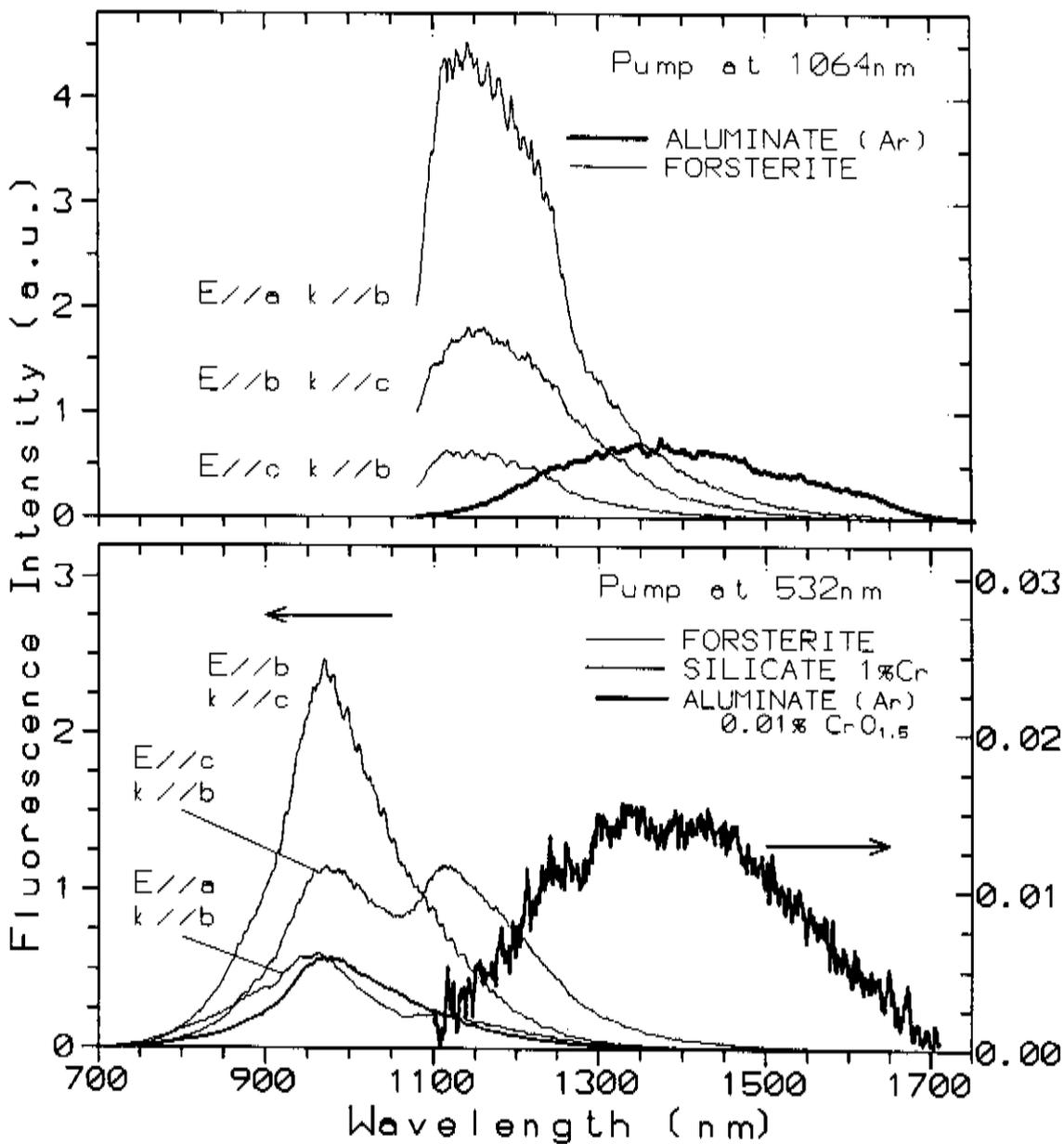


Figura 2.8. Espectros de luminescência para Cr:vidro e Cr:Mg₂SiO₄ (Forsterite), obtidos sob iguais condições de detecção e bombeio.

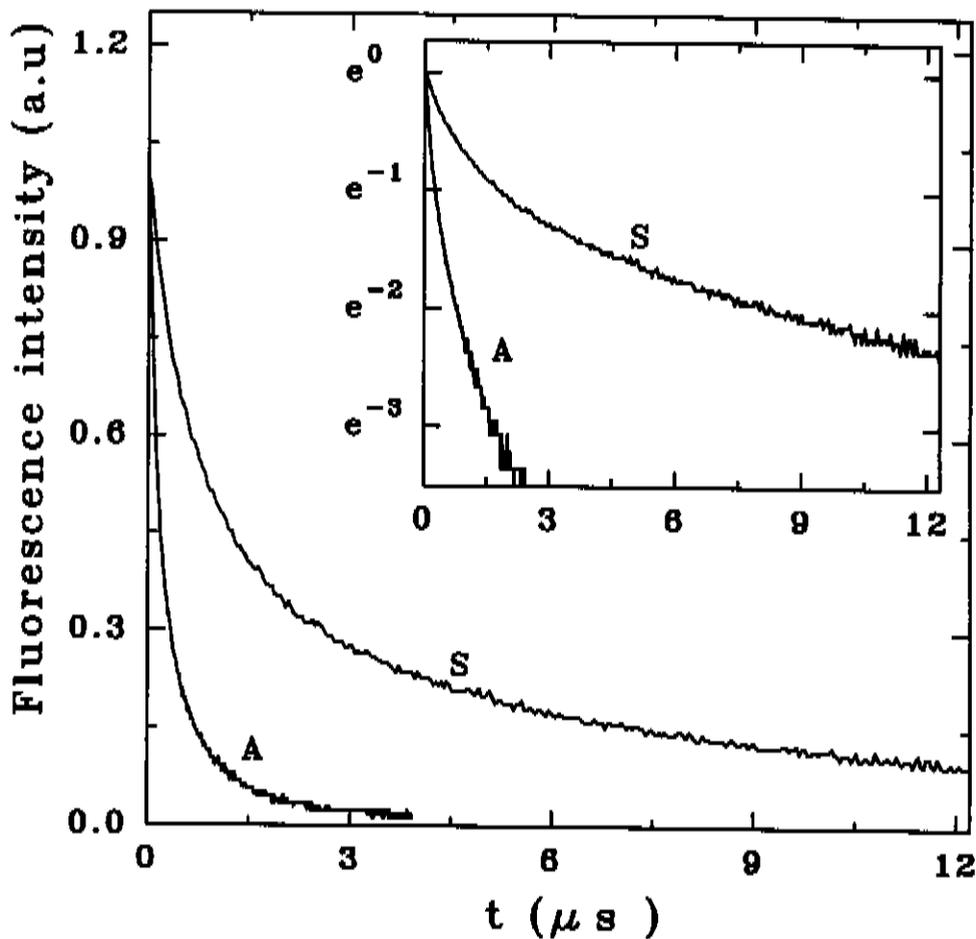


Figura 2.9. Decaimento espontâneo para vidros Cr:aluminato (A) e Cr:silicato (S). Em aluminato o bombeio foi em 1060 nm e a observação em 1340 nm. Em silicato, o bombeio foi em 532 nm e observado em 980 nm

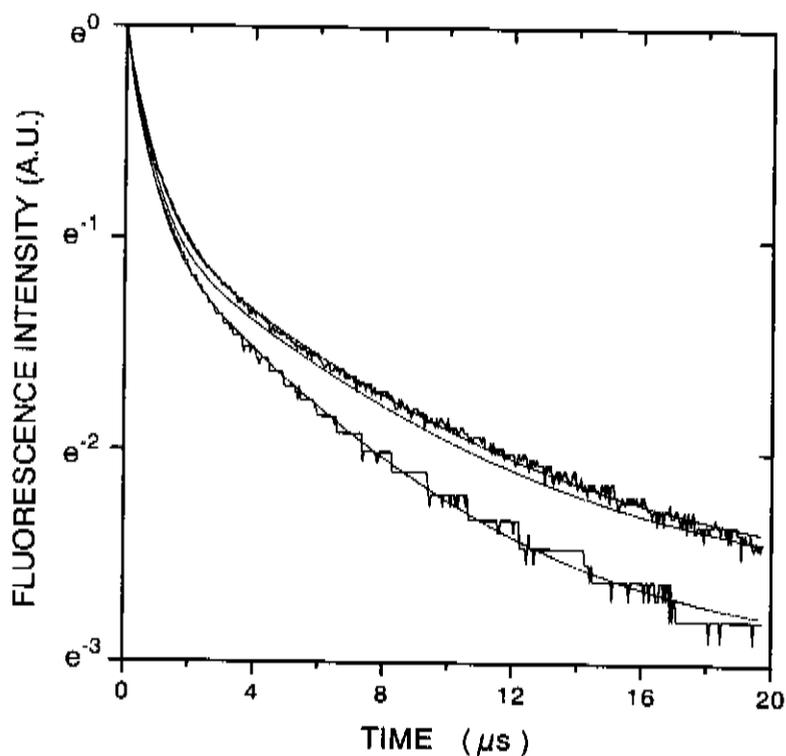


Figura 2.10. Curvas de decaimento para três concentrações de cromo em vidros silicatos. As curvas com aspecto de degrais correspondem ao sinal experimental digitalizado. Os traços sólidos suaves correspondem ao ajuste das curvas experimentais a uma função do tipo duplo exponencial. De cima para baixo as curvas correspondem respectivamente a concentrações de cromo de 0.05, 0.1 e 1%. A curva experimental correspondente a 0.05% foi omitida para favorecer a clareza da figura.

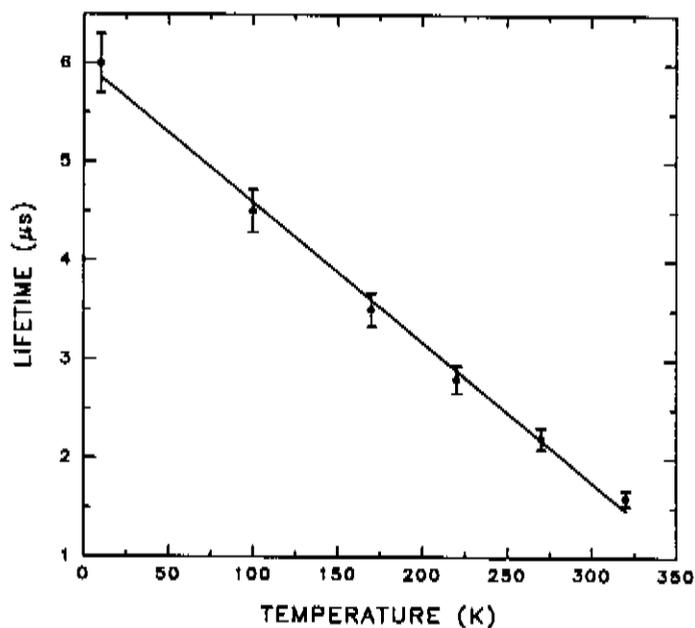


Figura 2.11. Dependência do tempo de decaimento, medido a 1/e, com a temperatura em 1% Cr:Silicato. O comprimento de onda de prova foi 980 nm e a excitação foi em 532 nm. A reta em traço sólido foi introduzida para servir como guia aos olhos.

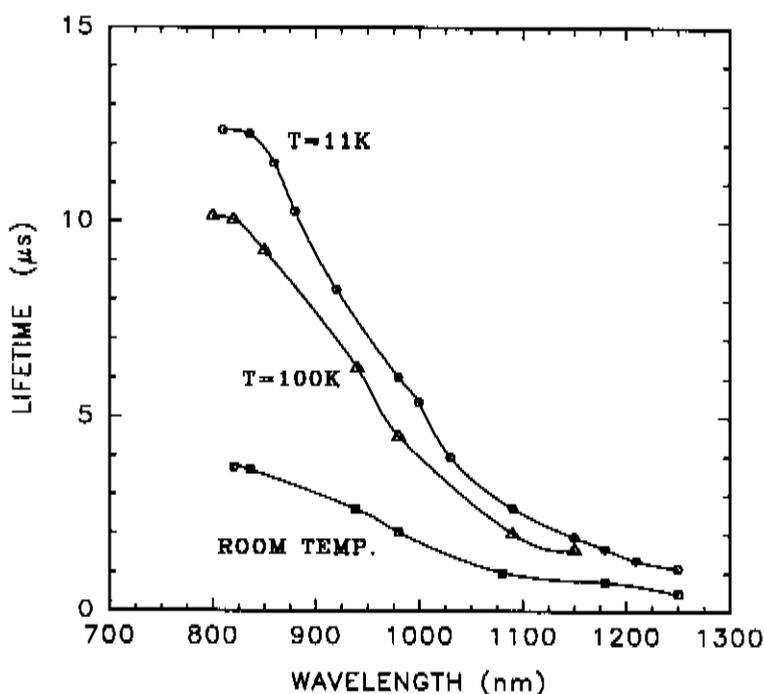


Figura 2.12. Medida do tempo de decaimento (definido a 1/e) através da banda de emissão em 1% Cr^{4+} :Silicato. A excitação foi feita em 532 nm. Os pontos estão unidos por curvas do tipo *spline*.

CAPÍTULO 3

ABSORVEDORES NÃO LINEARES DE LUZ: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES

O interesse pelo estudo de absorvedores saturáveis foi despertado logo após a descoberta do laser devido a aplicação destes materiais no chaveamento passivo do fator de qualidade de cavidades ressonantes ópticas [13-18]. Nestes trabalhos pioneiros, a geração de pulsos ópticos com duração de 10 a 30 ns foi demonstrada em lasers de rubi utilizando como absorvedores saturáveis soluções de corantes orgânicos [14,15,18] e um filtro RG-10 [16,17]. A posterior utilização de absorvedores com tempos de recuperação rápidos, i.e. tempos de relaxação comparáveis ao tempo de trânsito do fóton na cavidade, permitiu a obtenção de *mode locking* (travamento de modos) [19-22], resultando em pulsos com duração da ordem de picosegundos. Absorvedores saturáveis tem sido ainda extensamente utilizados na conformação e encurtamento de pulsos ópticos [23-28]. Em tal aplicação, o uso de um sistema absorvedor-amplificador pode proporcionar facilmente uma redução no tempo de duração do pulso por um fator de 10 após múltiplas passagens [24,26].

As principais propriedades de um absorvedor não linear, relevantes às aplicações acima são:

- A resposta temporal τ_a do absorvedor a um pulso luminoso
- A intensidade de radiação para a qual ocorre saturação apreciável da absorção
- A absorção residual em níveis de radiação para o qual o absorvedor se encontra saturado
- As propriedades espectrais do absorvedor

Quando a resposta temporal τ_a do absorvedor é comparada com a duração τ_p do pulso óptico propagante, dois regimes de trabalho são particularmente definidos e o absorvedor pode ser denominado:

absorvedor lento: $\tau_a \gg \tau_p$

absorvedor rápido: $\tau_a \ll \tau_p$

As aproximações de absorvedor rápido e lento simplificam a resolução das equações de taxa, permitindo em muitos casos a obtenção de soluções analíticas. Quando $\tau_a \approx \tau_p$, o problema deve ser resolvido por métodos numéricos.

Olhando o absorvedor saturável como uma chave óptica, o ponto de abertura desta chave é determinado pela intensidade de radiação em que a saturação da absorção se torna apreciável. Quando em estado completamente saturado, o material deve apresentar idealmente absorção nula. Na prática, a maioria dos absorvedores apresentam, quando em estado saturado, uma absorção residual que constitui um fator de perda ou ineficiência na maioria das aplicações ópticas. Quanto menor esta absorção residual melhor a performance do absorvedor.

Óbvio, para ser útil, o absorvedor deve apresentar absorção em baixos sinais apreciável no comprimento de onda de interesse. Para aplicações em *Q-switching* (chaveamento Q) e *mode locking* (travamento de modos) o absorvedor é geralmente

projetado para apresentar uma transmissão T_0 em estado não saturado na faixa de 20% a 70%. Estas considerações levam ao conceito de um absorvedor fino, no sentido óptico. Absorvedor fino é aquele para o qual é satisfeita a condição de que:

$$(1-T_0) \ll 1$$

Vários autores tem discutido o problema de propagação de luz intensa em absorvedores não lineares. Modelos baseados em dois, três e quatro níveis tem sido tratados [11, 23, 29-34]. Embora conveniente para uma primeira aproximação, o modelo baseado em dois níveis de energia não descreve com fidelidade a maior parte dos sistemas físicos encontrados na prática. Muitos dos absorvedores não lineares existentes podem ser descritos pelo modelo de três níveis tal como mostrado na Figura 3.1, onde a transição (absorção) de interesse ocorre entre o nível 1 (estado fundamental) e o nível 3, níveis estes separados por $h\nu_{13}$. Quando tal sistema é irradiado por $I(\nu_{13})$ fótons/cm²seg na frequência ν_{13} , a taxa de absorção W_{13} é dada por

$$W_{13} = I(\nu_{13}) \sigma_{13} \quad (3.1)$$

onde σ_{13} é a secção de choque para os centros absorvedores na frequência ν_{13} . As equações de taxa que descrevem as populações n_1 , n_2 e n_3 dos níveis de energia de um sistema de três níveis podem ser escritas:

$$dn_1/dt = -W_{13}(n_1 - n_3) + n_3A_{31} + n_2A_{21}, \quad (3.2a)$$

$$dn_2/dt = n_3A_{32} - n_2A_{21}, \quad (3.2b)$$

$$dn_3/dt = W_{13}(n_1 - n_3) - n_3(A_{32} + A_{31}) \quad (3.2c)$$

sendo A_{ji} as probabilidades de transição espontânea (radiativa e não radiativa) entre os níveis j e i .

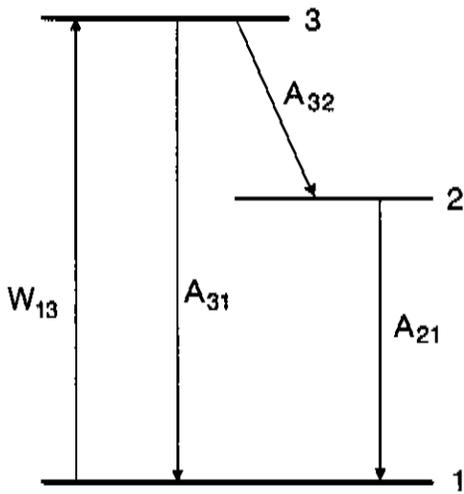


Figura 3.1. Esquema básico para um absorvedor saturável de 3 níveis, mostrando os canais de excitação e decaimento espontâneo.

Introduzindo

$$n = (n_1 - n_3) \quad (3.3)$$

pode ser mostrado que para o estado estacionário a solução do sistema de equações 3.2.a,b,c tem a forma

$$n_s = (1 + I/I_s)^{-1} \quad (3.4)$$

sendo $n_s = (n_1 - n_3)$ o valor de n no estado estacionário.

Expressando os tempos de vida dos níveis como o inverso dos coeficientes de Einstein A_{ji}

$$\tau_{ji} = 1 / A_{ji} \quad (3.5)$$

pode-se definir um tempo de vida efetivo por

$$\tau = \frac{(2\tau_{31}\tau_{32} + \tau_{31}\tau_{21})}{(\tau_{32} + \tau_{31})} \quad (3.6)$$

o que permite reescrever (3.4) como

$$n_s = (1 + I\sigma_{13}\tau)^{-1} = (1 + I/I_s)^{-1} \quad (3.7)$$

onde $I_s = (\sigma_{13}\tau)^{-1}$ é conhecido como irradiância de saturação. Quando $I = I_s$, o coeficiente de absorção do material α_s para fótons com energia $h\nu_{13}$ é reduzido para a metade, comparativamente ao coeficiente de absorção para pequenos sinais α_0 . Como as equações de taxa foram escritas na forma normalizada, a dependência do coeficiente de absorção com a irradiância de fótons pode ser escrita:

$$\alpha_s(I) = \alpha_0 n_s = \frac{\alpha_0}{(1 + \frac{I}{I_s})} \quad (3.8)$$

No presente modelo a consideração $\tau_{32} \rightarrow \infty$ recai no caso particular de um sistema de dois níveis. O tempo de vida efetivo expresso por (3.6) se reduz então a $\tau = \tau_{31}$ e a irradiância de saturação fica valendo $I_s = (2\sigma_{13}\tau_{31})^{-1}$. A consideração oposta em que $\tau_{32} \rightarrow 0$ conduz ao caso particular de um absorvedor rápido, caso em que $I_s = (\sigma_{13}\tau_{21})^{-1}$. Num absorvedor ópticamente espesso a irradiância de fótons varia fortemente com a distância que o feixe luminoso percorre dentro do absorvedor. A inclusão na equação (3.8) de uma dependência com a distância x percorrida no meio conduz em estado estacionário a:

$$\frac{dI(x)}{dx} = -I \left[\frac{\alpha_0}{1 + \frac{I(x)}{I_s}} \right] \quad (3.9)$$

Impondo a condição de contorno $I(0) = I_0$, a solução desta equação diferencial é escrita como:

$$\alpha_0 x = \ln\left(\frac{I_0}{I(x)}\right) + \frac{I_0 - I(x)}{I_s} \quad (3.10)$$

Para pequenos sinais $T_0 = \exp(-\alpha_0 x)$ e

$$-\ln\left(\frac{T_0}{T}\right) + \frac{I_0}{I_s}(1 - T) = 0 \quad (3.11)$$

sendo T a transmissão em estado estacionário para uma irradiância I_0 .

