

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Espectroscopia óptica do Cristal de Safira  
dopado com íons de Titânio ( $Ti^{3+}$ ) para  
aplicação em cavidades ópticas**

**Isis Lee da Silva**

JUIZ DE FORA  
JULHO, 2017

# Espectroscopia óptica do Cristal de Safira dopado com íons de Titânio ( $Ti^{3+}$ ) para aplicação em cavidades ópticas

ISIS LEE DA SILVA

Universidade Federal de Juiz de Fora

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

Mestrado em Física

Orientadora: Maria Jose Valenzuela Bell

JUIZ DE FORA

JULHO, 2017

*Às mulheres da minha vida, mãe, madrinha,  
tia e avó.*

## Resumo

As Safiras são sintetizadas comercialmente desde 1902, mas só em 1982 o cristal Titânio:Safira (Ti:Safira) passou a ser empregado como meio de ganho de cavidades ópticas. O laser de Titânio:Safira é um dos principais lasers ultrarrápidos com pulsos de femtossegundos ( $10^{-15}s$ ) da atualidade, e possui duas configurações de emissão: contínua e pulsada. No regime pulsado obtém-se usualmente um espectro com algumas dezenas de nanômetros de largura. Entretanto, em algumas situações específicas, esse espectro pode ser expandido a uma largura de 500 *nm*, conhecido como supercontínuo. Em ambos os regimes o meio de ganho é o cristal de Safira dopado com íons de Titânio ( $Ti^{3+}$ ). Neste trabalho apresenta-se a caracterização deste cristal com as seguintes técnicas espectroscópicas: Absorção, Fotoluminescência, Lente Térmica e Z-Scan. O objetivo desta análise é entender melhor o seu comportamento térmico e não-linear, esperando-se assim obter uma interpretação do espectro de emissão do laser gerado dentro da cavidade óptica no regime pulsado utilizando esse cristal como meio de ganho. A espectroscopia feita no cristal permite uma atualização dos dados da literatura e informações adicionais, como a difusividade térmica e índice de refração não linear.

**Palavras-chave:** Cristal Titânio:Safira, Íons de  $Ti^{3+}$ , Espectroscopia, Cavidade Óptica.



## Abstract

Sapphires are commercially synthesized since 1902, but only in 1982 the crystal Ti:Sapphire began to be used as an active medium of optical cavities. Currently one of the leading ultrafast lasers with femtosecond pulses ( $10^{-15}s$ ) is the Titanium:Sapphire (Ti:Sapphire) laser, which has two emission settings: continuous and pulsed. In the pulsed regime one usually obtains a spectrum with bandwidth of some tens of nanometers. However, in some specific situations, this spectrum can be expanded to a 500 *nm*, known as supercontinuum. In both regimes the active medium is Sapphire crystal doped with Titanium ions  $Ti^{3+}$ . This work presents the characterization of a Ti:Sapphire crystal with the following spectroscopic techniques: Absorption, Photoluminescence, Thermal Lens and Z-Scan. The aim of this analysis is to better understand its thermal and non-linear behavior, thus expecting to obtain an interpretation of the laser emission spectrum generated within the optical cavity in the pulsed regime using this crystal as a means of gain. The spectroscopy made in the crystal allows an update of the literature data and additional information like thermal diffusivity and generation of nonlinear refractive index.

**Keywords:** Titanium:Sapphire Crystal, Ions of  $Ti^{3+}$ , Spectroscopy, Optical Cavity.

## Agradecimentos

Escrever os agradecimentos dessa dissertação fez com que a vida passasse pela minha cabeça como se fosse um filme, onde nele estão todas as pessoas presentes em minha vida nesses últimos dois anos que de alguma forma vieram a acrescentar nesta jornada. Agradeço primeiramente à toda minha família por sempre terem acreditado em mim, e faço menção especial à minha mãe, por ser um exemplo de mulher. Mesmo com todos os sustos que passamos nesses últimos anos, nos mantemos erguidas, fortes e esperançosas. Agradeço também à minha madrinha e tia Jura, à minha tia Naná e à minha vó Aparecida, por serem minha base familiar e me mimarem com tanto carinho.

Ao Gustavo eu agradeço pelo companheirismo. Obrigada pela paciência, principalmente nessa reta final: sua presença foi essencial para que essa etapa pudesse ser concluída. Agradeço também à toda sua família, em especial à Zilda e ao Bentos, por me adotarem e cuidarem de mim como uma filha.

Aos amigos eu só tenho a agradecer. À Geissy e ao Luís, pessoas que surgiram como luz na minha vida, me fazendo sorrir. À Anna, Michel, Vinícius e William, que mesmo de longe e com poucos reencontros, são sempre atenciosos e amigos. À minha Psicóloga Vívian por me ajudar a superar minhas dificuldades e me ajudar a ser uma pessoa melhor.

Ao entrar no LEM me deparei com um novo laboratório, um novo grupo e uma nova orientadora. Eu só tenho a agradecer à essas pessoas. Em especial agradeço ao Rodrigo e à Thamiris, que me receberam de braços abertos e me ajudaram a entender o funcionamento do LEM. À Lyane e ao Lucas agradeço pelo acompanhamento no Z-Scan e na Lente Térmica. À professora Maria José agradeço pela orientação, confiança no meu trabalho e pelas palavras de conforto nos momentos críticos. Ao professor Vírgilio, pelas ajudas e discussões. À professora Giovana, que mesmo distante nesta fase, deixou seu profissionalismo marcado na minha personalidade e sempre que pude esteve ao meu lado.

Aos meus mestres, agradeço todo o conhecimento oferecido. Em especial aos professores José Paulo e Sidiney, pelos ensinamentos, conselhos e paciência.

Agradeço à minha instituição (UFJF), ao Departamento de Física, aos colegas da Pós, aos Laboratórios de Espectroscopia em Materiais e ao de Laser e Aplicações, ao assistente de administração da pós-graduação (Domingos Lopes) e aos órgãos de pesquisa (CNPQ, FAPEMIG e PROPESQ) pelo incentivo à pesquisa e apoio financeiro ao projeto.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, deixo meu muito obrigado.

*“Toda criança começa  
como um cientista nato.  
Nós é que tiramos isso delas.  
Só umas poucas  
passam pelo sistema  
com sua admiração  
e entusiasmo pela ciência intactos.”*

*Carl Sagan*

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>8</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>11</b>
<b>Lista de Abreviações</b>	<b>12</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>13</b>
1.1 Objetivos e Justificativas . . . . .	13
1.2 Estrutura do Trabalho . . . . .	15
<b>2 Sólidos Cristalinos</b>	<b>16</b>
2.1 Introdução . . . . .	16
2.1.1 Propriedades . . . . .	17
2.2 Cristal de Titânio:Safira . . . . .	20
2.2.1 Propriedades do Cristal de Ti:Safira . . . . .	22
2.3 Laser . . . . .	27
2.4 Laser Titânio:Safira . . . . .	32
<b>3 Materiais e Métodos</b>	<b>37</b>
3.1 Absorção Óptica . . . . .	37
3.1.1 Montagem da Técnica Absorção Óptica . . . . .	39
3.2 Fotoluminescência . . . . .	43
3.2.1 Montagem da Técnica Fotoluminescência . . . . .	44
3.3 Lente térmica . . . . .	47
3.3.1 Montagem . . . . .	49
3.4 Z-Scan . . . . .	51
3.4.1 Montagem . . . . .	53
<b>4 Resultados e Discussões</b>	<b>54</b>
4.1 Técnica de absorção óptica . . . . .	54
4.1.1 UV-Vis . . . . .	55
4.1.2 NIR e MIR . . . . .	55
4.2 Técnica de Fotoluminescência . . . . .	56
4.2.1 Fotoluminescência com excitação em 532 nm . . . . .	57
4.2.2 Fotoluminescência com excitação em 325 nm e 808 nm . . . . .	58
4.3 Técnica de Lente Térmica . . . . .	59
4.4 Técnica de Z-Scan . . . . .	61
<b>5 Conclusão</b>	<b>64</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>66</b>