Para um absorvedor ópticamente fino em que a transmissão não se afasta muito da unidade, vale a seguinte aproximação:

$$T = (T_0)^{\frac{1}{1+I_0/I_s}} \quad (3.12)$$

O caso de um absorvedor lento comparado com a duração do pulso de excitação ($\tau_p \ll \tau_a$) foi primeiro tratado por Frantz-Nodvik [15] que obteve para as equações de taxa a seguinte solução:

$$J_2 = J_1 \left\{ 1 + \left(\frac{1}{T_0} - 1 \right) \exp \left[-\frac{1}{e_s} \int_{-\infty}^t J_1(t') dt' \right] \right\}^{-1} \quad (3.13)$$

onde J_2 e J_1 correspondem às intensidades transmitida e incidente respectivamente, dados em unidades de $[W/cm^2]$. A quantidade J_2 / J_1 expressa portanto a transmissão em intensidade. A integração da equação de Frantz-Nodvik conforme descrita na referência [32] conduz a uma expressão para a transmissão em energia T_e para um absorvedor lento ($\tau_p \ll \tau_a$), expressão esta frequentemente referenciada na literatura como expressão de Frantz-Nodvik modificada:

$$T_e = \left(\frac{e_s}{e_1} \right) \ln \left\{ 1 + \left[\exp \left(\frac{e_1}{e_s} \right) - 1 \right] T_0 \right\} \quad (3.14)$$

onde $e_s = hv/2\sigma$ é a densidade de energia de saturação dada em $[W.s/cm^2]$ e e_1 é a densidade de energia incidente.

O formalismo discutido acima conduz a predição de que, para intensidades de radiação muito maiores do que o parâmetro de saturação I_s , a transmissão se aproxima da unidade. Na maioria dos casos as observações experimentais não confirmam este comportamento. Isto se deve ao fato de que, na simplicidade do modelo de 3 níveis, considera-se nula a probabilidade de que fótons com energia hv sejam absorvidos para

níveis superiores a partir dos estados 2 e 3. A inclusão de absorção de estado excitado leva ao esquema de 4 níveis como ilustrado na Figura 3.2. Absorção para o comprimento de onda de excitação ocorre tanto para a transição 1-3 como para a transição 2-4. Os cálculos simplificam bastante quando os tempos de relaxação para as transições 3-2 e 4-2 são consideradas rápidas frente aos tempos das demais transições envolvidas ($\tau_{32}=\tau_{42}=0$). Esta aproximação faz com que somente os níveis 1 e 2 contenham populações apreciáveis as quais, em estado estacionário, podem ser descritas por:

$$n_1 = \left(1 + \frac{I}{I_s}\right)^{-1} \quad (3.15)$$

$$n_2 = 1 - n_1 = \frac{I}{I_s} \left(1 + \frac{I}{I_s}\right)^{-1} \quad (3.16)$$

onde $I_s = (\sigma_{13}\tau_{21})^{-1}$, com σ_{13} sendo a secção de choque de absorção para a transição 1-3.

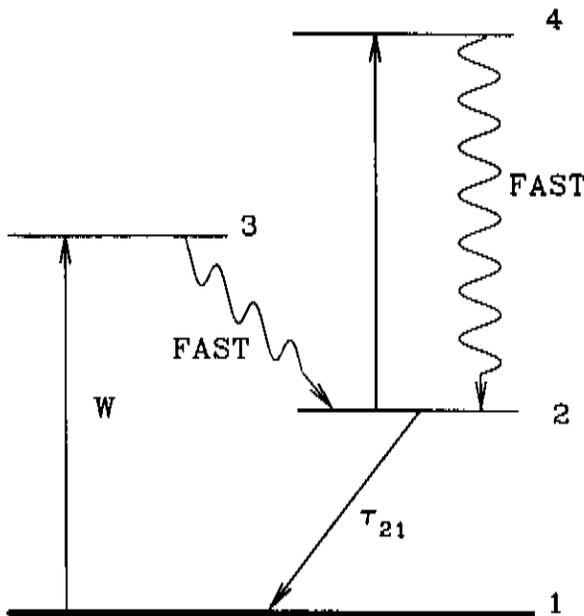


Figura 3.2. Esquema de 4 níveis para um absorvedor saturável com absorção de estado excitado.

O coeficiente de absorção total para fótons com energia $h\nu$ recebe contribuição do coeficiente de absorção α do estado fundamental para o estado 3 e do coeficiente de absorção β do estado excitado 2 para o nível superior 4:

$$\alpha + \beta = \alpha_0 n_1 + \beta_0 (1 - n_1) \quad (3.17)$$

sendo α_0 e β_0 os valores máximos obteníveis para α e β .

Para um absorvedor ópticamente espesso em que a dependência da intensidade com a propagação no meio é considerado, vale a seguinte equação diferencial:

$$\frac{dI(x)}{dx} = -I(\alpha + \beta) \quad (3.18)$$

Inserindo 3.17, juntamente com as expressões 3.15 e 3.16 as quais descrevem as populações para os níveis 1 e 2,

$$\frac{dI(x)}{dx} = -I \left(\frac{\alpha_0 + \beta_0 \left(\frac{I}{I_s} \right)}{1 + \left(\frac{I}{I_s} \right)} \right) \quad (3.19)$$

Impondo a condição de contorno $I(0)=I_0$ e definindo $\gamma=(\alpha_0/\beta_0)=(\sigma_{13}/\sigma_{24})$, a solução desta equação diferencial é escrita como:

$$\ln T - \ln T_0 = (\gamma_0 - 1) \ln \left(\frac{\gamma_0 + I_0/I_s}{\gamma_0 + T(I_0/I_s)} \right) \quad (3.20)$$

O comportamento da solução para este caso está ilustrado na Figura 3.3. Para excitação em regime de pequenos sinais não se observa influência significativada da absorção de estado excitado proveniente da transição $2 \rightarrow 4$. Entretanto, para níveis elevados de excitação a transmissão do absorvedor tende para $T_0^{\sigma_{24}/\sigma_{13}}$. Este efeito em que o absorvedor não atinge a transmissão total quando em estado saturado é referenciado como absorção residual.

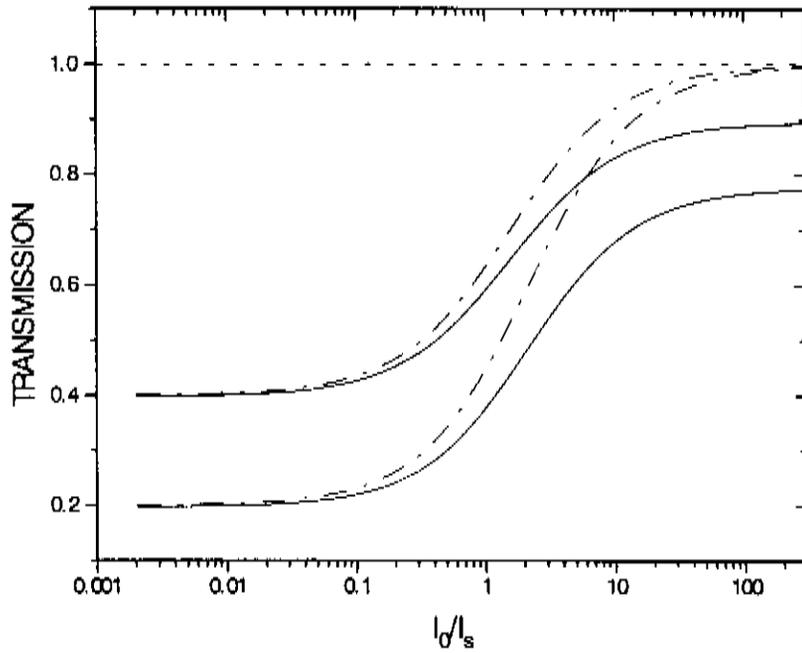


Figura 3.3. Transmissão de um absorvedor saturável de 4 níveis. As curvas tracejadas correspondem ao caso em que a absorção de estado excitado é desconsiderada.

CAPÍTULO 4

TÉCNICA EXPERIMENTAL EMPREGADA NA MEDIDA DE ABSORÇÃO SATURADA

A Figura 4.1 mostra o arranjo experimental básico para o estudo da dependência da absorção com a intensidade da radiação laser incidente. No presente estudo da absorção saturada foi utilizado um laser pulsado sintonizável de Cr:LiSAF com Q-switch eletro-óptico produzindo pulsos com duração entre 40 nseg e 50 nseg. O feixe foi focalizado com uma lente de comprimento focal de 15 cm. Um 'pin-hole' de 125 μm , capaz de manipular potências de pico elevadas, colocado imediatamente antes da amostra permitia a determinação da área excitada para efeito de cálculo da densidade da radiação incidente. O detector utilizado, cujo diagrama de conexões está simplificada e mostrado na parte inferior da Figura 4.1, foi um fotodetector de área larga fabricado pela EG&G, modelo UV444 conectado a um amplificador operacional LF357H com acoplamento AC para uma carga de 22 k Ω . Um osciloscópio digital Tektronics modelo 2440 cuja taxa de amostragem era de 300 mega samples por segundo permitia a visualização do sinal captado pelo fotodetector. Este sinal era calibrado em energia por meio de um Joule-meter.

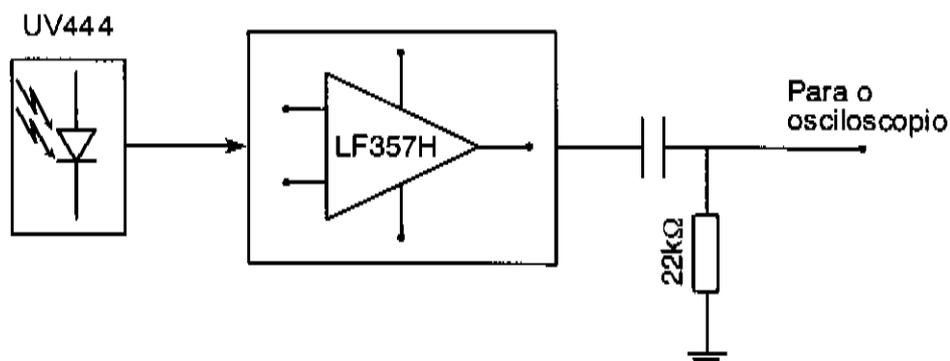
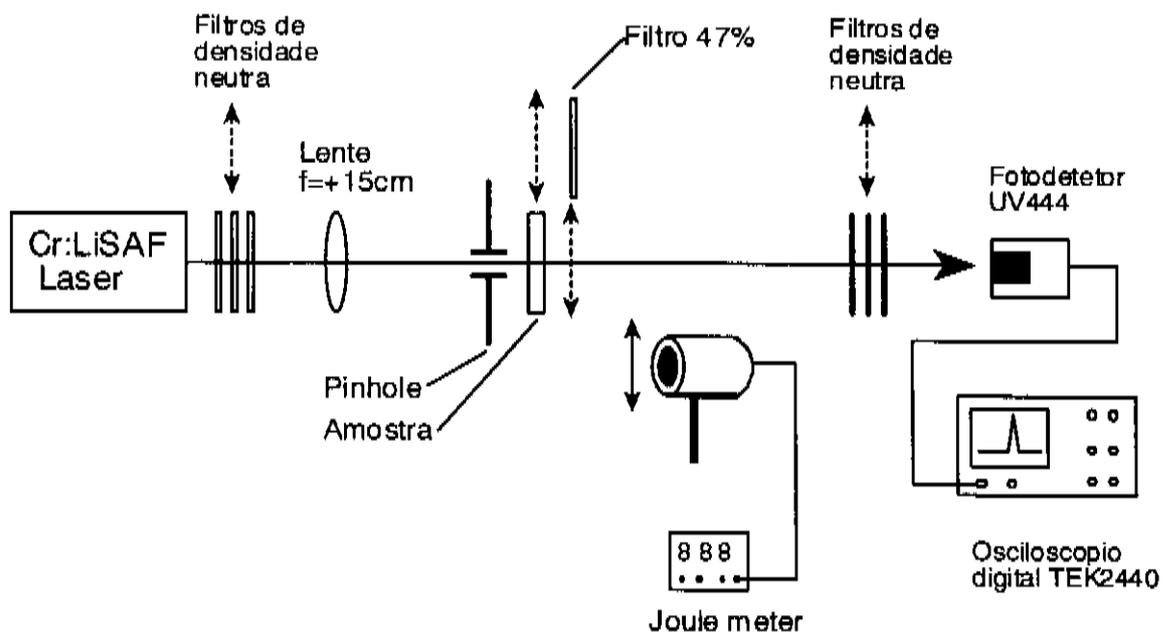


Figura 4.1. Arranjo experimental para a medida da absorção saturada, mostrando detalhes da etapa de detecção.

A intensidade da radiação incidente foi variada por meio de filtros de densidade neutra colocados antes da lente de focalização. Para uma determinada intensidade de radiação incidente, media-se a amplitude do sinal observado no osciloscópio sem a amostra e posteriormente com a amostra. A transmissão para aquela intensidade era então calculada pela razão das duas medidas. Um filtro com transmissão conhecida (47%), valor este verificado ser independente da intensidade incidente, era inserido na ausência da amostra com o objetivo de manter sempre o mesmo nível de sinal no fotodetector e evitar que o mesmo entrasse em região não linear de operação. Para reduzir efeitos da flutuação do laser, o osciloscópio era colocado no modo 'average', de maneira que cada leitura correspondia a média sobre muitos disparos do laser. Ainda, o índice de refração para cada amostra é medido e utilizado para corrigir, com respeito às perdas por reflexão, os valores obtidos para as transmissões.

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram a verificação experimental da linearidade do detector empregado, sendo que a Figura 4.2 corresponde a curva do fotodiodo UV444 sem amplificação e mostra evidente não linearidade, intolerável para a presente aplicação. A Figura 4.3 mostra a curva obtida quando o operacional LF357H é utilizado para amplificação do sinal. Para estas medidas utilizou-se um Joule-meter linear para confrontar com o sinal fornecido pelo fotodetector. Diante dos resultados obtidos, utilizou-se o detector acoplado ao amplificador para as medidas de absorção saturada.

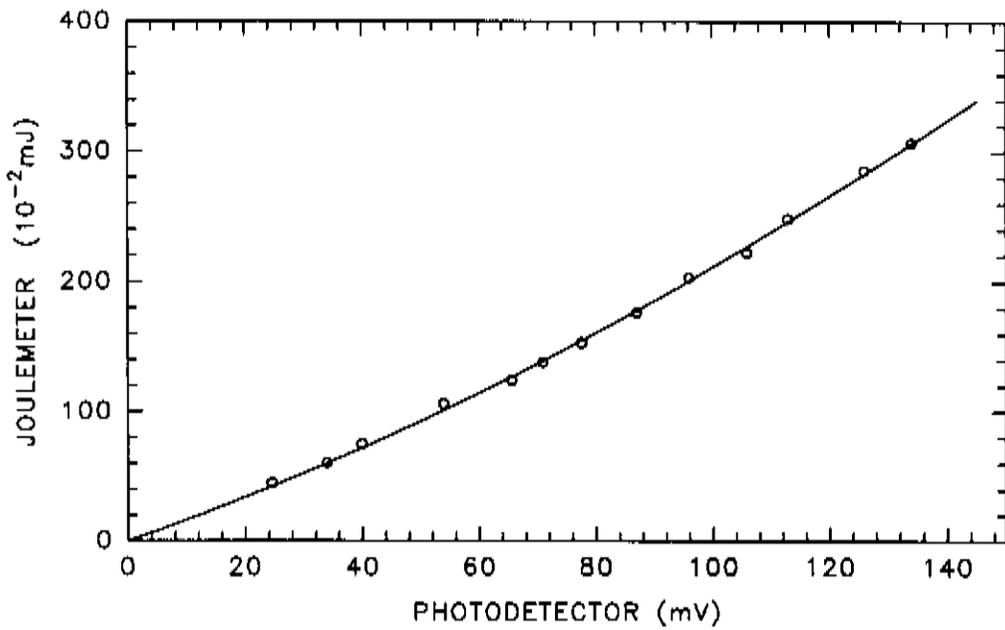


Figura 4.2. Resposta do foto-detector UV444 sem amplificação.

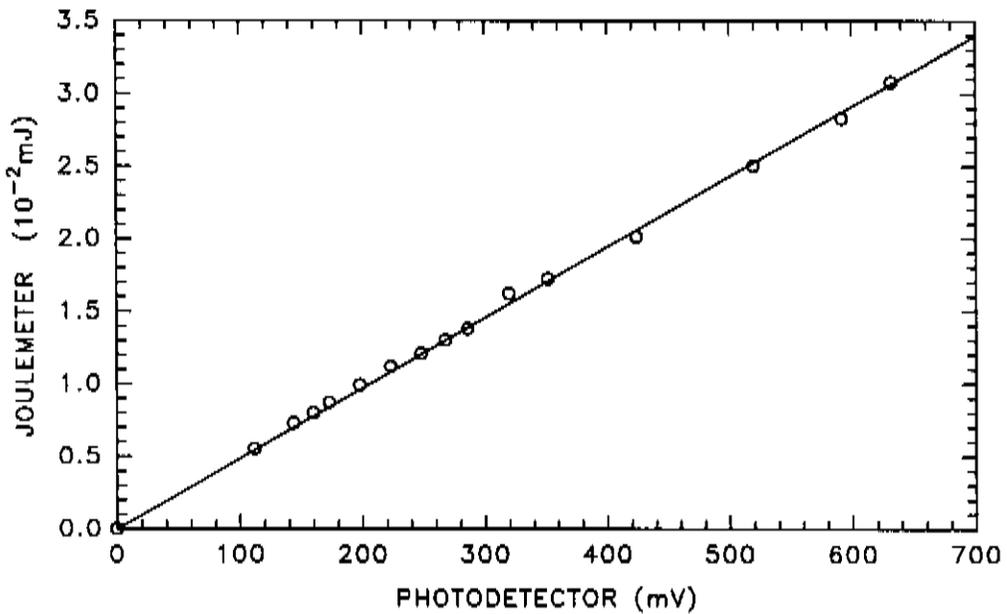


Figura 4.3. Resposta do foto-detector UV444 acoplado a uma etapa amplificadora baseada no operacional LF357H

CAPÍTULO 5

ABSORÇÃO SATURADA EM MATERIAIS DOPADOS COM CROMO E APLICAÇÃO À GERAÇÃO DE PULSOS DE Q-SWITCH SINTONIZÁVEIS

O interesse pela utilização de absorvedores não lineares para o chaveamento passivo de cavidades ópticas surgiu logo após a descoberta do primeiro laser [14-16, 18]. A técnica de Q-switch passivo se tornou atrativa por permitir a construção de sistemas de lasers compactos e com grande simplificação frente a outras técnicas, constando apenas de uma lâmina de absorvedor saturável introduzida na cavidade. Outros métodos existentes resultam em grande aumento na complexidade e tamanho do sistema. Q-switch eletroóptico convencional utilizando célula de Pockels requer fonte externa de alta tensão e componentes ópticos adicionais para polarização, enquanto que Q-switches baseados em dispositivos acusto-ópticos requerem fontes externas de rádio frequência.

As pesquisas com chaveamento passivo para obtenção de pulsos de Q-switch se desenvolveram utilizando principalmente moléculas de corantes orgânicos em soluções líquidas, geralmente empregando lasers de rubi [14-16,18,36] e neodímio [37-39]. Tais moléculas de corantes tem como principais desvantagens a baixa estabilidade química, principalmente quando submetidas a radiação laser intensa, propriedades térmicas

inadequadas, a inconveniência no manuseio e, em muitos casos, problemas de toxicidade. Para reduzir os problemas de origem térmica e aumentar o tempo para renovação da solução de corante, tem sido implementado um sistema de circulação forçada da solução. Esta estratégia compromete a principal vantagem do chaveamento passivo que é a simplicidade e compacidade do dispositivo. Para reduzir inconveniências com manuseio, moléculas de corantes tem sido impregnadas em matrizes sólidas constituídas por polímeros [40, 41] as quais por sua vez apresentam baixo limiar de dano por radiação.

Os inconvenientes inerentes às soluções de corantes tem induzido os pesquisadores a buscarem materiais alternativos em estado sólido os quais tendem a apresentar maior resistência a danos por radiação e tempo de vida prolongado devido a melhor durabilidade química. Materiais em estado sólido são de fácil manuseio para o usuário final e na maioria dos casos podem ser fabricados com relativa facilidade na qualidade necessária para aplicação em óptica. Uma classe de materiais em estado sólido que tem sido extensivamente estudada para aplicações em chaveamento passivo de cavidades ópticas tem sido aquela de absorvedores baseados em centros de cor [42-46]. Centros de cor têm entretanto tendência a desaparecerem levando o absorvedor a transparência. Este efeito tem sido quantificado em vários trabalhos [47, 48].

Durante os anos mais recentes com o desenvolvimento dos lasers de semicondutor, os quais passaram a ser comercializados em versões de alta potência contínua e de pico, observamos grande impacto na tecnologia de lasers de estado sólido. A utilização de lasers de diodo como fonte de bombeio permite significativa redução de tamanho proporcionando maior penetração destes lasers em aplicações de OEM. Em sistemas bombeados com lâmpada *flash*, a redução em tamanho pode ser proporcionada pelo uso de ressonadores em uma configuração conhecida como *fold cavities*. Este desenvolvimento em direção a miniaturização dos sistemas exige igual desenvolvimento por parte dos dispositivos de controle de cavidade e por isso tem sido bastante intensa a pesquisa por materiais em estado

sólido que pudessem apresentar boa performance para aplicação em Q-switch passivo [42-66].

Enquanto que a quase totalidade dos trabalhos existentes na literatura sobre absorvedores saturáveis têm abordado estudos utilizando comprimentos de onda discretos, a presente pesquisa focaliza esforços no sentido de investigar materiais que potencialmente apresentassem aplicabilidade em uma banda larga para satisfazer as necessidades provenientes do recente desenvolvimento em lasers sintonizáveis no infravermelho próximo. Investigações de outros pesquisadores, prévias a realização deste trabalho, revelaram que o cromo em estado tetravalente apresentava absorção não linear no comprimento de onda fundamental do neodímio, funcionando portanto como chave passiva em torno de $1.06 \mu\text{m}$ [51-57]. As largas bandas de absorção inerentes ao íon cromo tetravalente, as quais podem ser observadas nas medidas espectroscópicas dos materiais estudados no capítulo 2 desta tese e também na referência [3], serviram de estímulo para a presente investigação da absorção saturada em comprimentos de onda mais curtos dentro da banda de absorção do Cr^{4+} . Esta banda de absorção tem como atrativo mais forte sua notável superposição com a curva de sintonia do laser de $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSAF}$ ($\approx 770 - 970 \text{ nm}$). Este capítulo traz portanto os resultados da investigação da absorção saturada em materiais dopados com Cr^{4+} na região entre 800 e 900 nm, bem como aplicação no chaveamento passivo da cavidade de um laser sintonizável de $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSAF}$. Um total de doze amostras foram estudadas sendo duas cristalinas ($\text{Cr}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ e $\text{Cr}:\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) e as 10 restantes amorfas. Estas amostras amorfas constituídas de cromo dopado em vidros aluminatos foram escolhidas de maneira a possibilitar o estudo da influência da concentração de cromo e da atmosfera de fusão no comportamento da absorção saturada.

As medidas de absorção saturada foram feitas com um laser de $\text{Cr}:\text{LiSAF}$ chaveado eletroópticamente. Filtros de densidade neutra foram utilizados para variar a intensidade do feixe incidente e também para adequar o nível de sinal no fotodetector. Os detalhes do

arranjo experimental estão explicados no capítulo 4.

A Figura 5.1 mostra a dependência da transmissão com a intensidade da radiação incidente medida para a amostra denominada AC1, em 800 nm e 834 nm. Esta amostra tinha 2.75 mm de comprimento e foi fundida em atmosfera neutra (N_2) com uma concentração de cromo igual a 0.02 at%. A transmissão medida para baixo sinal foi de 0.185 enquanto que para uma densidade de energia incidente da ordem de $28 J/cm^2$, a transmissão medida foi de 0.292. Este contraste entre as transmissões em baixa intensidade de radiação incidente (T_L) e a transmissão a alta intensidade (T_H), isto é no estado saturado, foi medido para as 10 amostras vítreas e as duas cristalinas. Os resultados obtidos em 800 nm estão sistematizados na Tabela 5.1 a qual traz também as informações sobre a maneira em que as amostras foram preparadas. A razão T_H/T_L vista na tabela pode ser considerada como um primeiro parâmetro para comparação entre as diversas amostras. Deve-se observar que a tabela distingue os materiais vítreos em três grupos. No primeiro, constituído pelas amostras denominadas AC1, AC3 e AC4 foi utilizada atmosfera neutra de N_2 durante o processo de fusão enquanto que a concentração de cromo variou de 0,005 % a 0,02 %. No segundo, constituído pelas amostras A2CO11, A2CO5, A2CO9 e A2CO2 utilizou-se atmosfera oxidante com 2.5 % de O_2 enquanto que a concentração de cromo variou aproximadamente na mesma faixa que o conjunto anterior. No terceiro grupo a concentração de cromo foi mantida constante enquanto que a proporção do elemento oxidante presente na atmosfera de fusão foi variada de zero a 2.5 %. Algumas conclusões podem ser extraídas de imediato. Adotando a razão T_H/T_L como parâmetro para comparar o comportamento mostrado pelas diversas amostras, verificamos que aquelas preparadas em atmosfera inerte apresentam maior contraste entre as transmissões em estado saturado e em baixo sinal. Isto pode ser visto ao comparar as amostras do grupo I com as do grupo II. Adicionalmente, comparando as amostras do grupo 3 entre si vemos que, mantendo

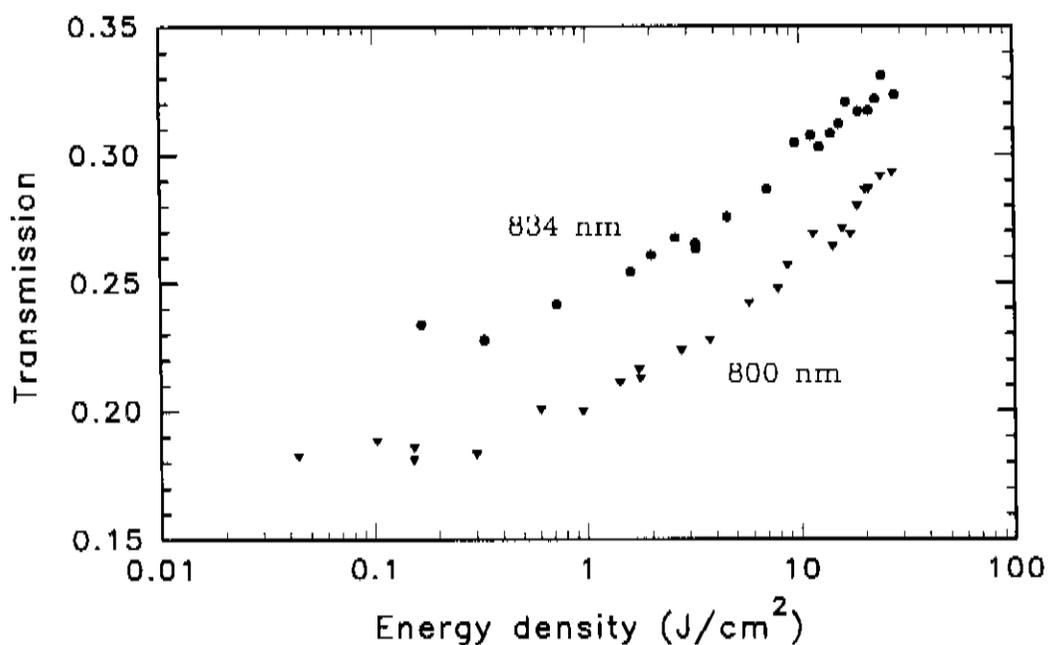
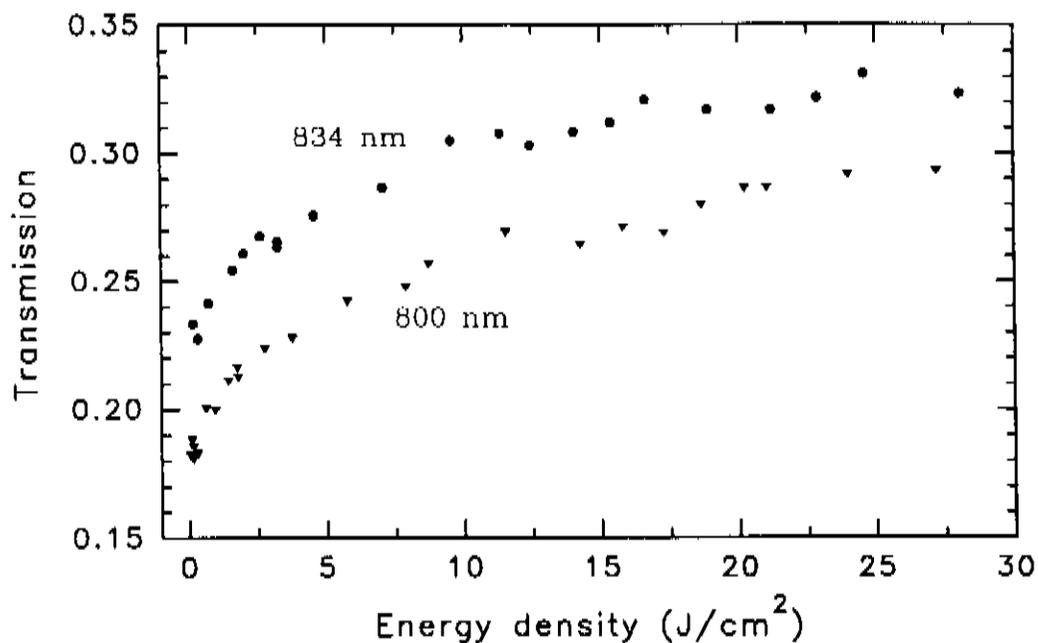


Figura 5.1. Medida da dependência da transmissão com a intensidade da radiação incidente para vidro aluminato dopado com 0.02% Cr. A amostra, com 2.75 mm de comprimento, foi preparada em atmosfera de N_2 . Os dados são mostrados tanto em escala linear (em cima) como em escala logarítmica (em baixo). A duração do pulso de excitação foi de 28 ns e 49 ns em 834 nm e 800 nm respectivamente.

constante a concentração de cromo, T_H/T_L tem seu valor reduzido de 1.493 para 1.043 quando o percentual de oxigênio na atmosfera de fusão é variada de zero a 2.5 %. A comparação entre as amostras diretamente pela tabela 5.1 pode ficar dificultada devido a dependência da razão T_H/T_L com o valor da transmissão inicial T_L . Uma imagem mais clara do comportamento dos materiais estudados pode ser obtida pela Figura 5.2. A curva superior no gráfico corresponde aos materiais preparados em atmosfera neutra (grupo I). A curva inferior corresponde aos materiais preparados em atmosfera oxidante (grupo II). Para os materiais do grupo III, preparados em atmosfera contendo 0%, 1% e 2,5% de oxigênio, observamos que o valor para a razão T_H/T_L migra da curva superior para a inferior na medida em que maior proporção de oxigênio é utilizada na preparação das amostras.

A dependência da razão T_H/T_L com o valor da transmissão inicial T_L dificulta a comparação direta entre dois materiais diferentes tendo em vista que as amostras são cortadas em tamanhos aleatórios, resultando em transmissões iniciais diferentes. Seria de grande utilidade definir uma figura de mérito que permitisse uma comparação mais efetiva entre diferentes famílias de absorvedores saturáveis. No modelo de 4 níveis com absorção de estado excitado (ESA, do inglês *excited state absorption*) descrito no capítulo 3, a absorção residual do absorvedor em condição de saturação depende da secção de choque de absorção da transição de estado excitado $2 \rightarrow 4$. Em estado saturado a transmissão máxima neste caso tende a

$$T_H = T_L^{\sigma_{24}/\sigma_{13}} \quad (5.2)$$

sendo que o expoente σ_{24}/σ_{13} quantifica a perda devido a ESA.

A generalização da expressão (5.2) nos permite escrever

$$T_H = T_L^\eta \quad (5.3)$$

Tabela 5.1. Resultados das medidas da transmissão em baixos sinais (T_L) e em alta intensidade de radiação (T_H) para vidros e cristais dopados com cromo. O comprimento de onda utilizado foi 800 nm. Os valores obtidos para a transmissão encontram-se corrigidos com relação às perdas por reflexão (veja Apêndice B).

Código da amostra	Comprimento (mm)	Concentração (%)	Atmosfera de fusão	T_L	T_H	T_H/T_L
Grupo I						
AC-1	2.75	0.02	N ₂	0.206	0.325	1.58
AC-3	5.19	0.01	N ₂	0.240	0.367	1.53
AC-4	4.25	0.005	N ₂	0.563	0.677	1.20
Grupo II						
A2CO11	5.57	0.025	Ar+2.5%O ₂	0.150	0.183	1.22
A2CO5	5.22	0.020	Ar+2.5%O ₂	0.262	0.309	1.181
A2CO9	5.40	0.015	Ar+2.5%O ₂	0.260	0.284	1.091
A2CO2	4.95	0.010	Ar+2.5%O ₂	0.641	0.686	1.070
Grupo III						
A2CO15	5.40	0.010	Ar+0.0%O ₂	0.228	0.340	1.493
A2CO3	4.35	0.010	Ar+1.0%O ₂	0.499	0.580	1.162
A2CO13	5.61	0.010	Ar+2.5%O ₂	0.733	0.765	1.043
Cristais						
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	2.93	2%	-----	0.360	0.464	1.29
Y ₂ SiO ₅ (E//a)	12.3	2%		0.094	0.21	2.23
Y ₂ SiO ₅ (E//b)	12.3	2%	-----	0.150	0.250	1.67

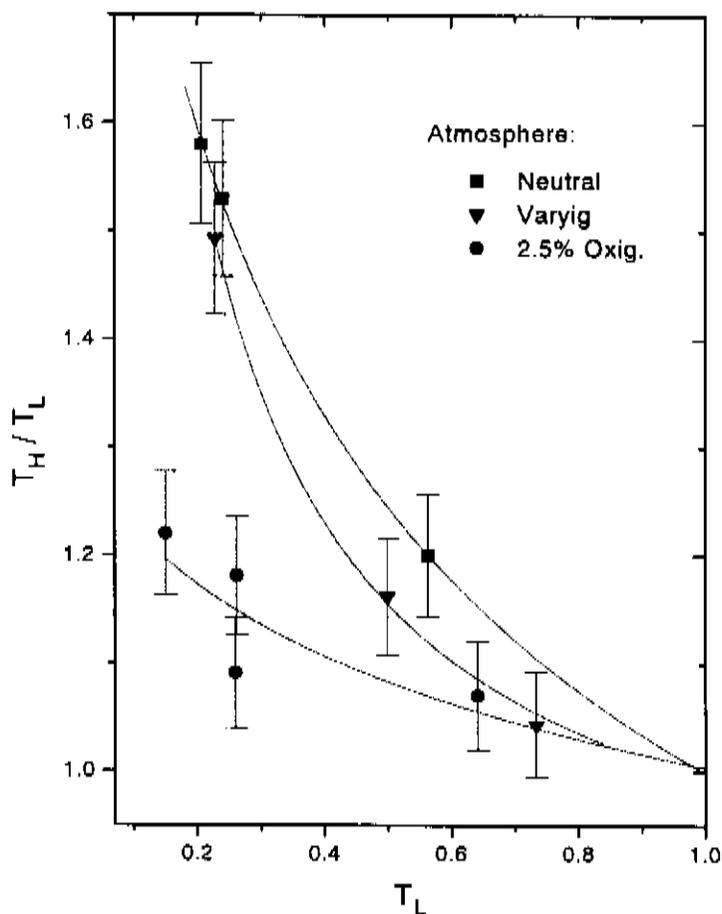


Figure 5.2. Dependência da razão T_H/T_L com a transmissão em baixos sinais T_L para os materiais vítreos estudados. Os pontos representados por triângulos correspondem, da esquerda para a direita, a amostras preparadas em atmosfera contendo 0%, 1% e 2,5% de oxigênio.

onde η é interpretado como um fator limitador de performance que inclui todos os mecanismos possíveis de perda. Dentre os mecanismos que podem estar presentes e proporcionar contribuições mais significativas podemos mencionar as perdas por ESA, perdas devido a relaxação ao estado fundamental via decaimento radiativo e não radiativo e perdas por espalhamento. Outros mecanismos com contribuições menores podem estar também presentes. A Figura 5.3 ilustra o conceito expresso por (5.3). Aplicando o logaritmo em ambos os lados de (5.3):

$$\log(T_H) = \eta \log(T_L) \quad (5.4)$$

ou análogamente,

$$OD_H = \eta OD_L \quad (5.5)$$

onde OD_H e OD_L são as densidades ópticas do absorvedor para baixos sinais e para a condição de saturação, respectivamente. Graficando OD_H versus OD_L , obtemos uma reta cuja inclinação é dada pela constante η . Embora η possa ainda depender da duração do pulso de excitação, em casos particulares esta constante pode ser tomada como parâmetro para comparar diferentes absorvedores saturáveis. Definimos então uma figura de mérito (FOM) como $1/\eta$, de maneira tal que quanto maior este valor, melhor a performance do material como absorvedor saturável. Esta comparação baseada em η é válida quando a excitação é feita em regime estacionário (i.é. quando a resposta do absorvedor é muito mais rápida do que a duração do pulso de bombeio) ou então, como no caso em estudo, quando os tempos de resposta dos materiais comparados não diferem significativamente e as condições de excitação são mantidas constantes.

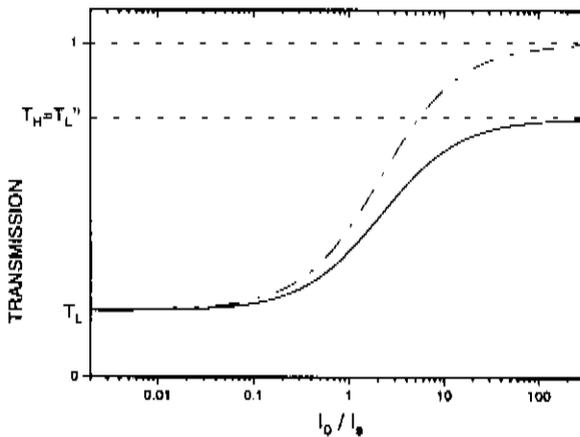


Figure 5.3. Curva de transmissão para um absorvedor saturável não ideal. A transmissão máxima não tende a 1 e depende da magnitude das perdas expressas por η .

Na Figura 5.4 temos um plot de OD_H versus OD_L para algumas das amostras vítreas da tabela 5.1. As amostras cristalinas são também incluídas. As figuras de mérito extraídas da figura estão mostradas na Tabela 5.2. O cristal de $Cr:Y_2SiO_5$ apresenta a

melhor figura de mérito e os vidros preparados em atmosfera não oxidante são superiores aos demais. A observação dos resultados mostrados na Figura 5.4 nos permite inferir que os vidros preparados em atmosfera neutra possuem propriedades mais próximas aos sistemas cristalinos do que aqueles vidros preparados em atmosfera oxidante. Se levarmos em consideração que os cristais de $\text{Cr:Y}_2\text{SiO}_5$ e $\text{Cr:Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ são sistemas Cr^{4+} puros, poderíamos afirmar então que os vidros preparados em atmosfera neutra possuem íons cromo incorporados preferencialmente em estado de valência +4, reforçando as conclusões obtidas através das medidas espectroscópicas apresentadas no capítulo 3. Ainda, pode-se afirmar que o íon Cr^{4+} é o responsável pela saturação da absorção nos materiais vítreos estudados.

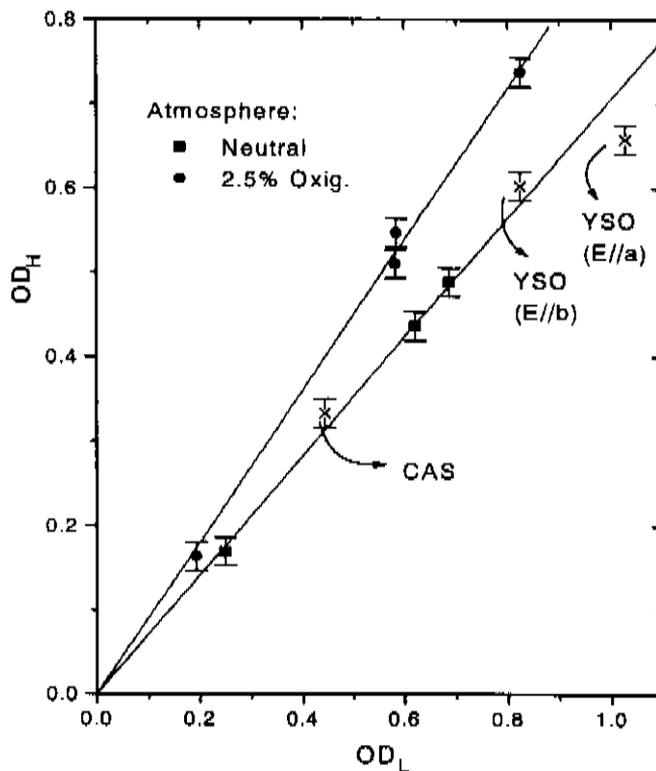


Figura 5.4. Gráfico da densidade óptica do absorvedor em condição de saturação ($-\log T_H$) contra a densidade óptica para baixos sinais ($-\log T_L$). O inverso da inclinação da curva pode ser adotado como figura de mérito para o absorvedor.

Tabela 5.2. Figuras de mérito para os diversos absorvedores saturáveis investigados.

Material	FOM (1/η)
Vidros preparados em atmosfera oxidante	1.11
Cristal de Cr:Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	1.33
Cristal de Cr:Y ₂ SiO ₅ (E//b)	1.37
Vidros preparados em atmosfera de nitrogênio	1.42
Cristal de Cr:Y ₂ SiO ₅ (E//a)	1.56

Outros autores [5,6] têm introduzido uma pequena quantidade de As₂O₃ na composição básica de vidros dopados com cromo com a finalidade de reduzir Cr⁶⁺, favorecendo números de oxidação mais baixos. O controle do número de oxidação em vidros dopados com cromo não é uma tarefa simples e o desenvolvimento de um hospedeiro vítreo para o Cr⁴⁺ têm que vencer muitas dificuldades na área de ciência de materiais. Poder-se-ia pensar que a utilização de oxigênio na atmosfera de fusão para oxidar Cr³⁺ juntamente com a adição de As₂O₃ na composição base para reduzir Cr⁶⁺ resultaria na incorporação preferencial de Cr⁴⁺. Entretanto, as conclusões obtidas pelo presente trabalho indicam que para vidros aluminatos a incorporação de Cr⁴⁺ é favorecida em atmosfera de fusão não oxidante. Assim, a busca por uma matriz vítrea cuja composição desfavoreça fortemente a incorporação de Cr³⁺ ao mesmo tempo em que se emprega atmosfera de fusão não oxidante pode ser um meio alternativo eficaz para a obtenção de um hospedeiro amorfo para o Cr⁴⁺.

Como mencionado anteriormente, os dois materiais cristalinos escolhidos para este trabalho têm sido considerados sistemas Cr⁴⁺ puros, não contendo portanto íons dissimilares em suas estruturas. Isto se deve ao fato de que suas estruturas cristalinas não

contêm sítios com simetria octaédrica capazes de incorporar Cr^{3+} . Ainda, na preparação do cristal não é necessária a introdução de co-dopantes para compensação de carga, uma vez que o Cr^{4+} substitui diretamente o Si^{4+} em sítios com simetria tetraédrica. Estas propriedades contrastam também com os cristais dopados com Cr^{4+} que foram estudados por outros autores em $1.06 \mu\text{m}$ [51-57], os quais ou requerem compensação de carga ou então ocorre a presença de Cr^{3+} juntamente com Cr^{4+} . Os cristais utilizados neste trabalho consistiram de monocristais crescidos pelo método de Czochralski no laboratório do Prof. Bruce H.T. Chai, no "Center for Research in Electrooptics and Laser" da "University of Central Florida" - USA. Estudos espectroscópicos detalhados para o $\text{Cr:Y}_2\text{SiO}_5$ (Cr:YSO) e $\text{Cr:Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (Cr:CAS) tem sido publicados na literatura [3, 67, 68].