## Lista de Figuras

2.1	Micrografia óptica de vários rubis sintetizados. Fonte: Ribeiro e Prado (2010).	17
2.2	Representação bidimensional da estrutura molecular (a) sólido cristalino, com estrutura simétrica e periódica e (b) representação de um sólido amorfo, ausente de simetria e periodicidade de longo alcance. Fonte: Silva (2011).	18
2.3	(a) Arranjo esquemático do $Al^{3+}$ (círculos pretos) e buracos octaédrico (pequenos círculos ocos) entre duas camadas de $O^{2-}$ (grandes círculos ocos) no plano basal (a camada superior $O^{2-}$ não é mostrado). (b) Esquema de empacotamento dos íons $O^{2-}$ e $Al^{3+}$ na direção do eixo C. Fonte: Dobrovinskaya et al. (2009).	22
2.4	Amostra: cristal Titânio:Safira. Fonte: GT Advanced Technologies (2017).	22
2.5	(a) O diagrama do nível de energia simplificado do $Ti^{3+}$ . O campo cristalino da rede de safira remove a degeneração quártupla do nível do estado fundamental do íon livre para um estado fundamental tríplice T e um estado excitado de duplete E. (b) A orientação dos orbitais eletrônicos 3d com respeito aos átomos de oxigênio vizinhos mais próximos coordenados octaedricamente. Fonte: Wall e Sanchez (1990).	23
2.6	O diagrama configurado $Ti:Al_2O_3$ . A energia dos estados eletrônicos é descrita no eixo y, em relação ao deslocamento do íon $Ti^{3+}$ no eixo x. A absorção é indicada pela transição vertical de A para B e ocorre na região azul-verde do espectro como indicado à esquerda. A emissão de luz é indicada pela transição de C para D e ocorre na região vermelho para infravermelho do espectro, conforme indicado à direita. Fonte: Wall e Sanchez (1990).	24
2.7	(a) Absorção cristal Ti:safira e (b) emissão cristal Ti:safira. Fonte: Moulton (1986).	24
2.8	(a) Crescimento do cristal Ti:safira (b) e cristal Ti:safira com 157 mm de diâmetro. Fonte: Ning et al. (2015).	25
2.9	Espectro de absorção do cristal Ti:Safira. Fonte: Ning et al. (2015).	26
2.10	Espectro de fluorescência e curva de decaimento do cristal Ti:safira. Fonte: Ning et al. (2015).	26
2.11	Diagrama de energia de um sistema atômico de 2 níveis. Fonte: Rullière (2003).	28
2.12	Os três processos de interação elétron-fóton elementares nos átomos: (a) absorção, (b) a emissão espontânea, (c) emissão estimulada. Fonte: Fowles (1975).	29
2.13	Cavidade geral de um laser.	30
2.14	Alguns tipos de cavidade de laser.	31
2.15	Sistema de (a) 4 níveis e (b) 3 níveis. Fonte: Zilio (2009).	31
2.16	Bandas de absorção e emissão do cristal Ti:Safira (esquerda) e esquema do nível de energia de operação do laser (direita). Fonte: Apolonskiy (2017).	33
2.17	Polarização por reflexão. NP é a luz não polarizada e P é a luz polarizada. $\theta_B$ é o ângulo de Brewster. $n_1$ e $n_2$ são diferentes índices de refração. Fonte: Zilio (2009).	33