Os espectros de absorção para baixas intensidades de radiação para ambas as amostras cristalinas (Cr:CAS e Cr:YSO) foram medidas com um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 330 e estão mostrados na Figura 5.5. Em ambos os cristais, as bandas de absorção apresentam forte dependência com a polarização da radiação incidente, relativa a orientação do cristal. A absorção na região de sintonia do laser de Cr:LiSAF ($\sim 770 - 970$ nm) é atribuída a transição entre os estados eletrônicos ${}^3A_2 - {}^3T_2$ do cromo tetravalente em sítio de simetria tetraédrica.

As medidas realizadas na amostra de Cr:CAS, cuja espessura era de 2,93 mm, mostrou absorção dependente da intensidade quando o vetor campo elétrico \mathbf{E} da radiação incidente é colocado perpendicularmente ao eixo c do cristal. Com o campo elétrico \mathbf{E} da radiação incidente paralelo ao eixo c cristalino não foi observada mudança significativa na absorção. Para \mathbf{E} perpendicular ao eixo c , a transmissão em baixas intensidades foi 0,36 em 800 nm e, em condição de saturação, a transmissão obtida foi 0,46. Quando o laser de Cr:LiSAF foi sintonizado em 900 nm, não foi observada mudança apreciável da absorção em qualquer orientação cristalina. Por isso, a faixa espectral em que é observada saturação

da absorção é menor em Cr:CAS do que em Cr:YSO, cujas medidas são comentadas a seguir.

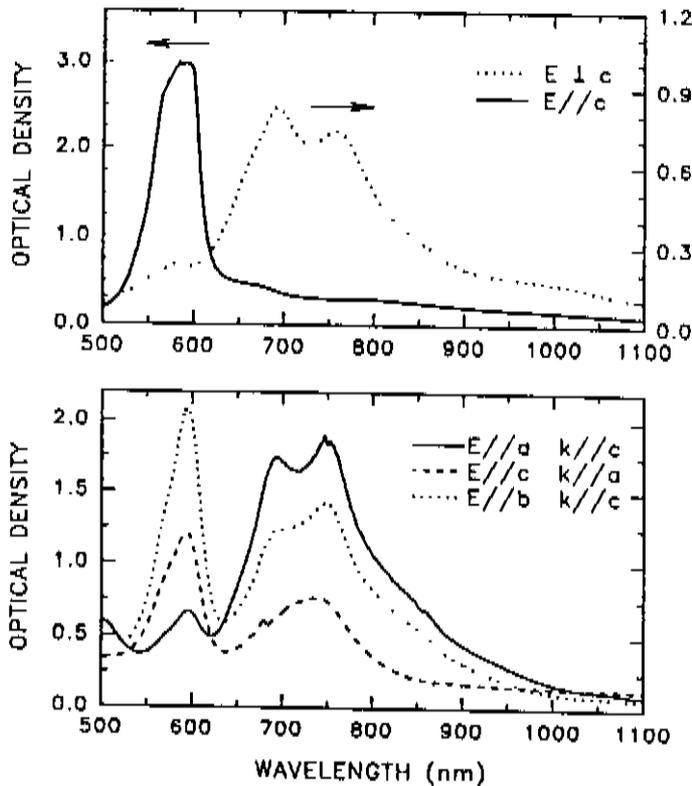


Figura 5.5. Espectro de absorção polarizada para Cr⁴⁺:Ca₂Al₂SiO₇ (em cima) Cr⁴⁺:Y₂SiO₅ (em baixo).

O quadro comparativo mostrado nas Tabelas 5.1 e 5.2 mostra claramente que, dentre os materiais dopados com cromo que foram estudados, Cr:Y₂SiO₅ é aquele que apresentou a melhor performance. Quando orientado de maneira tal que o eixo cristalino *a* seja paralelo ao vetor *E* da radiação incidente, este cristal apresenta a melhor figura de mérito dentre os materiais dopados com cromo que foram estudados, conforme mostrado na tabela 5.2. Devido a sua performance privilegiada frente aos demais sistemas com cromo, escolheu-se o Cr:YSO para se estudar mais profundamente e também para realização dos testes intracavidade utilizando o laser de LiSAF.

A Figura 5.6 mostra os resultados das medidas da transmissão da amostra de Cr:YSO em função da intensidade da radiação incidente em três comprimentos de onda. A amostra utilizada tinha 12,3 mm de comprimento. A propagação do laser foi paralelo ao eixo c cristalino e a polarização paralela ao eixo a. Os pulsos do laser em 800 e 900 nm tiveram duração de 48 ns e em 834 nm teve duração de 40 ns. Cada ponto experimental representa a média sobre muitos disparos.

Um modelo com quatro níveis de energia no qual é considerada não nula a probabilidade de absorção a partir do estado excitado tem sido sugerido na literatura para explicar o comportamento da absorção saturada em Cr,Ca:Y₃Al₅O₁₂ em 1.06 μm [69]. Este modelo mostrado na Figura 5.7 pode ser utilizado como uma possível explicação para as propriedades dos sistemas estudados neste trabalho. As equações de taxa para o sistema da Figura 5.7, escritas para um absorvedor espesso no qual a intensidade da radiação depende da distância de propagação dentro do material, são dadas por

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_1}{\partial t} &= -Wn_1 + n_2/\tau_2 \\ \frac{\partial n_2}{\partial t} &= Wn_1 - n_2/\tau_2 \\ \frac{\partial I_\nu}{\partial z} &= -(\alpha n_1 + \beta n_2)I_\nu\end{aligned}$$

onde τ_2 é o tempo de vida efetivo do nível 2, n_1 e n_2 são as frações de íons nos níveis 1 e 2 respectivamente, I_ν é a densidade de potência da radiação incidente com frequência ν , e as coordenadas temporais e longitudinais são representadas por t e por z , respectivamente. $W = \sigma_{gs}I_\nu/h$, onde h é a constante de Planck e σ_{gs} a secção de choque de absorção do estado fundamental, $\alpha = \sigma_{gs}N$ e $\beta = \sigma_{es}N$, sendo N o número total de íons/cm³ e σ_{es} a secção de choque de absorção do estado excitado. Para este modelo, a população dos níveis 3 e 4 são desprezados pois as taxas de decaimento não radiativos são consideradas muito

mais rápidas do que as outras taxas envolvidas, portanto $n_1 + n_2 \approx 1$

A transmissão em energia T_E para o absorvedor é dada por

$$T_E = \frac{\int I_{out} dt}{\int I_v dt} = \frac{\int T(t) I_v(t) dt}{\int I_v(t) dt}$$

onde I_{out} é a densidade de potência de saída e

$$T(t) = \frac{I_{out}(t)}{I_v(t)}$$

Para o caso presentemente estudado, as equações de taxa requerem solução por métodos numéricos. O programa computacional utilizado foi escrito em linguagem C e está mostrado no Apêndice A. Para obter o ajuste de curvas mostrado como linhas sólidas na Figura 5.5, a densidade de íons absorvedores foi forçada a ser idêntica para os três comprimentos de onda. Esta escolha é fundamentada no fato de que, se considerarmos a banda de absorção como sendo proveniente de um alargamento homogêneo, o número de centros absorvedores existentes deve ser o mesmo para os três comprimentos de onda de excitação. A aplicação do modelo de quatro níveis com estado excitado aos dados experimentais obtidos permitiu extrair as secções de choque de absorção para as transições envolvendo o estado fundamental e envolvendo o estado excitado. Os valores assim obtidos para σ_{es} e para σ_{gs} estão mostrados na Tabela 5.3. O melhor ajuste da teoria aos dados experimentais nos três comprimentos de onda medidos é obtido quando a concentração de centros absorvedores é fixada em $0.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para os três casos. Este número permite calcular o coeficiente de distribuição do Cr^{4+} em YSO como sendo igual a 0.027. O coeficiente de distribuição é um parâmetro útil para o crescimento do cristal e indica a quantidade de íons inicialmente presente na massa fundida que é efetivamente

incorporada no cristal fabricado.

As medidas em alta densidade de energia foram feitas próximas ao limite de dano da nossa amostra. Devido a escala logarítmica adotada para a abcissa, não fica claro através dos dados experimentais se foi de fato atingido o regime de saturação. Entretanto a extrapolação da curva teórica combinada com a incerteza experimental expressa através das barras de erro na Figura 5.6 indicam que a saturação da absorção foi completa.

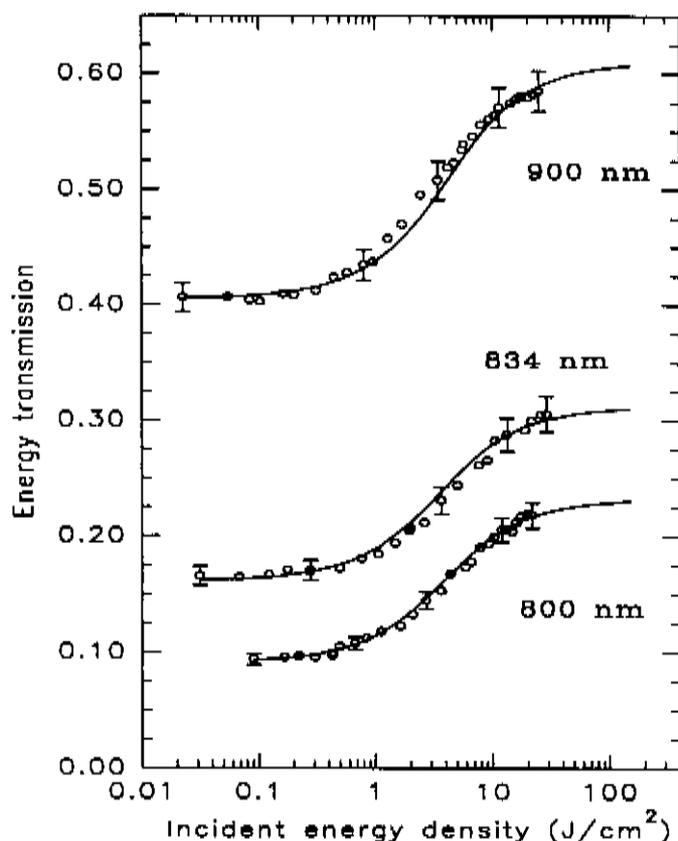


Figura 5.6. Dependência da transmissão em energia com a densidade de energia incidente para Cr⁴⁺: Y₂SiO₅. A polarização da luz incidente foi orientada paralelamente ao eixo cristalino *a* e a direção de propagação foi ao longo do eixo *c*. As barras de erro representam uma estimativa do erro experimental na determinação da transmissão. A duração do pulso de excitação foi de 48 ns em 800 e 900 nm e 40 ns em 834 nm.

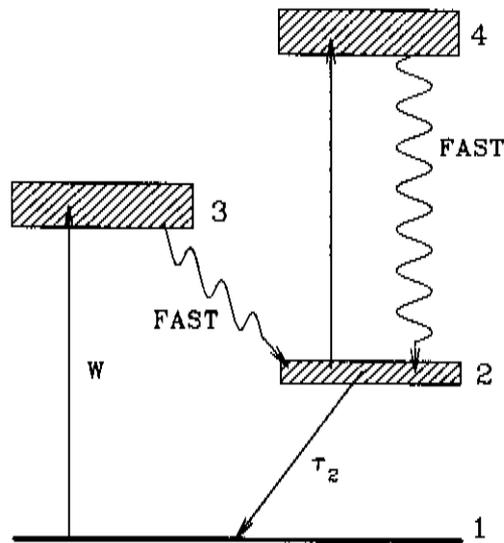


Figura 5.7. Diagrama de níveis de energia para um absorvedor saturável de quatro níveis com absorção de estado excitado no comprimento de onda de excitação. Este modelo tem sido utilizado para explicar o comportamento da absorção saturada em cromo tetravalente.

Tabela 5.3. Secções de choque de absorção para $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ extraídas dos dados experimentais da Figura 5.6.

Wavelength (nm)	σ_{gs} (cm^2)	σ_{es} (cm^2)
900	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-19}$	$(0.80 \pm 0.2) \times 10^{-19}$
834	$(3.0 \pm 0.3) \times 10^{-19}$	$(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-19}$
800	$(3.9 \pm 0.4) \times 10^{-19}$	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-19}$

A Tabela 5.4 sintetiza os resultados das medidas da absorção para baixos sinais e para altas intensidades para diversas orientações cristalinas possíveis, bem como a figura de mérito calculada para cada caso. Observa-se uma dependência da figura de mérito para com o comprimento de onda, sendo que a mesma aumenta seu valor na direção de comprimentos de onda mais longos. Assim, pode-se adiantar que em $1,06 \mu\text{m}$,

comprimento de onda no qual opera o laser de Nd:YAG, estes materiais apresentem como Q-Switch passivo, performance superior àquela observada na região do laser de Cr:LiSAF. Os resultados da Tabela 5.4 mostram ainda elevada absorção residual em todas as formas de excitação investigadas. O fato da absorção não atingir o valor zero pode ser causado pela absorção de estado excitado como na Referência [69]. Por outro lado, outros fatores podem contribuir para o "bleaching" incompleto da absorção, por exemplo a relaxação rápida promovida por uma banda de absorção com alargamento inhomogêneo e/ou contribuições devido a transferência de energia entre íons ocupando diferentes sítios cristalinos. Portanto, o modelo envolvendo absorção de estado excitado é aqui considerado como uma possível explicação para os resultados observados experimentalmente.

Tabela 5.4. Medida das absorções em baixos sinais e altas intensidades de radiação incidente para o Cr:YSO em vários comprimentos de onda. A figura de mérito é calculada segundo a expressão (5.5)

λ (nm)	Orientação	T_L	T_H	T_H/T_L	FOM ($1/\eta$)
800	E//b, k//c	0.15	0.25	1.67	1.37
840		0.23	0.35	1.52	1.40
900		0.49	0.65	1.33	1.66
800	E//a, k//c	0.094	0.21	2.34	1.51
840		0.17	0.31	1.82	1.51
900		0.41	0.59	1.44	1.69

Para avaliar a performance do Cr:YSO como chave passiva intracavidade, foi usado um laser de Cr:LiSAF bombeado com lâmpada flash em uma cavidade de bombeio com refletor difuso. O bastão com 4" de comprimento e 1/4" de diâmetro não possuía filme antirefletor. Dois prismas posicionados entre o meio ativo e o espelho traseiro permitiam a sintonia da cavidade, como mostrado na Figura 5.8. Neste sistema, a duração do pulso de bombeio depende dos capacitores nos quais a energia elétrica é armazenada, da indutância utilizada para a conformação do pulso e do fator de amortecimento determinado pela impedância da lâmpada. A Figura 5.9 mostra as formas de pulsos obtidos com diferentes combinações para os componentes (L e C) disponíveis. As larguras dos pulsos de bombeio assim obtidos, medidas como a largura plena a meia altura (FWHM), estão sintetizadas na Tabela 5.5.

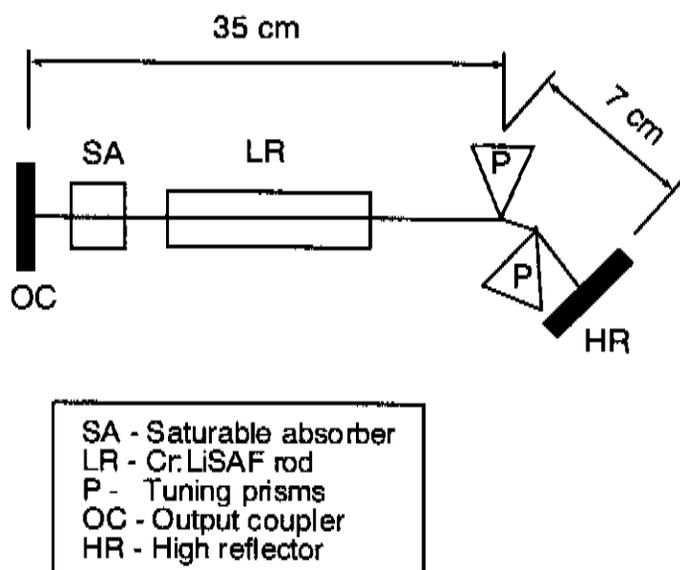


Figura 5.8. Esquema da cavidade do laser de Cr:LiSAF que foi utilizado na verificação experimental do chaveamento passivo em cristais de Cr:Y₂SiO₅. A taxa de repetição utilizada era de 1Hz.

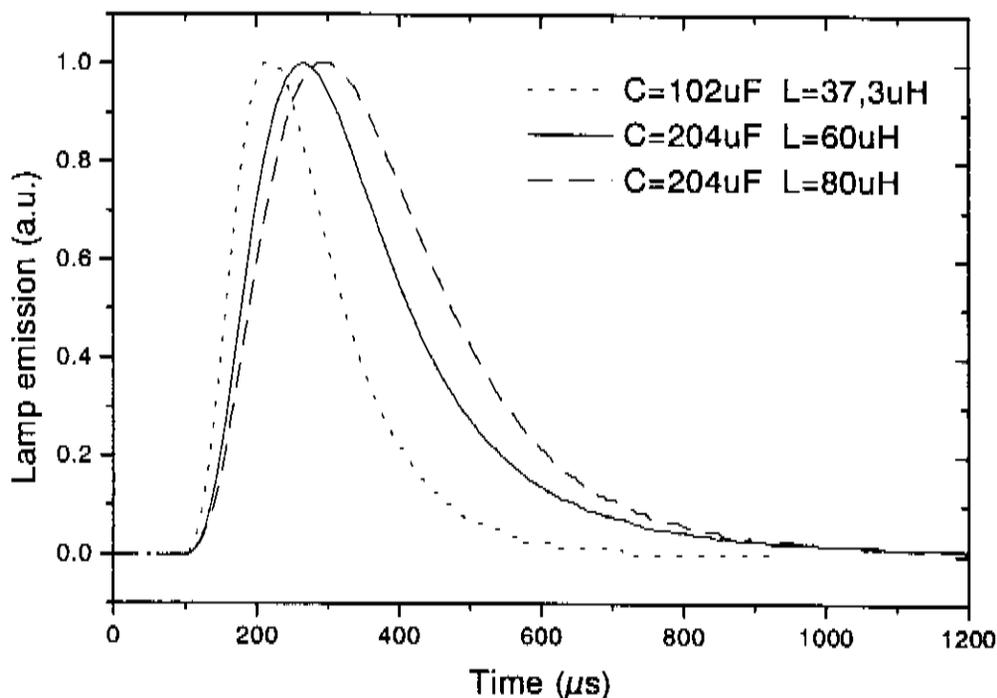


Figura 5.9. Formas do pulso de bombeio obtidas com diferentes combinações de L e C na fonte de alimentação do laser. A tensão de disparo foi mantida em torno de 1000 volts. O tempo de decaimento do Cr:LiSAF é de $67 \mu\text{s}$.

Tabela 5.5. Larguras do pulso de bombeio obtidas com diferentes combinações de L e C na fonte de alimentação do laser

C (μF)	L (μH)	Largura do pulso de Bombeio (FWHM)
102	37.3	$167 \mu\text{s}$
204	60	$233 \mu\text{s}$
204	80	$285 \mu\text{s}$

Tendo em vista o tempo de decaimento do Cr:LiSAF que é de $67 \mu\text{s}$, foi dado prosseguimento aos experimentos com o capacitor de $102 \mu\text{F}$ e a indutância de $37,3 \mu\text{H}$.

Na ausência do par de prismas de sintonia foi observada oscilação livre do laser com largura espectral de 15 nm (FWHM) centrada em 838 nm enquanto que a inserção do absorvedor saturável resultou num deslocamento do pico de emissão para 880 nm com aproximadamente a mesma largura espectral. Os pulsos de Q-switch então obtidos nesta configuração tinham duração temporal de 35 ns (FWHM) e energia de saída de 4.3 mJ para uma entrada de 80 J na lâmpada. O ressonador com 42 cm de comprimento foi formado por um espelho refletor total plano e um acoplador de saída também plano com refletividade de 82% . Na presença dos dois prismas, tendo o ressonador neste caso 56 cm de comprimento, foram obtidos pulsos de Q-switch sintonizáveis entre 807 e 927 nm sem mudança do absorvedor. Operação em regime de pulso único durante o flash foi assegurado ajustando-se o nível do bombeio à dependência espectral da densidade óptica do absorvedor. Devido ao efeito combinado da curva de ganho do meio ativo com a dependência espectral das perdas introduzidas pelo absorvedor, a duração dos pulsos de Q-switch bem como o nível e limiar de bombeio não se mantiveram constantes através da faixa de sintonia. Como mostrado na tabela 5.6, a duração do pulso de saída variou de 37 ns em 807 nm até 80 ns em 927 nm . A energia extraída com acoplador de saída de 82% de refletividade situou-se de 0.25 mJ no extremo inferior da faixa de sintonia até 4.2 mJ no extremo de comprimentos de onda longos. Nestas medidas não houve preocupação no sentido de se otimizar o ressonador e parâmetros de Q-switch em qualquer comprimento de onda.

Na Figura 5.10 é mostrado o oscilograma de um pulso de Q-switch obtido com o Cr:YSO. A energia de bombeio foi fixada levemente acima do limiar para possibilitar a obtenção de um único pulso de Q-switch por disparo do *flash*. Na Figura 5.11 é mostrada a sobreposição do pulso de Q-switch ao pulso de bombeio para ilustrar o posicionamento

relativo entre os dois pulsos no tempo.

Tabela 5.6. Parâmetros dos pulsos de Q-switch obtidos ao longo da curva de sintonia do laser de Cr:LiSAF utilizando um cristal de Cr⁴⁺:YSO como absorvedor saturável. A amostra foi a mesma ao longo de toda a faixa de sintonia.

λ (nm)	Energia /pulso (mJ)	Duração do pulso (ns)	Limiar (J)
927	4.17	82	92
917	3.60	68	84
893	2.03	66	66
874	1.14	67	64
856	0.77	55	69
833	0.40	52	73
811	0.41	44	84
807	0.25	37	90

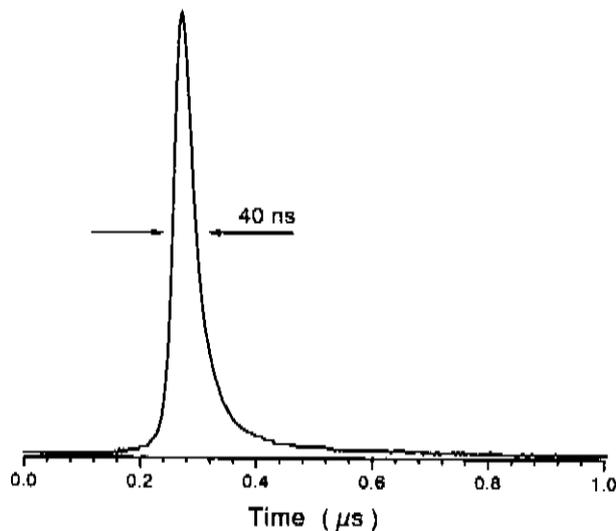


Figura 5.10. Pulso único de Q-switch obtido com a amostra de Cr⁴⁺:YSO como absorvedor saturável. A energia do pulso foi de 4 mJ.

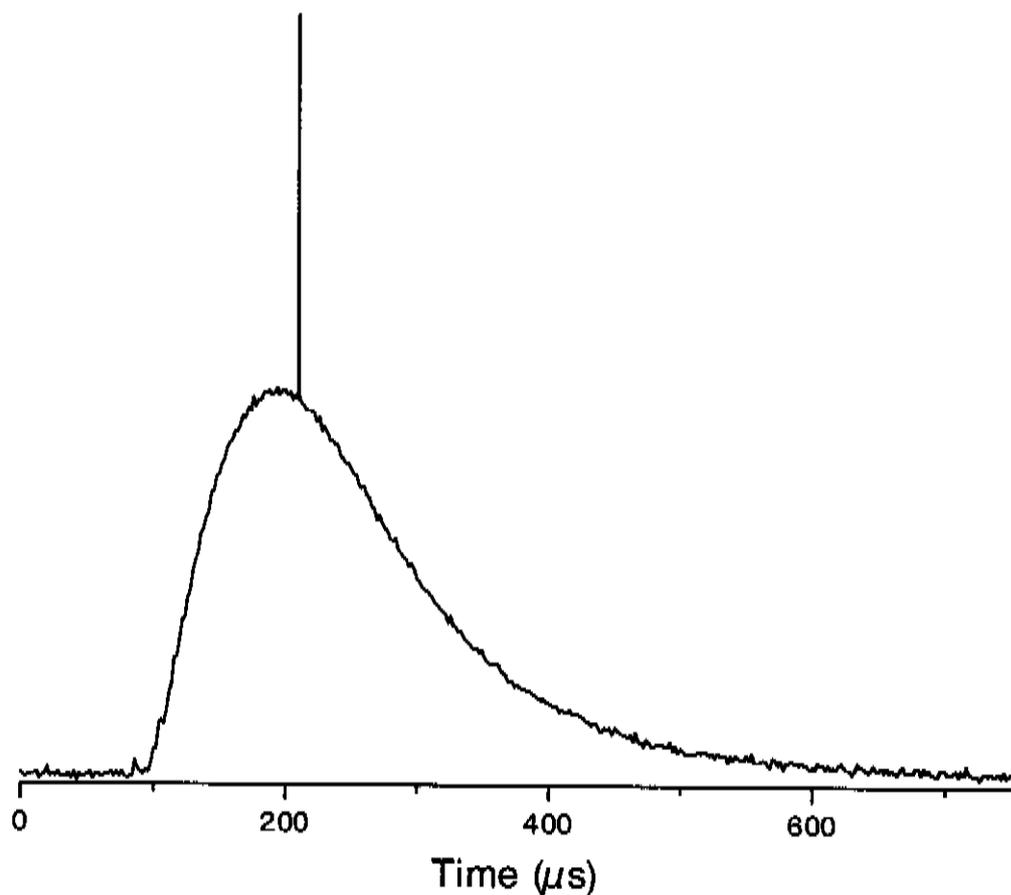


Figura 5.11. Sinal obtido no fotodetector mostrando a superposição do pulso de bombeio da lâmpada com o pulso laser de Q-switch. A figura ilustra o posicionamento temporal relativo entre os eventos.

CAPÍTULO 6

ABSORÇÃO SATURADA EM VIDROS DOPADOS COM SEMICONDUTORES

Vidros dopados com semicondutores (VDS) consistem essencialmente de uma matriz vítrea, freqüentemente do tipo boro-silicato, na qual encontram-se imersos microcristais semicondutores (normalmente Cd(S,Se)). Disponíveis comercialmente como filtros ópticos de corte abrupto, são manufacturados por companhias tais como Schott Glaswerke, Corning Glass e Hoya. Possuem aplicabilidade em ampla faixa espectral que cobre de 370 nm a 850 nm. O comprimento de onda de corte do filtro é definido pela estequiometria dos microcristais semicondutores e da história térmica a que são submetidos durante tratamento logo após a etapa de fusão. É durante este tratamento térmico que ocorre o crescimento dos microcristais, cujo tamanho médio final fica geralmente na faixa de 1 nm a 10 nm. É possível, durante a preparação dos vidros, controlar e limitar o diâmetro médio dos microcristais, resultando então em materiais nos quais efeitos intensos de confinamento quântico se fazem presentes. Muitas propriedades físicas têm sido examinadas como uma função do tamanho dos microcristalitos. Na presença de confinamento quântico, elétrons e buracos gerados por foto excitação podem ser considerados como *bound pairs* com níveis de energia discretos. Discussões sobre composições, estrutura e métodos de fabricação dos vidros dopados com semicondutores têm sido objeto de investigação em vários trabalhos [70-76]. Grande esforço teórico tem

tido também canalizado no sentido de melhor compreender o comportamento destes *quantum dots* [77-80].

Vidros dopados com nanocristais semicondutores têm se apresentado como interessante objeto de pesquisa básica e aplicada devido a ocorrência, nestes materiais, de forte não linearidade óptica em intensidades de radiação moderadas. Jain & Lind [81] através de um experimento de mistura de quatro ondas, demonstraram para a susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ valores da ordem de 10^{-8} esu. Estes materiais combinam efeitos não lineares de grande magnitude com tempos de resposta rápida, o que os tornam muito atrativos e com grandes potenciais para a implementação de dispositivos ópticos não lineares. Entretanto, nos muitos experimentos realizados por pesquisadores diversos, foram observadas grandes variações nos resultados experimentalmente obtidos. Valores para $\chi^{(3)}$ na faixa de 10^{-7} até 10^{-12} esu, obtidos sob condições experimentais diversas, têm sido publicados. Valores dissonantes têm sido também obtidos para a resposta temporal da não linearidade em VDS. Tempos de resposta na faixa de nanosegundos a picosegundos têm sido obtidos em trabalhos diversos [81-85]. A origem destas contradições têm sido atribuída à ocorrência, nestes materiais, de um efeito de escurecimento induzido pela radiação. Roussignol et al [86] em suas experiências pioneiras indicaram que *trap levels* teriam participação e fortes influências nos processos de recombinação de portadores em VDS. Estes *traps* estariam associados a defeitos de superfície nos microcristalitos. A redução dos tempos de recombinação de nanosegundos para a faixa de picosegundos seria promovida pelo desaparecimento destes *traps* após o material ter sido submetido à radiação intensa. Aqueles autores utilizaram - se de um experimento de mistura de quatro ondas para estudar o tempo de decaimento da não linearidade em filtros Corning 3-68 e Schott OG 530, os quais possuem a borda de absorção convenientemente localizadas nas proximidades do segundo harmônico do laser de Nd:YAG (532 nm), comprimento de onda utilizado no experimento. Além de terem

demonstrado que o efeito de escurecimento foto-induzido promove uma redução permanente tanto em $\chi^{(3)}$ como no tempo de resposta, Roussignol e seus colegas mostraram também que, em OG 570, o escurecimento é acompanhado do desaparecimento da banda de luminescência que, em vidros OG 570 não escurecidos, se observa na região de 650 a 850 nm, luminescência esta que provém de níveis intermediários ao gap de energia.

Os resultados demonstrados por Roussignol e colaboradores [86] motivaram inúmeras outras investigações [87-93] objetivando melhor compreender o efeito de escurecimento induzido por luz, uma vez que este efeito afeta fortemente a performance dos vidros dopados com semicondutores como materiais ópticos não lineares. Vários modelos têm então sido sugeridos para explicar o fenômeno de escurecimento, embora a pouca disponibilidade de dados experimentais faz com que muitas questões permaneçam abertas e dêem margem a interpretações as quais nem sempre concordam entre si. Por exemplo, Roussignol et al [86] descartam a participação de mecanismos com origem térmica, enquanto que Willians et al [94] sugerem que o efeito é promovido por *annealing* térmico dos cristalitos. Experimentos conduzidos por Mitsunaga et al [87] mostraram para o tempo de recombinação de portadores em VDS, comportamento similar aos obtidos por Roussignol et al [86]: com o aumento do tempo de exposição à radiação, o decaimento reduz de alguns nanosegundos para poucos picosegundos.

Resultados concordantes foram obtidos também por Kull e seus colaboradores [91]. Malhotra et al [92], em trabalho posterior, estudaram a dependência do escurecimento foto-induzido com a largura de pulso e intensidade da radiação incidente em uma série de vidros com respectivas bordas de absorção ocupando posições espectrais entre 475 e 570 nm. Baseando-se em observações feitas em trabalhos diversos, estes autores apontam que deve ser excluída a possibilidade de que o vidro hospedeiro seja o único responsável pelo escurecimento, uma vez que este efeito vem acompanhado de fortes alterações em propriedades relacionadas ao semicondutor, tais como luminescência e tempo de relaxação.

Apontam também que o fato de não se observar efeitos similares em semicondutor tipo *bulk* indica que o foto - escurecimento deve estar conectado ou a estrutura particular dos cristalitos ou então à interface entre os cristalitos e o vidro hospedeiro. Baseados em suas observações experimentais, Malhotra et al [92] descartam a possibilidade de que qualquer efeito de *annealing* térmico nos cristalitos tenha participação no comportamento observado em VDS quando submetidos à radiação. Eles sugerem um modelo alternativo no qual elétrons são transferidos do semicondutor para estados no hospedeiro vítreo.

Os diversos estudos que são relatados acima indicam que serão ainda necessárias investigações adicionais para que se possa identificar de maneira conclusiva os processos responsáveis pelo efeito de escurecimento induzido por radiação em vidros dopados com semicondutores. Entretanto, a potencialidade destes materiais para aplicações tais como na construção de dispositivos ópticos não lineares operando em alta velocidade tem dirigido os pesquisadores para o desenvolvimento de novas composições nas quais o efeito de escurecimento seja minimizado. Yanagawa e colaboradores [95, 96] observaram por exemplo que a presença de metais alcalinos no vidro hospedeiro têm influência no efeito de escurecimento induzido por radiação laser. Eles apontam que amostras ricas em potássio tem o tempo de relaxação fortemente reduzido após exposição à radiação enquanto que em amostras pobres em potássio e ricas em sódio o efeito tem intensidade muito pequena.

A saturação da absorção em vidros dopados com semicondutores foi primeiramente observada em 1964 por Bret & Gires [16, 17] os quais fizeram uso dos filtros Schott RG-8 e RG-10 e um laser de rubi cujo comprimento de onda é de 694,3 nm. Eles mostraram que estes materiais poderiam ser utilizados na obtenção de Q-switch passivo em lasers de rubi. Devido a redução no interesse pelo laser de rubi e também devido a inexistência de filtros com comprimento de onda de corte em torno de 1.06 μm , onde opera o laser de neodímio, observou-se durante toda a década de 70 muito pouco interesse pela pesquisa utilizando esta classe de materiais. Sómente na década de 80, devido ao crescente interesse por

materiais ópticos não lineares e também gatilhado pelo trabalho de Jain & Lind [81], a pesquisa utilizando VDS ganhou impulso. Entretanto, devido a disponibilidade mais difundida de fonte de luz em 532 nm, segundo harmônico do laser de Nd:YAG, a quase totalidade das investigações experimentais utilizaram filtros nos quais a borda de absorção estivesse nesta proximidade espectral. Em particular, estudos de absorção saturada utilizando o segundo harmônico do neodímio foram realizados [82, 88, 91, 93, 97] em filtros Schott OG 530, OG 550, OG 570 e filtros Corning C3-67 e C3-68. Hall & Borrelli [70] utilizaram dye laser na região entre 580 e 680 nm para suas investigações em filtros Corning CS2-61 e CS2-64, e concluíram que vidros que apresentam confinamento quântico tridimensional intenso, ou seja vidros com tamanhos médios dos cristalitos menores, são mais difíceis de obter a saturação da absorção. No infravermelho próximo, podemos mencionar o trabalho de Sarukura e colaboradores [98], os quais fizeram uso de um filtro Hoya IR76 para obtenção de *mode-lock* passivo em um laser de Ti-safira operando em torno de 797 nm, bombeado por um laser contínuo de argônio. Estes autores mostram que *mode-locking* ocorre em um determinado regime de operação do laser. Não levaram em consideração o efeito de escurecimento foto-induzido e suas possíveis influências na operação do laser. Nem tampouco Bret & Gires [16, 17] consideraram, em suas investigações pioneiras, qualquer influência do efeito de escurecimento na operação do laser de rubi, uma vez que em 1964 não tinham conhecimento do fenômeno.

No presente trabalho, é demonstrada a saturação da absorção em vidros dopados com semicondutores na região espectral de 800 a 900 nm. Pela primeira vez esta classe de materiais é utilizada com sucesso no chaveamento passivo de cavidades ópticas sintonizáveis, extendendo a aplicabilidade de vidros dopados com semicondutores para o infravermelho próximo, onde existe maior demanda deste tipo de dispositivos devido a recentemente desenvolvida família de lasers vibrônicos sintonizáveis. Também pela primeira vez são apresentados resultados experimentais quantificando a influência do

escurecimento foto-induzido na estabilidade de operação de um laser pulsado tendo VDS como chave passiva.

6.1 Saturação da absorção e escurecimento foto induzido

Para o presente trabalho, dois filtros manufaturados pela Schott Glass foram selecionados: RG 830 e RG 850. A nomenclatura do fabricante indica o comprimento de onda para o qual a transmissão interna do filtro (com 3 mm de espessura para os casos acima) vale 50%. Assim, para o RG 830 e RG 850, os comprimentos de onda para os quais as transmissões internas caem a 50 % são respectivamente 830 e 850 nm, com uma incerteza no processo de fabricação de ± 9 nm. Estes comprimentos de onda ocupam uma região espectral coincidente com a região de máximo ganho do laser de Cr:LiSAF o qual foi utilizado no experimento. Mostraremos mais adiante que o filtro pode ser utilizado como Q-Switch passivo numa faixa espectral em torno do comprimento de onda para o qual o filtro é definido, ou seja ao longo da faixa em que a transmissão muda de 0% a 100%. Este fato dirige a escolha de qual filtro deve ser utilizado para a obtenção de Q-Switch em um determinado comprimento de onda de interesse. A Figura 6.1 mostra as curvas de transmissão fornecida pelo fabricante [72] para filtros RG830 e RG850 com 3mm de espessura, superimpostas à curva de ganho do laser de Cr:LiSAF. Dos filtros fabricados pela Schott, apenas estes dois possuem a borda de absorção no interior da curva de ganho do laser de Cr:LiSAF. Entretanto, o processo de fabricação de VDS é uma tecnologia bem sedimentada e facilmente podem ser obtidos filtros em diferentes posições espectrais para uma otimização operacional em quaisquer comprimentos de onda específicos. Outros filtros com o corte em comprimentos de onda mais curto existem e podem ser utilizados como chaves passivas em outros lasers, tais como o Cr:LiCAF, Alexandrita, Cr:GSGG e outros. Ainda, todo o trabalho mostrado a seguir foi realizado com filtros de 3 mm de

espessura. Flexibilidade adicional pode ser conseguida empregando-se filtros com espessuras diferentes.

Para a medida da dependência da absorção do filtro com a intensidade da radiação incidente, foi utilizado um laser sintonizável de Cr:LiSAF com Q-Switch eletro-óptico convencional empregando célula de Pockels. Detalhes do *lay out* experimental foram descritos no capítulo 4. A Figura 6.2 mostra a dependência da absorção com a intensidade da radiação incidente para o filtro RG830. O filtro foi previamente preparado para a medida, tendo sido antes exposto a 3000 pulsos provenientes do laser de Cr:LiSAF, cuja cavidade foi sintonizada em 824 nm. Os 3000 pulsos usados para este escurecimento prévio do absorvedor tinham potências de pico da ordem de 1000 MW/cm^2 (pulsos com duração de 25 ns e com densidade de energia de 24.4 J/cm^2). Este procedimento é necessário neste tipo de medida em VDS para se evitar que, devido ao escurecimento, ocorra mudanças significativas nas propriedades do material durante a execução das medidas, particularmente nos níveis mais elevados de excitação. Observa-se nestes materiais que após uma exposição suficientemente longa à radiação, o processo de escurecimento tende a estabilizar, entrando em um regime no qual as alterações são muito pequenas. Assim, pode-se garantir que durante as medidas mostradas na Figura 6.2, as propriedades do absorvedor não sofreu alterações significativas. Na Figura 6.3 é mostrado um conjunto de medidas nas quais não houve escurecimento prévio do filtro absorvedor. Observa-se uma mudança acentuada da tendência da curva experimental quando a intensidade da radiação incidente atinge níveis em torno de 1 J/cm^2 . Uma vez que para reduzir a flutuação das medidas é necessário, na obtenção de cada ponto experimental, fazer uma média sobre muitos disparos do laser, é difícil evitar a ocorrência do escurecimento e a conseqüente mudança das propriedades do absorvedor durante o processo de medida em um filtro que não tenha sido previamente preparado.

A dependência da absorção com a intensidade da radiação incidente, como mostrado na Figura 6.2, têm sido estudada por outros autores utilizando radiação visível [70, 82, 88, 91, 93, 97] e empregando diferentes filtros. O mecanismo que têm sido considerado como responsável pela saturação da absorção em VDS é o *band filling* nos cristalitos semicondutores presentes no vidro hospedeiro.

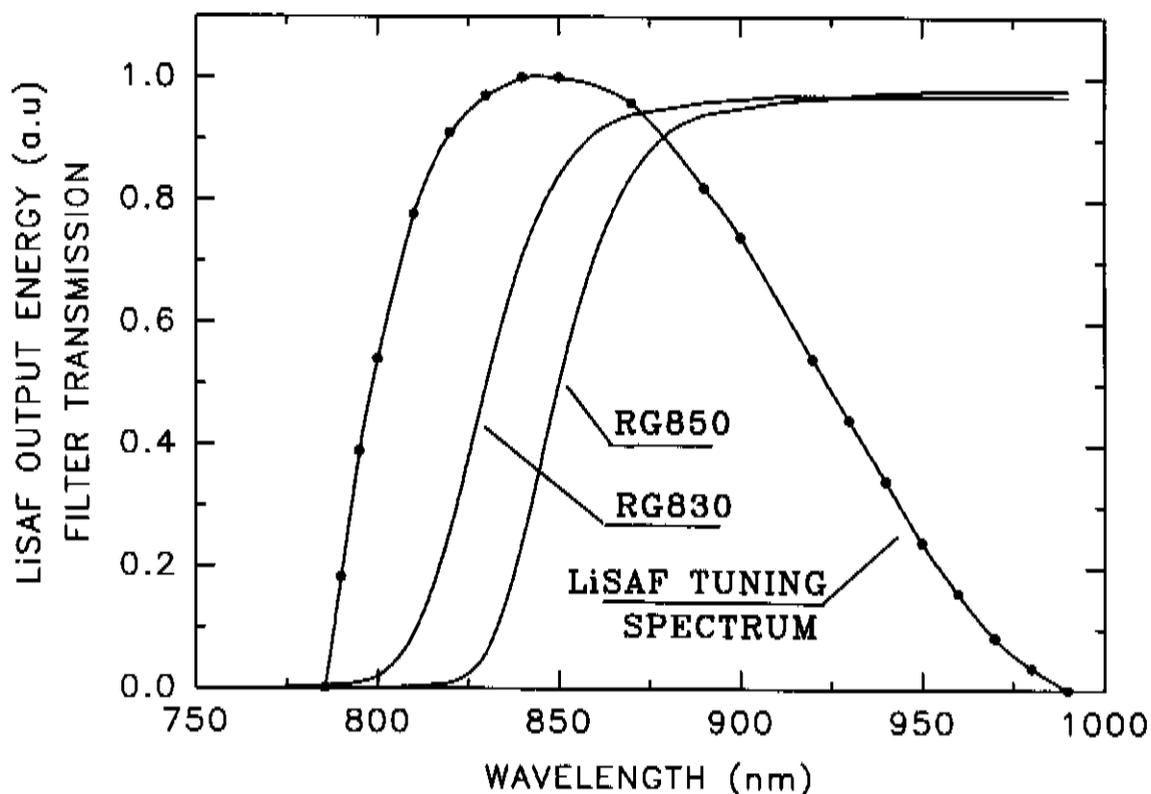


Fig. 6.1. Transmissão dos filtros RG-830 e RG-850 [72] com 3mm de espessura e curva de ganho do laser sintonizável de Cr:LiSAF [99].