2.18	Cristal Titânio:Safira cortado em ângulo de Brewster. Fonte: Heikkinen e Anderson (2017). . . . .	33
2.19	Esquema da cavidade óptica com 4 espelhos. Os espelhos 1 e 2 são espelhos côncavos o 3 e 4 são espelhos planos do tipo <i>chirpeds</i> como mostrado na figura 2.20. . . . .	34
2.20	Esquema de um espelho de varredura utilizado para substituir ou complementar a atuação dos pares de prisma. Fonte: Apolonskiy (2017). . . . .	34
2.21	Foto da cavidade óptica do laser de Ti:Safira em desenvolvimento no Laboratório de Lasers e Aplicações. Potência de bombeio: 4 W, potência de saída 1,10 no regime contínuo de emissão e 0,62 W no regime pulsado. Fonte: Silva (2015), Silva et al. (2014) e Nogueira et al. (2015). . . . .	35
2.22	(a) - Em vermelho: Dispersão de atraso de grupo ( <i>GDD – Group Delay Dispersion</i> ) total da cavidade do laser de Ti:safira; Em Preto: espectro de saída do laser de Ti:safira com o cristal a 50 °, com 610 <i>mW</i> de potência de saída para 4 W de potência de bombeamento na entrada do laser e 1 GHz de taxa de repetição. (b) Em vermelho: GDD total da cavidade do laser de Ti:safira com o cristal a 26 °; Em Preto: espectro de saída do laser de Ti:safira, com 620 <i>mW</i> de potência de saída para 4 W de potência de bombeamento na entrada do laser e 1 GHz de taxa de repetição. Ambos os espectros são referentes ao laser da figura 2.21. Fonte: Silva (2015). . . . .	36
3.1	Interação da radiação eletromagnética com a matéria. Fonte: Carmo (2011). . . . .	37
3.2	Interação da radiação eletromagnética com a matéria. . . . .	38
3.3	Desenho esquemático do funcionamento de um espectrômetro. Fonte: Falci (2013). . . . .	41
3.4	Espectrômetro modelo: UV-2550, empresa: Shimadzu. Espectro de absorção óptica na faixa de 190 <i>nm</i> a 1100 <i>nm</i> . Fonte: Silva (2011). . . . .	41
3.5	Espectrofotômetro modelo: MPA FT-NIR, empresa: Bruker. Espectro de absorção óptica na faixa de 780 <i>nm</i> a 2780 <i>nm</i> . Fonte: Cardoso (2015). . . . .	42
3.6	Espectrofotômetro modelo: Vertex 70 FT-MIR, empresa: Bruker. Espectro de absorção óptica na faixa de 8000 <i>cm<sup>-1</sup></i> a 400 <i>cm<sup>-1</sup></i> . Fonte: Cardoso (2015). . . . .	43
3.7	Desenho esquemático da montagem da Técnica de Luminescência. Fonte: Falci (2013). . . . .	45
3.8	Monocromador DK-480. S1 é a entrada do monocromador, G: Rede de dispersão utilizada para separar as linhas espectrais. M1 e M2 são espelhos, S2 é a saída do sinal para o detector utilizado. Fonte: Falci (2013). . . . .	46
3.9	Representação do efeito lente térmica. Sendo em (a) divergente e (b) convergente. Fonte: Silva (2011). . . . .	48
3.10	Montagem esquemática da técnica de lente térmica do LEM-UFJF. Fonte: Silva (2011). . . . .	50
3.11	Configuração típica da técnica de varredura Z a) convencional, com a utilização da íris, b) do tipo eclipse, apresentando a obstrução através de um disco, e c) fenda aberta, sem nenhum tipo de seleção espacial. O perfil do feixe, conforme será apresentado na modelagem teórica, deve possuir um perfil de intensidade gaussiano. Fonte: Ferreira (2016). . . . .	51
3.12	Curva típica de varredura Z para índice de refração não linear positivo real ou complexo (absortivo). Fonte: Gardecki et al. (2001). . . . .	52
3.13	Esquema da montagem da Técnica Z-Scan convencional, com a utilização da íris. . . . .	53
3.14	Montagem da técnica de Z-Scan no LEM. . . . .	53