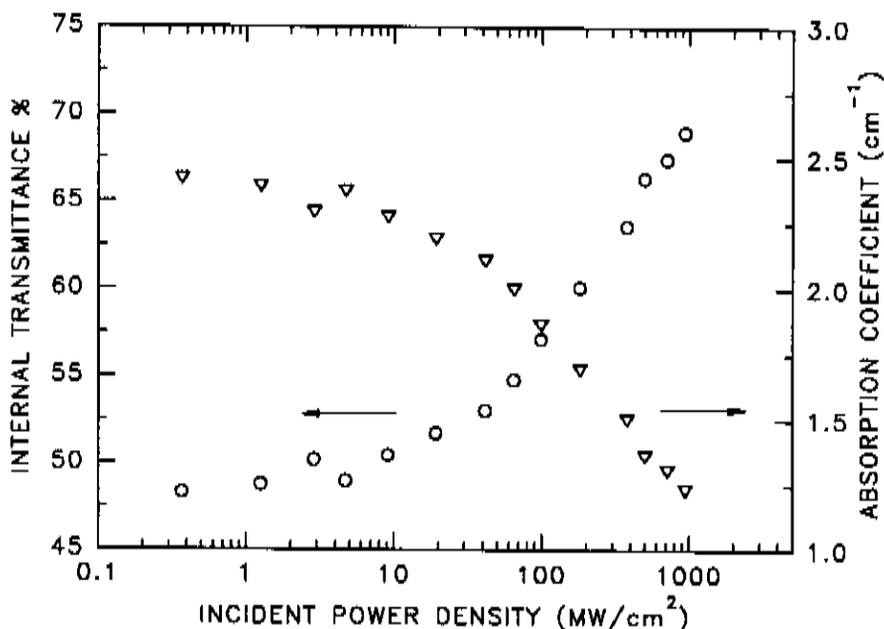


Figura 6.2 Transmissão (O) e coeficiente de absorção (∇) em 824 nm para o filtro RG-830 após a amostra ter sido escurecida por 3000 pulsos de 1000 MW/cm² (pulsos com duração de 25 ns e energia de 24.4 J/cm²)

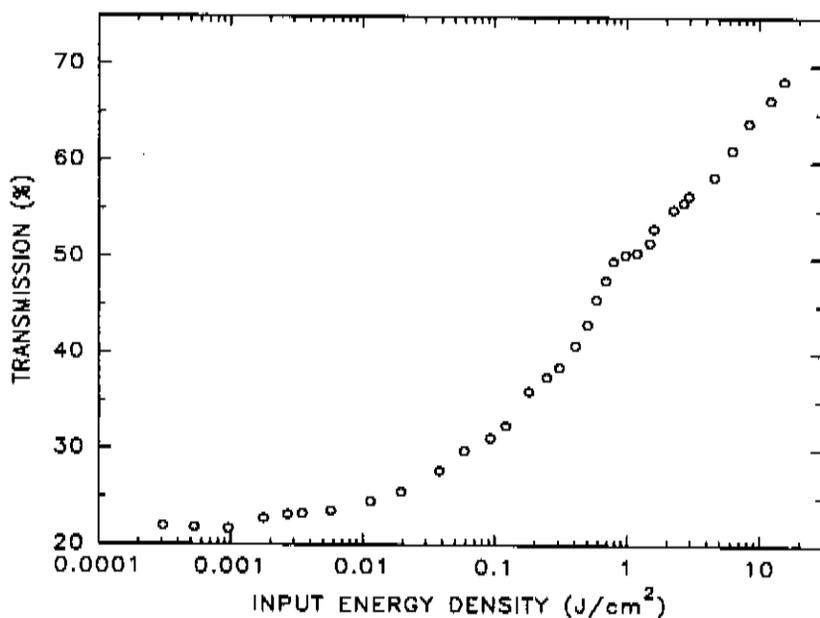


Figura 6.3. Medida em 835 nm da absorção saturada para um filtro RG 850 não previamente escurecido. Em torno de 1 J/cm² nota-se forte descontinuidade na tendência da curva, promovida pela ocorrência de escurecimento durante o processo de medida. O pulso de excitação tinha 50 ns.

Para a aplicação focalizada neste trabalho, é muito importante levar em consideração o efeito de escurecimento induzido por radiação laser em VDS. A Figura 6.4 mostra o decréscimo da transmissão saturada em RG 830 devido ao foto-escurecimento, medido para três intensidades de radiação incidente: 24.5 J/cm^2 , 14 J/cm^2 e 5 J/cm^2 . Para cada intensidade, a transmissão é saturada em diferentes valores iniciais, quando ainda não ocorreu escurecimento. Os pulsos de maior intensidade saturam mais completamente o filtro, enquanto que os pulsos de menor intensidade atingem um grau de saturação inferior. Também se observa que após uma exposição longa à radiação laser, ou seja para mais que 1500 pulsos, a radiação de maior intensidade promove um maior grau de escurecimento do que a radiação de menor intensidade. Após um número grande de pulsos, a transmissão saturada é portanto menor para os pulsos de maior intensidade devido ao maior grau de escurecimento. Deve-se observar que para a menor intensidade de excitação que foi utilizada no experimento (200 MW/cm^2), a diferença entre as transmissões saturadas inicial e final é de apenas 4%.

Na Figura 6.5 é mostrado o efeito de encurtamento de um pulso óptico que se propaga através de um absorvedor saturável. Foi utilizado para esta demonstração o filtro RG 830. Medido como largura plena a meia altura do pulso (FWHM), o encurtamento observado em uma passagem única através do absorvedor foi de 6%. Encurtamentos mais significativos podem ser antecipados para os casos em que o pulso propagante tenha duração mais curta, na faixa de nanosegundos (duração do pulso próxima ao tempo de relaxação do absorvedor utilizado). O encurtamento do pulso depende da intensidade do mesmo, como mostra a Figura 6.6. Nesta figura, Δt representa a largura do pulso antes do absorvedor saturável e Δt_0 representa a largura do pulso após uma passagem pelo absorvedor. Eficiência máxima de encurtamento ocorre para o regime de trabalho no qual a densidade de energia ou de potência da radiação propagante está na região não linear da curva de absorção do absorvedor saturável.

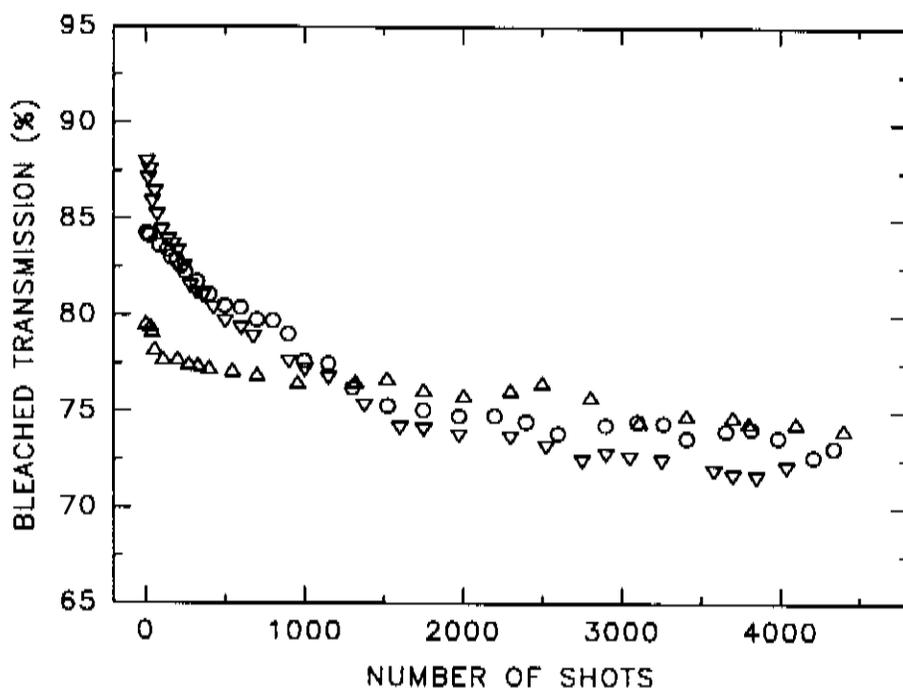


Figura 6.4 Redução na transmissão do absorvedor (RG830) quando irradiado em 824 nm com pulsos de 24.5 J/cm^2 (∇), 14 J/cm^2 (O) e 5 J/cm^2 (Δ). A duração do pulso de excitação era de 25 ns (fwhm).

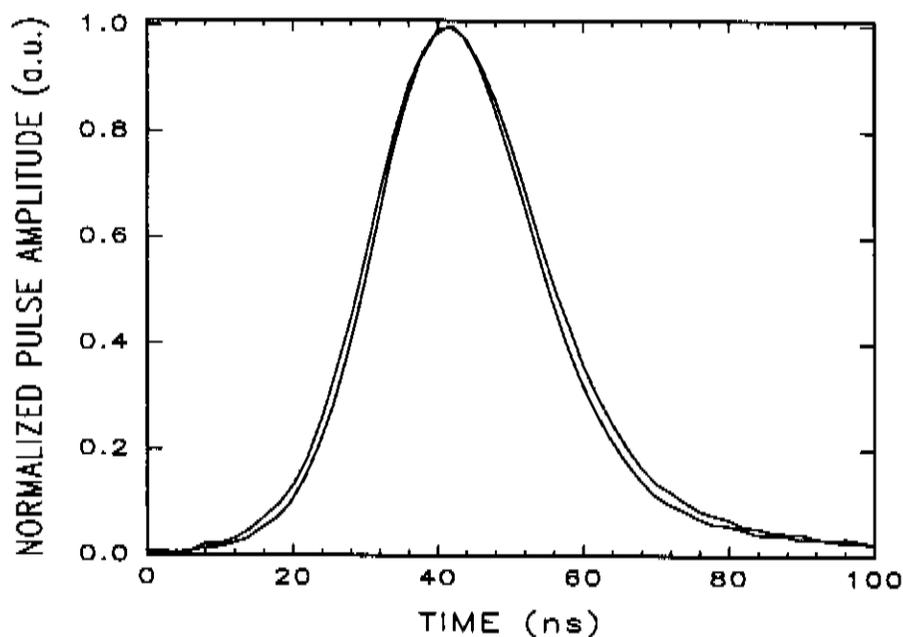


Figura 6.5. Encurtamento de pulso obtido após passagem única da radiação ($\lambda=824 \text{ nm}$) através do filtro RG830. O pulso externo tem 27,4 ns e o interno 25,8 ns (FWHM). O encurtamento foi portanto de 6%.

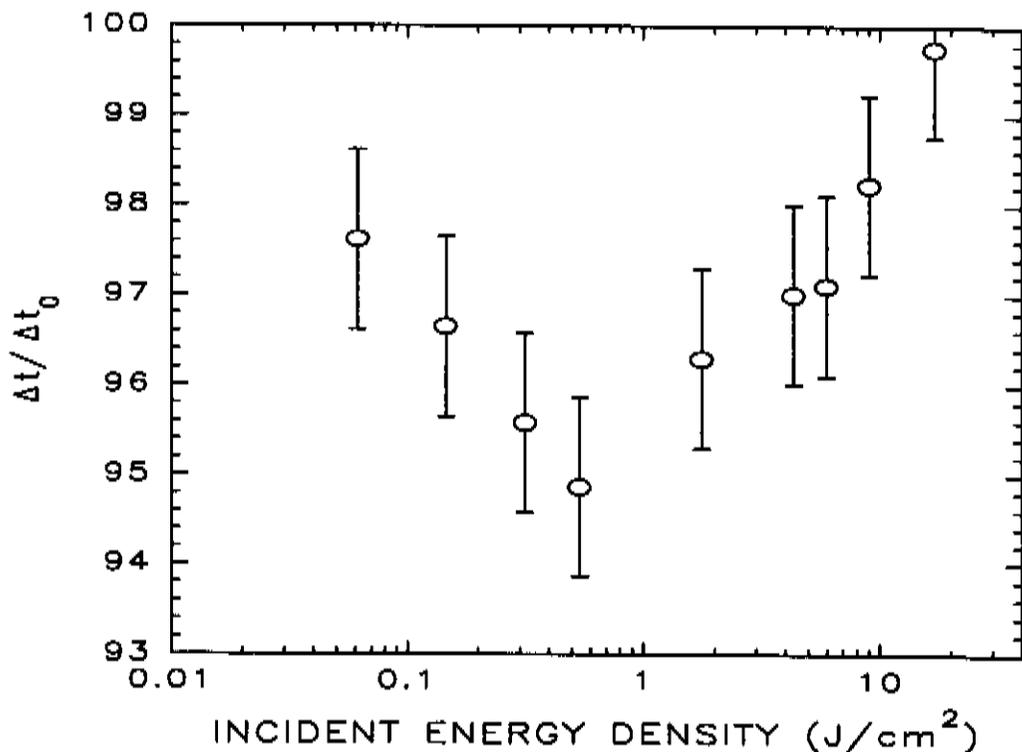


Figura 6.6. Dependência com a densidade de radiação da taxa de encurtamento do pulso do laser ($\lambda=824$ nm) propagando-se em um filtro RG 830.

6.2. Q-Switching

Ambos os filtros RG830 e RG850 foram submetidos a testes intracavidade para avaliação da performance dos mesmos como *Q-Switch* passivo. Foi utilizado o mesmo laser de Cr:LiSAF descrito no capítulo 5, com bastão de 4" de comprimento e 1/4" de diâmetro. Dois prismas introduzidos na cavidade ressonante (veja Figura 5.8) permitiam selecionar o comprimento de onda de operação do laser, ao mesmo tempo em que impediam a livre oscilação da cavidade na região espectral onde os filtros não apresentam absorção. Os filtros, bem como as faces do bastão de Cr:LiSAF, não receberam camada antirefletora.

Em um primeiro experimento o ressonador utilizado, com comprimento de 47 cm, foi constituído por um espelho refletor total com curvatura côncava de 1 m e para o acoplamento de saída havia disponibilidade de 3 espelhos planos com refletividades de 42%, 60 % e 82 %. Ao longo da faixa espectral de interesse, as curvas de transmissão destes espelhos mantinham-se dentro de $\pm 3\%$ do valor nominal. Com esta configuração de cavidade, foram obtidos os resultados mostrados nas Figuras 6.7a e 6.7b, as quais mostram o comportamento do laser de Cr:LiSAF cujo chaveamento passivo do fator de qualidade Q da cavidade ressonante é produzido por filtros Schott RG830 e RG850, ambos com 3 mm de espessura. Estes filtros foram inseridos na cavidade a ~ 45 graus. Incidência normal não foi empregada para se evitar o estabelecimento de subcavidade, uma vez que os filtros não possuíam camada antirefletora. Também não foi utilizada incidência no ângulo de Brewster para evitar o aumento excessivo da densidade óptica devido ao caminho óptico adicional que se obtêm ao girar o filtro. A Figura 6.7a mostra a dependência da energia extraída por pulso com o comprimento de onda de operação do laser, quando o bombeio é ajustado levemente acima do limiar para operação estável e para garantir operação de Q-switch em regime de pulso único. A extração de energia da cavidade é maximizada para acopladores de saída entre 42 % e 60 %. Para espelho de saída com refletividade de 82 %, a energia acoplada para a saída é bastante inferior àquela obtida com os dois outros espelhos. Por isso, não houve interesse em fazer as medidas com o espelho de 82 % de maneira completa. Para cada um dos filtros utilizados a faixa de sintonia obtida foi de 20 nm. A máxima energia por pulso que se obteve foi de 10,5 mJ empregando-se o filtro RG850, estando o laser sintonizado em 850 nm que está próximo ao máximo da curva de ganho do Cr:LiSAF, como pode ser visto na Figura 6.1. A dependência espectral do ganho do laser, combinada com a dependência espectral das perdas introduzidas pelo absorvedor saturável faz com que a energia por pulso e também a duração do pulso variem com o comprimento de onda selecionado. A grande diferença de valores obtidos para os diferentes filtros nas proximidades de 850 nm se deve ao fato de que, nesta região, o RG850 apresenta um *hold-*

off elevado, enquanto que esta é a região de mínimo *hold-off* para o RG830. Em outros termos, nas proximidades de 850 nm, o RG850 impõe ao laser um limiar elevado, o que exige um bombeio mais intenso, e como resultado temos uma inversão de população maior no momento em que o pulso de Q-switch é formado. O RG 830 por sua vez impõe um limiar baixo, reduzindo as necessidades de bombeio. Deslocando-se a sintonia do laser a partir de 850 nm para comprimentos de onda mais curtos, dentro da região de trabalho do RG830, ao mesmo tempo que o ganho diminui, o *hold-off* do absorvedor aumenta de maneira que em 822 nm, próximo ao máximo *hold-off* do filtro RG830, foi obtida a menor duração temporal para o pulso de Q-switch, sendo ela igual a 19 ns.

Nas medidas mostradas na Figura 6.7.a e 6.7.b, de maneira a garantir operação em regime de pulso único, a energia elétrica fornecida à lâmpada flash variou entre 50 J no comprimento de onda de operação mais longo para cada filtro, até 95 J para o comprimento de onda mais curto, onde a absorção do filtro é maior.

Para cada um dos filtros utilizados, a faixa de sintonia obtida foi de 20 nm. Foi observado que para incidência próxima a normal, esta faixa de sintonia apresenta-se centrada em torno do comprimento de onda para o qual o filtro é definido, isto é 830 nm para o RG830 e 850 nm para o RG850. O deslocamento angular do filtro com respeito ao eixo da cavidade permite, dentro de certos limites, ajustar a transmissão inicial do absorvedor determinando o bombeio necessário para superar o limiar e obter o Q-switch, influenciando conseqüentemente, em certa extensão na energia e duração do pulso. Isto porque para estes materiais (nos quais o índice de refração é de 1.55) quando se vai da incidência normal até o ângulo de Brewster, o caminho óptico percorrido pelo feixe varia da ordem de 20 %, implicando em comensurado aumento na densidade óptica do filtro.

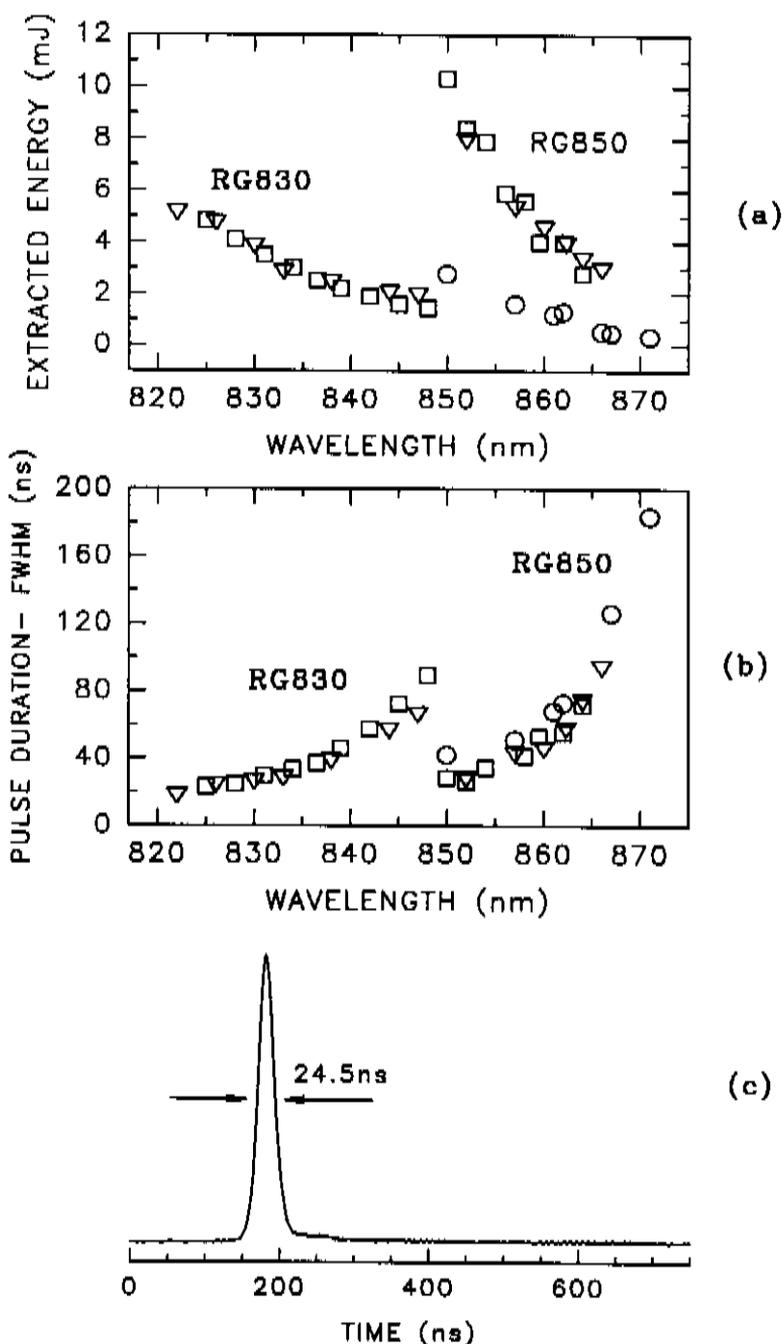


Figura 6.7 Performance do *Q-switch* passivo baseado em VDS com o laser operando em regime de pulso único: (a) energia de saída e (b) duração temporal do pulso, medido em um ressonador empregando um espelho refletor total de 1 m de raio de curvatura e um acoplador de saída com refletividade igual a 82% (O), 60% (∇) e 42% (□). (c) Pulso de *Q-switch* contendo 95 mJ de energia, obtido com refletor total plano e acoplador de saída com 60% de refletividade.

No presente trabalho nos limitamos a utilizar filtros com espessura de 3 mm. A disponibilidade de filtros com diferentes espessuras certamente proporcionaria maior flexibilidade na obtenção de parâmetros específicos de operação do laser, bem como reduziria a grande dependência espectral da energia e duração do pulso de saída.

A utilização na cavidade ressonante de um espelho de alta refletividade com 1m de curvatura resultou num modo de oscilação com ~2 mm de diâmetro, medido perto do acoplador de saída. Uma vez que o bastão também estava bastante próximo ao espelho de saída, podemos considerar como sendo este o diâmetro aproximado do feixe no bastão, implicando em um aproveitamento incompleto do volume bombeado do meio ativo. A área do meio ativo que é aproveitada por um feixe de 2 mm é igual a 3,14 mm², aproximadamente um décimo da área do bastão utilizado de Cr:LiSAF que era igual a 31,7 mm². Uma vez que com o espelho de 1 metro de raio a máxima energia obtida foi de ~10.5 mJ, seria de se esperar que com o aproveitamento completo do volume do meio ativo fosse possível obter energias da ordem de 100 mJ por pulso. O espelho curvo foi então substituído por um espelho refletor total plano com o objetivo de promover um melhor casamento entre o diâmetro do feixe dentro da cavidade ressonante e o diâmetro do bastão de Cr:LiSAF. Fazendo uso do espelho de 60% de refletividade como acoplador de saída e do filtro RG850 como absorvedor saturável, tivemos então como resultado pulsos com energia de 95 mJ e duração de 24.5 ns quando a cavidade foi sintonizada em 847 nm. A Figura 6.7.c mostra um destes pulsos o qual foi capturado com o osciloscópio digital. Quando o absorvedor saturável foi removido desta cavidade de maneira a permitir oscilação livre do laser, sob mesmas condições de bombeio, a energia total obtida no trem de pulsos foi de 600 mJ. Outros espelhos com curvatura de 3, 5 e 20 metros foram testados e resultaram em energias intermediárias entre 10,5 e 95 mJ e modos com diâmetros entre 2 mm e 6.3 mm.

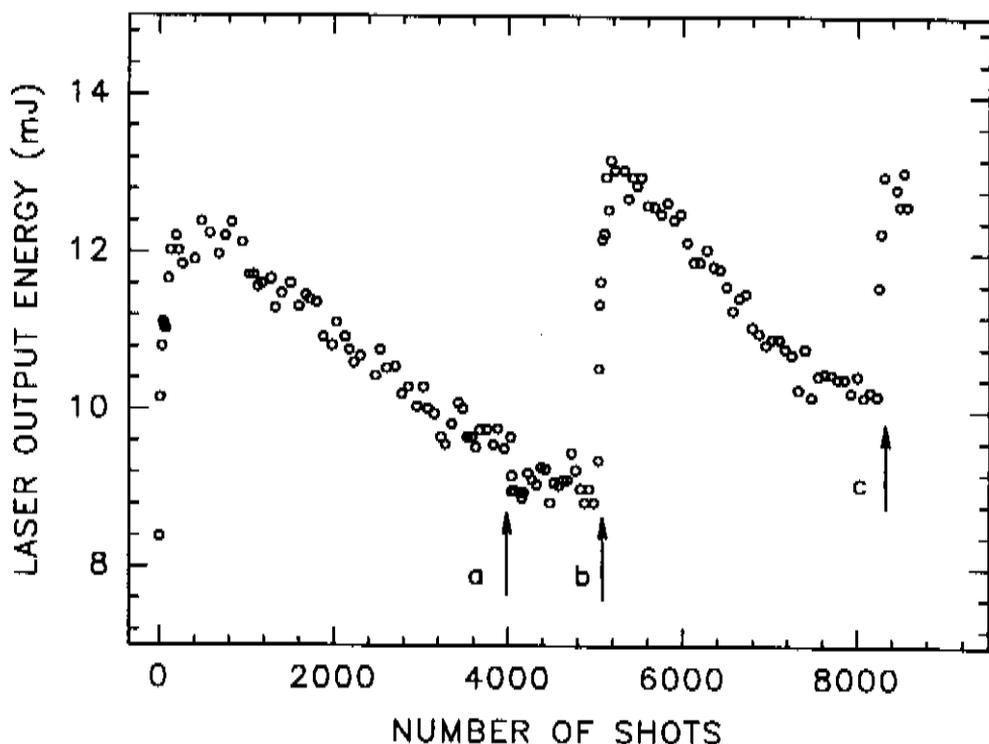


Figura 6.8. Efeito do escurecimento foto-induzido na energia de saída do laser de Cr:LiSAF. Após 4000 pulsos (seta *a*) o laser foi desligado por 12 horas. Nos pontos indicados pelas setas *b* e *c* o filtro foi deslocado para um ponto virgem. O filtro usado foi o RG850 e o laser sintonizado em 850 nm.

A Figura 6.8 mostra o efeito do escurecimento foto-induzido em RG850 na energia de saída do laser durante operação prolongada em regime de Q-switch. No ressonador foi empregado o acoplador de saída com refletividade de 40 %, o espelho refletor total com raio de curvatura de 1m e foi sintonizado em 850 nm. Observa-se que na medida em que o absorvedor vai sofrendo escurecimento, a energia de saída do laser decresce. Após os primeiros 4000 pulsos o laser foi desligado por 12 horas. Ao ser ligado novamente, não houve recuperação de sua energia aos níveis iniciais, o que está em conformidade com o fato de que o escurecimento foto-induzido não se reverte espontaneamente. A recuperação aos níveis de energia iniciais sómente ocorreu quando, fazendo uso de um translador, o filtro foi deslocado para uma região virgem, ainda não submetida à radiação. Deixado

então a funcionar assim por longo período, o absorvedor passa novamente a escurecer progressivamente e vemos a energia do laser novamente decrescer, passando a nova recuperação sómente através de novo deslocamento do filtro para uma região não antes irradiada.

Presentemente não se tem nenhuma explanação para o aumento progressivo que se observa na energia de saída do laser quando o filtro é deslocado para um ponto virgem. Pode possivelmente ser devido a efeito fotorefrativo no interior do absorvedor. Entretanto, investigação mais detalhada deve ser feita para a compreensão deste comportamento. Em particular, nos momentos indicados na Figura 6.8 pelas setas *b* e *c* tornou-se o cuidado de reiniciar, para cada ponto experimental, o processo de *averaging* no osciloscópio digital de maneira que uma medida não carregasse influência da anterior.

É oportuno chamar a atenção para o fato de que as medidas da Figura 6.8 foram feitas para o pior caso, ou seja, as condições experimentais foram escolhidas de maneira tal a submeter o absorvedor saturável à maior solicitação possível em termos de intensidade de radiação intracavidade, correspondendo aproximadamente àquela situação do ponto experimental mais alto mostrado na Figura 6.7.a. Ao se projetar um sistema de laser utilizando vidros dopados com semicondutores como Q-switch passivo, pode-se portanto trabalhar em uma condição mais suave para que se tenha uma estabilidade mais prolongada dos parâmetros do pulso de Q-switch.

CAPÍTULO 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Na parte inicial deste trabalho, foram investigados vidros aluminatos e silicatos dopados com cromo com vistas a potenciais aplicações em óptica. Ênfase foi dada na determinação das situações nas quais a incorporação na base vítrea do íon cromo ocorre preferencialmente no estado de valência +4. Observou-se que esta incorporação de íons cromo tetravalente ocorre marcadamente em vidros aluminatos preparados em atmosfera não oxidante e que estes materiais por sua vez, apresentam luminescência na região de $1,3 \mu\text{m} - 1,5 \mu\text{m}$. Contrariamente ao que é observado em alguns hospedeiros cristalinos nos quais a eficiência quântica apresenta valores aceitáveis, nos vidros estudados o íon Cr^{4+} apresenta baixa eficiência, frustrando a utilização destes materiais em aplicações tais como meio ativo para lasers e amplificadores ópticos. Entretanto, a quase totalidade das investigações reportadas na literatura trazem como objeto de estudo o íon Cr^{3+} e muito está ainda por ser feito para uma compreensão melhor do comportamento do íon cromo tetravalente em hospedeiro vítreo. Composições base alternativas devem ser estudadas, almejando a identificação e compreensão das variáveis que permitam eventualmente o desenvolvimento de um hospedeiro com maior eficiência.

É demonstrado nesta pesquisa que vidros dopados com cromo apresentam transmissão óptica dependente da intensidade da radiação propagante e assim podem ser utilizados no chaveamento passivo de cavidades ressonantes ópticas. Absorção saturada em vidros e cristais dopados com cromo tetravalente foi demonstrada na ampla faixa espectral entre 800 e 900 nm, o que privilegia a aplicação destes materiais em lasers sintonizáveis. As medidas experimentais mostraram que a figura de mérito dos absorvedores saturáveis baseados no íon Cr^{4+} aumenta na direção de comprimentos de onda mais longos, antecipando assim que para $1,06 \mu\text{m}$, onde opera o laser de Nd:YAG, os vidros dopados com Cr^{4+} se apresentam como uma alternativa mais barata aos cristais de $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ e $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ os quais são hoje comercialmente disponíveis para o Q-Switch passivo do laser de Nd:YAG. Isto porque a tecnologia de fabricação de vidros está hoje bastante madura e os mesmos podem ser manufaturados com excelente qualidade óptica por processos produtivos menos custosos. Com relação ao processo de preparação dos vidros, vale a pena chamar a atenção para o fato de que, de acordo com esta pesquisa, em um hospedeiro vítreo o qual se caracteriza pela multiplicidade de sítios disponíveis ao dopante, a proporção de cromo incorporado no estado de valência +4 pode ser maximizada em certas composições bases pela utilização de atmosfera de fusão não oxidante, contrariamente ao conceito de que seria necessária atmosfera oxidante para promover a oxidação do Cr^{3+} para o Cr^{4+} . Isto porque esta última prática pode favorecer demasiadamente a incorporação de Cr^{6+} em detrimento de Cr^{4+} .

Vidros dopados com semicondutores (VDS) foram estudados na segunda parte do trabalho. Dentre os absorvedores saturáveis estudados, estes apresentaram performance diferenciada. Com a utilização intracavidade de VDS em laser de Cr:LiSAF, foi possível a geração de pulsos de Q-Switch com energia de até 95 mJ, progresso significativo quando comparado ao resultado de 4.3 mJ obtido com a utilização de $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ como absorvedor saturável. Pulsos tão curtos quanto 19 ns foram obtidos em um ressonador com

47 cm de comprimento. Medidas experimentais foram executadas no sentido de avaliar a durabilidade do material, uma vez que em VDS a vida útil pode ser encurtada devido ao efeito de escurecimento que ocorre quando o mesmo é submetido à radiação de alta intensidade. Quando o laser foi deixado a funcionar sob um regime de operação tal que o VDS estivesse submetido a condições extremas, foi observado um decréscimo na energia de saída do laser da ordem de 15% ao longo de aproximadamente 5000 disparos. Certamente em condições de operação mais amenas, este número deve ser significativamente melhorado. Seria interessante em, uma investigação futura, avaliar a dependência da estabilidade do laser com a posição relativa do comprimento de onda de operação com respeito à energia de gap do filtro. É oportuno salientar que mudanças nas propriedades ocorrem também em outros materiais que são utilizados para a aplicação em questão. Absorvedores saturáveis baseados em centros de cor tendem a ficar transparentes na medida em que os centros absorvedores desaparecem e os corantes têm problemas relativos à estabilidade química das moléculas, além de inconvenientes relativos ao manuseio. Vidros dopados com semicondutores, por sua vez, apresentam um grande aliado que é o baixo custo advindo da produção em larga escala hoje existente para atender ao uso disseminado destes materiais como filtros ópticos de corte abrupto. Uma lâmina de 2" x 2" pode atualmente ser adquirida na Schott por apenas US\$ 30,00. Uma lâmina com as mesmas dimensões de plástico impregnado com corante, fabricada pela Kodak, custa US\$ 200,00, um cristal de F_2^- :LiF custa US\$ 500,00 e um cristal de Cr^{4+} :YAG sai por US\$ 750,00. Pode-se portanto afirmar que vidros dopados com semicondutores podem competir vantajosamente com outros absorvedores saturáveis disponíveis para o chaveamento passivo de cavidades ópticas.

APÊNDICE A

O programa computacional listado a seguir, escrito em linguagem C, foi utilizado para o ajuste teórico de um modelo de quatro níveis com absorção de estado excitado às medidas experimentais da Figura 5.6. O programa foi originalmente escrito por W. M. Dennis da *University of Georgia, Athens, USA*. Algumas alterações foram introduzidas na interface com o usuário.

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#define NMAX 1000

double ns0[NMAX+1],
       ns1[NMAX+1],
       linte[NMAX+1],
       int0[NMAX+1];
double ipeak [40], tmed[40];
double sgr, sex, tt, phit, hny, l, sum, div, aux,
       dz, t0, tl, tf, dt, trans, ntot, ein, eout, te, fwhm, wl;

int i, zz, z, t, nz, nt, np, count;

void main()
{
FILE*outfile;
outfile = fopen("cr4.dat","w");
ipeak[1] = 0.09078; /* ENTER laser peak intensities J/cm2 */
ipeak[2] = 0.1674;
ipeak[3] = 0.2223;
ipeak[4] = 0.3084;
ipeak[5] = 0.4348;
ipeak[6] = 0.4954;
```

ipeak[7] = 0.6715;
ipeak[8] = 0.8435;
ipeak[9] = 1.1338;
ipeak[10] = 1.6535;
ipeak[11] = 2.1045;
ipeak[12] = 2.7315;
ipeak[13] = 3.6763;
ipeak[14] = 3.6331;
ipeak[15] = 4.3792;
ipeak[16] = 5.8749;
ipeak[17] = 6.5778;
ipeak[18] = 7.7852;
ipeak[19] = 9.3531;
ipeak[20] = 10.326;
ipeak[21] = 11.966;
ipeak[22] = 13.047;
ipeak[23] = 14.777;
ipeak[24] = 15.931;
ipeak[25] = 17.643;
ipeak[26] = 19.751;
ipeak[27] = 21.77;
tmed[1]=0.0939;
tmed[2]=0.0954;
tmed[3]=0.0966;
tmed[4]=0.0954;
tmed[5]=0.0972;
tmed[6]= 0.105;
tmed[7]= 0.107;
tmed[8]= 0.112;
tmed[9]= 0.118;
tmed[10]=0.122;
tmed[11]=0.132;
tmed[12]=0.145;
tmed[13]=0.153;
tmed[14]=0.154;
tmed[15]=0.167;
tmed[16]=0.173;
tmed[17]=0.178;
tmed[18]=0.190;
tmed[19]=0.194;
tmed[20]=0.199;
tmed[21]=0.206;
tmed[22]=0.206;
tmed[23]=0.204;
tmed[24]=0.212;

```

tmed[25]=0.217;
tmed[26]=0.219;
tmed[27]=0.218;
np = 27; /* ENTER number of points */
fwhm = 49e-9; /* ENTER laser-pulse width */
/*trans = 0.094; /* ENTER inicial sample transmission */
wl = 800e-9; /* ENTER laser wavelength */
for(i=1;i<=np;i++) ipeak[i] = 0.93944*ipeak[i]/fwhm; /*conversion to w/cm2 */
nz = 50; /* number of spatial increments */
printf("enter To\n");
scanf("%lf",&trans);
printf("enter sgr\n");
scanf("%lf",&sgr);
printf("enter sex\n");
scanf("%lf",&sex);
sgr = sgr*1e-19; /* ground state cross-section */
sex = sex*1e-19; /* excited state cross-section */
sum = 0.0;
aux = 0.0;
for (zz=1;zz<=np;zz++)
{
nt = 500;
tf = .593e-6; /* lifetime of s1 */
tt = 3.0; /* triplet lifetime */
phit = 0.0; /* triplet quantum yield */
hny = 6.6256e-34*2.997925e8/wl; /* photon energy */
l = 1.227; /* sample length in cm */
dz = l/nz; /* spatial increment length */
tl = fwhm; /* laser pulse width */
t0 = tl/(2.0*sqrt(log(2.0))); /* Gaussian conversion */
dt = 6*t0/nt; /* define delta t in terms pulse width */
ntot = -log(trans)/(sgr*1); /* calculate population */
/* printf("\n\n\nINTENSITY = %le\n", ipeak[zz]); */
for (i=0;i<=nt;i++)
{
ns0[i] = ntot;
ns1[i] = 0.0;
linte[i] = ipeak[zz]*exp(-(i*dt/t0-3.0)*(i*dt/t0-3.0));
int0[i] = ipeak[zz]*exp(-(i*dt/t0-3.0)*(i*dt/t0-3.0));
}
ein = 0.0;
for(t=0;t<=nt;t++) ein = ein + linte[t]*dt;
/* printf("|nalo %le\n",ipeak[zz]*fwhm/(0.93944*ein)); */
/*****INTEGRATION*****/
/* printf("\n\tns0\t\tns1\t\tnst\t\tnstot\n");*/

```

```

for(z=0;z<=nz-1;z++)
{
    for(t=0;t<=nt-1;t++)
    {
        ns0[t+1] = ns0[t]+(-linte[t]*sgr*ns0[t]/hny+ns1[t]/tf)*dt;
        ns1[t+1] = ns1[t]+( linte[t]*sgr*ns0[t]/hny-ns1[t]/tf)*dt;
        linte[t] = linte[t]-(linte[t]*(sgr*ns0[t]+sex*ns1[t]))*dz;
        if (z==0 || z==nz/2 || z==nz-1)
        {
            /*      if( (int) (t*10.0/nt) == (t*10/nt) )
            {
                printf("|%le\t|%le\t|%le\t|\n",
                    ns0[t], ns1[t],
                    ns0[t] + ns1[t]);
            } */
        }
    }
}
eout = 0.0;
for (t=0;t<=nt-1;t++) eout = eout + linte[t]*dt;
te = eout/ein;
printf("%le\t%le\n", ein,te);
fprintf(outfile, "%le\t%le\n", ein,te);
div=np*tmed[zz]*tmed[zz];
aux= aux + (te-tmed[zz])*(te-tmed[zz])/div;
sum= sqrt(aux);
}
printf("\nsum of quad. dev.= %le",sum);
printf("\ninicial tranmission= %le",trans);
printf("\nsgr = %le",sgr);
printf("\nsex = %le\n\n",sex);
/*for (t=0;t<=nt-1;t++) fprintf(outfile, "%d,%lf,%lf\n", t, int0[t], linte[t]);*/
fclose(outfile);
}

```

APÊNDICE B

Este apêndice descreve as medidas do índice de refração em vidros dopados com cromo. Estes índices foram utilizados no capítulo 5 para a correção das medidas de transmissão com respeito as perdas por Fresnel.

Para as medidas do índice de refração utilizou-se a técnica do ângulo de Brewster. Ângulo de Brewster é aquele ângulo para o qual a reflexão de um feixe luminoso que incide em uma interface entre dois materiais distintos emerge completamente polarizada. Em outras palavras, neste ângulo não ocorre reflexão de uma das componentes de polarização (a componente p) da luz incidente. A medida deste ângulo consiste então em fazer incidir no material cujo índice está por ser determinado, um feixe polarizado com o vetor \mathbf{E} no plano de incidência. Com o auxílio de um goniômetro procura-se o ângulo de incidência para o qual a reflexão desaparece. Determinado este ângulo que chamaremos θ_B , o índice de refração é calculado por:

$$\theta_B = \arctg (n/n')$$

sendo que em nosso caso n' é o índice de refração do ar e n é o índice a ser calculado.

Para incidência normal, a reflexão r na interface entre dois materiais é dada por

$$r = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

Agora, seja T_i a transmissão interna do material em estudo, t_1 e t_2 as transmissões das superfícies 1 e 2 respectivamente, e T a transmissão total obtida na medida. Para um material circunvizinhado por um único meio, $t_1=t_2=t$. Então, considerando que o

espalhamento na superfície não contribui de maneira significativa, estas grandezas ficam relacionadas por:

$$T = t_1 t_2 T_i = t^2 T_i$$

com $t=(1-r)$.

Os índices de refração medidos em 840 nm estão na tabela abaixo.

Tabela B.1. Resultados das medidas de índices de refração para as amostras de vidros e cristais dopados com cromo.

Código da amostra	Concentração (%)	Atmosfera de fusão	Índice de refração
AC-1	0.02	N ₂	1.595
AC-2	0.01	N ₂	1.611
AC-4	0.005	N ₂	1.575
A2CO11	0.025	Ar+2.5%O ₂	1.469
A2CO9	0.015	Ar+2.5%O ₂	1.478
A2CO2	0.010	Ar+2.5%O ₂	1.525
A2CO15	0.010	Ar+0.0%O ₂	1.616
A2CO3	0.010	Ar+1.0%O ₂	1.574
Y ₂ SiO ₅	2	----	1.780
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	2	----	1.621

Na Figura B.1 os índices de refração medidos são plotados como função da concentração de cromo e da proporção de oxigênio presente na atmosfera de

fusão. Observa-se que a utilização de atmosfera oxidante provoca uma redução no valor do índice de refração do material.

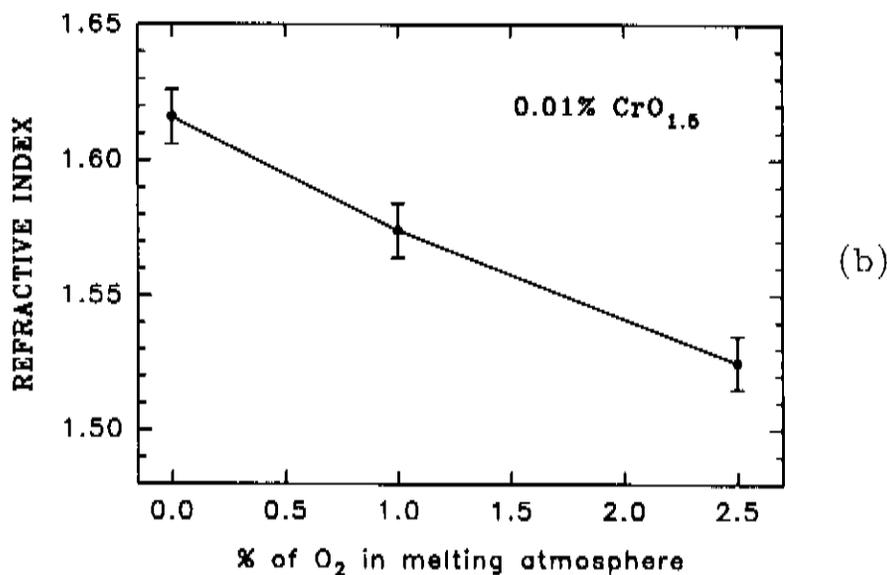
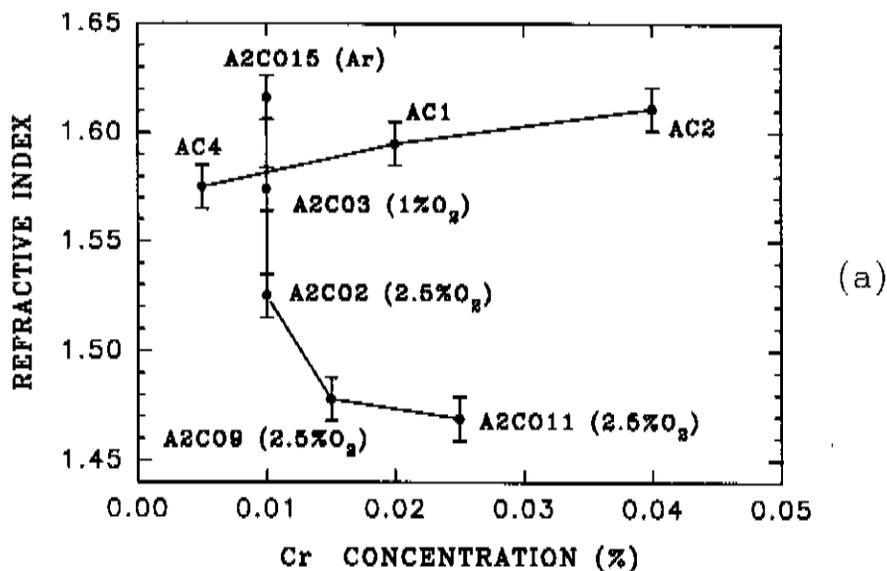


Figura B.1. Dependência do índice de refração com a concentração de cromo (a) e atmosfera de fusão em vidros aluminatos (a, b).

REFERÊNCIAS

1. V.Petricevic, S.K.Gayen, R.R.Alfano, K.Yamagishi, H.Anzai, and Y.Yamaguchi, "Laser action in chromium-doped forsterite", *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1040 (1988)
2. B. Angert, N. I. Borodin, V. M. Garmash, V. A. Zhitnyuk, A. G. Okhrimchuck, O.G.Siyuchenko, and A.V.Shestakov, "Lasing due to impurity color centers in yttrium aluminum garnet crystals at wavelengths in the range of 1.35 - 1.45 μm ", *Sov. J. Quantum Electron.* **18**, 73 (1988)
3. C. Deka, B. H. T. Chai, Y. Shimoni, X. X. Zhang, E. Munin and M. Bass, "Laser performance of $\text{Cr}^{4+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ". *Appl. Phys. Lett.* **61**(18), 2141-2143 (1992)
4. K. C. Richardson, B. Peng, T. Izumitani, "Spectroscopic investigation of Cr^{4+} doped glasses", *OSA Proc. Advanced solid State Lasers* **13**, 28-30 (1992)
5. L. J. Andrews, A. Lempicki, and B. C. McCollum, "Spectroscopy and photokinetics of chromium (III) in glass" *J.Phys. Chem.* **74**(10), 5526 (1981)
6. A. Kisilev and R. Reisfeld, "Spectral characteristics and fluorescence quantum efficiencies of Cr(III) in phosphate and silicate glasses with Li and Be modifiers" *Solar Energy* **33** (2), 163 (1984)
7. W.Jia, H.Liu, S. Jaffe, and W. M. Yen, "Spectroscopy of Cr^{3+} and Cr^{4+} in forsterite", *Phys. Rev.* **B43**, 5234 (1991)
8. V. Petricevic, S. K. Gayen, and R. R. Alfano, "Near infrared tunable operation of chromium doped forsterite", *Appl. Opt.* **28**, 1609 (1989)
9. R.Moncorgé, G.Cormier, D.J.Simkim, and J.A.Capobianco, "Fluorescence analysis of chromium doped forsterite (Mg_2SiO_4)", *IEEE J.Q.Electron.* **27**, 114 (1991)
10. V.Petricevic. A.Seas, and R. R Alfano, "Slope efficiency measurements of a chromium doped forsterite laser", *Opt. Lett.* **16**, 811 (1991)
11. H.R.Verdun, L.M.Thomas, D.M.Andrauskas, T.McCollum, and A.Pinto", Chromium-doped forsterite laser pumped with 1.06 μm radiation", *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2593 (1998)
12. M. Stalder, M. Bass, and B. H. T.Chai, "Thermal quenching of fluorescence in chromium doped fluorides", *J.Opt.Soc. Am.* **B9**, 2271 (1992)
13. R. W. Keyes, "Nonlinear absorbers of light" *IBM J. Res. Develop.* **7**, 334 (1963)

14. P. P. Sorokin, J. J. Luzzi, J. R. Lankard, G.D.Pettit, "Rubi Laser Q-switching elements using phthalocyanine molecules in solution" *IBM J.* **8**, pg182, 1964
15. P. Kafalas, J. I. Masters and E. M. E. Murray, "Photosensitive liquid used as a nondestructive passive Q-switch in a ruby laser", *J.Appl. Phys.* **35**(8), 2349 (1964)
16. G. Bret and F. Gires, "Giant-pulse laser and lighth amplifier using variable transmission coefficient glasses as light switches", *Appl. Phys. Lett.* **4**(10), 175 (1964)
17. G. Bret and F. Gires, "Influence d'une contrainte électrique ou lumineuse sur la transparence de certains verres de couleur." *C. R. Acad. Sc. Paris* **258**, 3469 (1964)
18. B. H. Soffer, "Giant pulse laser operation by a passive reversibly bleachable absorber", *J. Appl. Phys.* **35**, 2551 (1964)
19. H. W. Mocker, R. J. Collins, "Mode competition and self-locking effects in a Q-switched ruby laser", *Appl. Phys Lett.* **7**(10), 270 (1965)
20. A. J. DeMaria, D.A.Stetser and H.Heynau, "Self mode-locking of lasers with saturable absorbers", *Appl. Phys. Lett.* **8**(7), 174 (1966)
21. E. M. Garmire and A. Yariv; "Laser mode locking with saturable absorbers"; *IEEE J.Q.Electron.* **QE-3**, 222 (1967)
22. W. Schmidt and F. P. Schafer; "Self-mode-locking of dye lasers with saturable absorbers"; *Phys.Lett.* **A26**, 558 (1968)
23. J. D. Macomber, "Theory of pulse shaping by saturable optical materials" *J. of Appl. Phys.* **18**(9), 3525 (1967)
24. A. Penzkofer, D. von der Linde, A. Laubereau and W. Kaiser, "Generation of single picosecond and subpicosecond light pulses" *Appl. Phys. Lett.* **20**(9), 351 (1972)
25. A. Penzkofer, W. Baumler, "Saturable absorption dynamics of DODCI", *Opt. Quan. Electron.* **23**, 439 (1991)
26. J. E. Murray and D. J. Kuizenga; "Regenerative compression of laser pulses"; *Appl. Phys.Lett.* **37**, 27 (1980)
27. C. H. Brito Cruz, F. de Martini, H. L. Fragnito and E. Palange; "Picosecond pulse compression in self injected Nd:YAG laser"; *Opt.Commun.* **40**, 298 (1982)
28. H. C. New; " Pulse evolution in mode-locked quasi continuous laser "; *IEEE J. Q. Electron.* **QE10**, 115 (1974)
29. F. Gires, "Étude de L'absorption saturable", *J.Physique* **30**, 203 (1969)

30. L. M. Frantz and J. S. Nodvik, "Theory of pulse propagation in a laser amplifier", *J. of Appl. Phys.* **34**(8), 2346 (1963)
31. R. Bellman, G. Birnbaum, and W. G. Wagner; "Transmission of monochromatic radiation in a two-level material"; *J. of Appl. Phys.* **34**, 780 (1963)
32. W. Rudolf and H. Weber, "Analysis of saturable absorbers interacting with gaussian pulses", *Opt. Comm.* **34**(3), 491 (1980)
33. Michael Hercher, "An analysis of saturable absorbers", *Appl. Opt.* **6**(5), 947 (1967)
34. C. R. Giuliano and L. D. Hess, "Nonlinear absorption of light: Optical saturation of electronic transitions in organic molecules with high intensity laser radiation" *IEEE J.Q.Elect.* **QE-3**(8), 358 (1967)
35. P. V. Avizonis and Ronald L. Grotbeck, "Experimental and theoretical ruby laser amplifier dynamics" *J. Appl. Phys.* **37**(2), 687 (1966)
36. D. Roess and G. Zeidler, "Quasi continuous ruby giant pulse laser using a saturable absorber as a Q-switch", *App. Phys. Lett.* **8**(1), 10 (1966)
37. B. H. Soffer and R. H. Hoskins, "generation of Giant pulses from a neodymium laser by a reversible bleachable absorber" *Nature* **204**, 276 (1964)
38. C. H. Skeen and C. M. York, "The operation of a neodymium-glass laser using a saturable liquid Q-switch" *Appl. Opt.* **5**, 1463 (1966)
39. B. B. McFarland, R. H. Hoskins, B. H. Soffer, "Narrow spectral emission from a passively Q-spoiled Nd:glass laser" *Nature* **207**, 1180 (1965)
40. Kodak Q-switch acetate sheet, Eastman Kodak Company, Rochester, New York
41. V. P. Mikhailov, Q. Z. Wang, M. Chu, J. M. Buchert, and R. R. Alfano, "Ultra-high repetition rate picosecond pulses from a passively mode-locked neodymium glass laser", *Appl. Opt.* **32** (21), 3944 (1993)
42. T. T. Basiev, Yu. K. Voron'ko, S. B. Mirov, V. V. Osiko and A. M. Prokhorov, "Efficient passive switches for neodymium lasers made of LiF_2 crystals", *Sov. J. Q. Electronics* **12**(4), 530 (1982)
43. V. P. Chebotayev, S. I. Marennikov, and V. A. Smirnov; "Application of LiF Crystals with F_2^- color centers"; *Appl. Phys. B* **31**, 193 (1983)
44. S. S. Kolyago, V. N. Matrosov, E. V. Pestriakov, V. I. Trunov, Yu. L. Gusev and A. P. Shkadarevich, "Q-switching of an Alexandrite laser by $(\text{F}^{+2})_A$ color center in NaF " *Sov. J. Q. Electron.* **15**(12), 1653 (1985)

45. Z. Mierczyk, J. Czeszko; "Investigation of stability of color centres in LiF crystals used for passive Q-switching in a 1064 nm laser"; *SPIE Vol. 859, Laser Technology II* (1987)
46. J. Chen, I. K. Fu and S. P. Lee, "LiF:F₂⁻ as a high repetition rate Nd:Yag laser passive modulator", *Appl.Opt.* **29**(18), 2669 (1990)
47. Jeffrey A. Morris and Clifford R. Pollock, "Passive Q-switching of a diode-pumped Nd:YAG laser with a saturable absorber" *Opt. Lett.* **15**(8), 440 (1990)
48. S. Dong, Q. Lu, I. Lancranjan, "220 W average output power from a Q-switching Nd:YAG slab laser with a LiF:F₂⁻ crystal" *Opt. & Laser Techn.* **25**, 175 (1993)
49. A. A. Danilov, V. L. Evstigneev, N. N. Il'ichev, A. A. Malyutin, M. Yu. Nikol'skii, A.F.Umyskov, and I.A. Scherbakov, "Compact GSGG:Cr³⁺:Nd³⁺ laser with passive Q-switching" *Sov.J.Quantum Electronic.* **17**(5), 1987
50. D.M.Andrauskas and C. Kennedy, "Tetravalent chromium solid state passive Q Switch for Nd:YAG laser systems", *OSA proc. on Advanced Solid State lasers*, Vol. **10** 1991
51. S.V.Garnov, A.S.Epifanov, S.M.Klimentov, A.A.Manenckov, M.Yu. Nikol'skii and I.A. Shcherbakov, "Generation of short nanosecond pulses in a Nd:YAG laser with a Q-switch made of a GSGG:Cr:Nd crystal", *Sov. J. Q. Electron.* **21**(9), Sept. 1991
52. J.Miller, A.J.Alcock and J.E.Bernard, "Experimental investigation of Cr⁴⁺ as a passive Q-switch", *OSA proc. on Advanced Solid State Lasers*, Vol. **13**, 1992
53. M. I. Demchuk, V. P. Mikhailov, N. I. Zhavoronkov, N. V. Kuleshov, P. V. Prokoshin, K. V. Yumashev, M. G. Livshits, and B. I. Minkov, "Chromium-doped forsterite as a solid -state saturable absorber", *Opt. Lett.* **17**(13), 929 (1992)
54. S. Li, S. Zhou, P. Wang, Y. C. Chen and K. K. Lee, "Self-Q-switched diode-end-pumped Cr,Nd:YAG laser with polarized output", *Opt. Lett.* **18**(3), 203 (1993)
55. S. Zhou, K. K. Lee, Y. C. Chen, and S. Li, "Monolithic self Q-switch Cr,Nd:YAG laser" *Opt.Lett.* **18**, 511 (1993)
56. Y. C. Chen, S. li, K. K. Lee, and S. Zhou, "Self stabilized single-longitudinal-mode operation in a self -Q-switched Cr,Nd:YAG laser" *Opt.Lett.* **18**, 1418 (1993)
57. Klimov I. V, Shcherbakov I. A., Tsvetkov V. B., "Cr⁴⁺:YSGG-passive Q-switch for multispikes Nd-lasers" *OSA Proc. Adv. Sol. State Laser*, 1993
58. K.Spariosu, W.Chen, R.Stultz, and M.Birnbaum, A.V.Shestakov. "Dual Q-switching and laser action at 1.06 μm and 1.44 μm in a Nd:³⁺:YAG-Cr⁴⁺:YAG oscillator at 300K", *Opt. Lett.* **18**, 814 (1993)

59. W. Chen, K. Spariosu, R. Stultz, Y. K. Kuo, M. Birnbaum, and A. V. Shestakov. "Cr⁴⁺:GSGG Saturable absorber Q-switch for the ruby laser"; *Opt. Commun.* **104**, 71 (1993)
60. Y.D. Isyanova and D. Welford, "2.4 ns pulse generation in a solid-state passively Q-switched, laser-diode-pumped Nd-YAG Laser", *OSA Proc. Adv. Sol. State Laser*, 1993
61. R. D. Stultz, M. B. Camargo, S. T. Montgomery, M. Birnbaum, and K. Spariosu; "U⁴⁺:SrF₂ efficient saturable absorber Q-switch for the 1.54 μm erbium: glass laser"; *Appl. Phys. Lett.* **64**, 948 (1994)
62. R. Beach, J. Davin, S. Mitchell, W. Bennett, B. Freitas, R. Solarz and P. Avizonis, "Passively Q-switched transverse pumped Nd³⁺:YLF laser oscillator", *Opt. Lett.* **17**(2), 124 (1992)
63. G. R. Jacobovitz-Vesselka and U. Keller, "Broadband fast semiconductor saturable absorber" *Opt. Lett.* **17**, 1791 (1992)
64. K. L. Vodopyanov, A. V. Lukashov, and C. C. Philips, "Nano- and picosecond 3 μm Er:YSGG lasers using InAs as passive Q-switchers and mode-lockers", *Opt. Comm.* **95**, 87 (1993)
65. T. Tsou, E. Garmire, W. Chen, M. Birnbaum, and R. Asthana; "Passive Q-switching of Nd:YAG lasers by use of bulk semiconductors" *Opt. Lett.* **18**, 1514 (1993)
66. M. Nakazawa, K. Suzuki, H. Kubota, and Y. Kimura, "Self-Q-Switching and mode-locking in a 1.53 μm fiber ring laser with a saturable absorption in erbium-doped fiber at 4.2 K" *Opt. Lett.* **18** (8), 613 (1993)
67. C. Deka, M. Bass, B. H. T. Chai, and Y. Shimony, "Optical spectroscopy of Cr⁴⁺:Y₂SiO₅" *J. Opt. Soc. Am. B* **10**(9), 1499 (1993)
68. L. D. Merkle, T. H. Allik, and B. H. T. Chai, "Crystal growth and spectroscopy properties of Cr⁴⁺ in Ca₂Al₂SiO₇ and Ca₂Ga₂SiO₇" *Opt. Mat.* **1**, 91 (1992).
69. H. Eilers, K. R. Hoffman, W. M. Dennis, S. M. Jacobsen, and W. M. Yen. "Saturation of 1.064 μm absorption in Cr,Ca:Y₃Al₅O₁₂ crystals" *Appl. Phys. Lett.* **61**(25), 2958 (1992)
70. D. W. Hall and N. F. Borrelli, "Absorption saturation in commercial and quantum-confined CdSe_xS_{1-x}-doped glasses", *J.O.S.A.* **B5**, 1650 (1988)
71. N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holland, and D. W. Smith, "Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass", *J. Appl. Phys.* **61**, 5399 (1987)
72. Schott Optical Glass Filters catalogue, Schott Glaswerke, Mainz, Germany

73. G.P.Banfi and V. DeGiorgio; "Neutron Scattering investigation of the structure of semiconductor doped glasses" *J.Appl. Phys.* **74**, 6925 (1993)
74. B.G.Potter and J.H.Simmons (1988), "Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites" *Phys. Rev.* **B37** (18), 10838 (1988)
75. P.D.Persans, M. Silvestri, G.Mei, E.Lu, H.Yuk Selici, J. Schroeder. "Size effects in II-IV semiconductor nanocrystals" *Braz. J. Phys.* **23**, 144 (1993)
76. G. Mei, S. Carpenter, L. E. Felton and P. D. Persans, "Size effects on optical transition energies in CdS_xSe_{1-x} semiconductor nanocrystal glass composites", *J.O.S.A.* **B9**, 1394 (1992)
77. Al. L. Éfros and A. L. Éfros, "Interband absorption of light in a semiconductor sphere" *Sov. Phys. Semicond.* **16** 772 (1982)
78. S. Schimitt-Rink, D. A. B. Miller, and D. S. Chemla, "Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites" *Phys. Rev.* **B35**, 8113 (1987)
79. A. I. Ekimov, Al. L. Efros, and A. A. Onushchenko, "Quantum size effect in semiconductor microcrystals" *Solid State Commun.* **56**, 921 (1985)
80. L. E. Brus, "Electron-electron and electron - hole interactions in semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state" *J.Chem Phys.* **80**, 4403 (1984)
81. R. K. Jain and R. C. Lind, "Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses", *J.O.S.A.* **73**(5), 647 (1983)
82. P. Roussignol, D. Ricard, K. C. Rustagi and C. Flytzanis, "Optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses", *Opt. Comm.* **55**(2), 143 (1985)
83. S. S. Yao, C. Karagulef, A. Gabel, R. Fortenberry, C. T. Seaton, and G. I. Stegeman, "Ultrafast carrier and grating lifetimes in semiconductor-doped glasses", *Appl. Phys. Lett.* **46**(9), 801 (1985)
84. N. Finlayson, W. C. Banyai, E. M. Wright, C. T. Seaton, and G. I. Stegeman, T. J. Cullen and C. N. Ironside, "Picosecond switching induced by saturable absorption in a nonlinear directional coupler", *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1144 (1988)
85. D.Cotter "Time - resolved picosecond optical nonlinearity in semiconductor - doped glass" *Electron. Lett.* **22**(13), 693 (1986)
86. P. Roussignol, D. Ricard, J. Lukasik, and C. Flitzanis, "New results on optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses", *J.O.S.A.* **B4**, 5 (1987)

87. M. Mitsunaga, H. Shinojima, and Ken-ichi Kubodera, "Laser annealing effect on carrier recombination time in $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ -doped glasses", *J.O.S.A.* **B5**, 1448 (1988)
88. M. Kull, J. L. Coutaz, G. Mannberg, and V. Grivickas, "Absorption saturation and photodarkening in semiconductor-doped glasses", *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1830 (1989)
89. DeLong, A. Gabel, C. T. Seaton, and G. I. Stegeman, "Nonlinear transmission, degenerate four wave mixing, photodarkening, and the effects of carrier-density-dependent nonlinearities in semiconductor-doped glasses", *J.O.S.A.* **B6**, 1306 (1989)
90. P. Horan and W. Blau, "Photodarkening effect and the optical nonlinearity in a quantum-confined, semiconductor-doped glass", *J.O.S.A.* **B7**, 304 (1990)
91. M. Kull, and J. L. Coutaz, "Intensity dependent absorption and luminescence in semiconductor doped glasses", *J.O.S.A.* **B7**, 1463 (1990)
92. J. Malhotra, D. J. Hagan, B. G. Potter, "Laser-induced Darkening in semiconductor-doped glasses", *J.O.S.A.* **B8**, 1531 (1991)
93. A. S. L. Gomes, R. M. Balachandran, and N. M. Lawandy, "High intensity absorption saturation in photodarkened $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ doped glasses" *J.Lumin.* **60&61**, 640 (1994)
94. V.S.Willians, G. R. Olbright, B.D.Fluegel, S.W.Koch and N.Peyghambarian; "Optical nonlinearities and ultrafast carrier dynamics in semiconductor-doped glasses" *J. Mod. Opt.* **35**, 1979 (1988)
95. T. Yanagawa, H. Nakano, Y. Yshida, and H. Kubodera; "Host glass dependence of photodarkening in colored filter glasses" *Opt.Commun.* **100**, 118 (1993)
96. T. Yanagawa, H. Nakano, Y. Yshida, and H. Kubodera; "Alcaline metals dopants and photodarkening in colored filter glass" *Appl. Phys. Lett.* **62(26)**, 3414 (1993)
97. P. Roussignol, M. Kull, D. Ricard, F. de Rougemont, R. Frey, and C. Flitzanis, "Time resolved direct observation of Auger recombination in semiconductor-doped glasses", *Appl. Phys. Lett.* **51(23)**, 1882 (1987)
98. N. Sarukura, Y. Ishida, T. Yanagawa, and H. Nakano, "All solid state cw passively mode - locked Ti:sapphire laser using a colored glass filter", *Appl. Phys. Lett.* **57 (3)**, 229 (1990)
99. M. Stalder, B. H. T. Chai, and M. Bass "Flashlamp pumped Cr:LiSrAlF₆ laser" *Appl. Phys. Lett.* **58**, 216 (1991)