4.1	Cristal de Ti:safira no suporte de cobre. . . . .	54
4.2	Absorção do cristal de Ti:safira com o espectrômetro UV-2550 mostrado em 3.4 na região ultravioleta e visível. . . . .	56
4.3	Absorção do cristal de Ti:safira com os UV-Vis, NIR e MIR. . . . .	57
4.4	Espectro de emissão para o cristal de Ti:safira com laser de excitação de 532 nm na temperatura ambiente 20,4 °C e aquecido 50,1 °C. . . . .	58
4.5	Espectro de emissão para o cristal de Ti:safira com laser de excitação de 325 nm, 532 nm e 808 nm . . . . .	59
4.6	Transiente de lente térmica para o cristal de Ti:Safira, comportamento de lente convergente. . . . .	60
4.7	Ajuste linear, verificação da linearidade da equação 3.14. Variação da fase $\theta$ em função da potência de excitação da amostra pelo laser de 532 nm. . .	60
4.8	Curva da técnica de varredura Z para índice de refração não linear do cristal de Ti:Safira. . . . .	62



## Lista de Tabelas

2.1	Método de Preparação de Cristais. Fonte: Andreetta (1999). . . . .	20
2.2	Especificações fornecidas pelo fabricante GT Advanced Technologies. Fonte: GT Advanced Technologies (2017). . . . .	27
2.3	Na coluna 1 apresenta-se diferentes dopagens do Óxido de Titânio ( $Ti_2O_3$ ) em porcentagem. Na coluna 2,3 e 4 <b>a</b> é o coeficiente de absorção dado em $cm^{-1}$ para 490 $nm$ , 514 $nm$ e 532 $nm$ respectivamente. Fonte: GT Advanced Technologies (2017). . . . .	27
2.4	Tabela comparativa dos valores de potência e alargamento espectral do laser de Ti:Safira mostrado na figura 2.21. Na linha 1 são apresentados os valores antes da cavidade possuir um controle de temperatura para o cristal, já na linha 2 são apresentados os valores depois da implementação do controlador de temperatura com peltier no cristal. Fonte: Silva (2015). . . . .	35
3.1	Intervalo de estudo de absorção óptica no LEM. . . . .	43
3.2	Parâmetros geométricos do arranjo experimental de lente térmica do LEM. . . . .	50
4.1	Valores determinados pelo ajuste da curva apresentada no gráfico 4.6 pela equação 3.12. . . . .	61
4.2	Valores comparativos de condutividade térmica de cristais de alta condutividade. Dados retirados de (Anthony et al., 1992). . . . .	61
4.3	Valores comparativos de coeficientes de índice de refração não-linear de cristais medidos interferometricamente usando pulsos de laser polarizados linearmente de 1064 $nm$ . Dados retirados de (Weber et al., 1978). . . . .	63
4.4	Resumo dos resultados obtidos neste trabalho. . . . .	63

## Lista de Abreviações

Ti:Safira/Ti:sa	Titânio:Safira, cristal de Safira dopado com íons de Titânio.
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.</i>
PM	Fotomultiplicadora ( <i>Photomultiplier</i> ).
PL	Fotoluminescência ( <i>Photoluminescence</i> ).
PLRT	Fotoluminescência resolvida no tempo ( <i>Time Resolved Photoluminescence.</i> )
NIR	Espectroscopia no Infravermelho Próximo ( <i>Near Infrared Spectroscopy.</i> )
FT-NIR	Espectroscopia no Infravermelho Próximo por Transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy</i> ).
MIR	Infravermelho Médio ( <i>Medium Infrared</i> ).
FT-MIR	Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Medium Infrared Spectroscopy</i> ).
LEM	Laboratório de Espectroscopia em Materiais.
MIT	Instituto de Tecnologia de Massachusetts ( <i>Massachusetts Institute of Techn</i>
UCIL	<i>Union Carbide India Limited.</i>
HEM	Método de troca de calor ( <i>Heat Exchange Method</i> ).
GDD	Atraso de dispersão de grupo ( <i>Group Delay Dispersion</i> ).

# 1 Introdução

A Safira é um cristal proveniente do mineral Óxido de Alumínio ( $Al_2O_3$ ) quando dopado com o íons de Titânio ( $Ti^{3+}$ ) é conhecido como cristal de Titânio:Safira (Ti:Safira). Apesar de ser encontrado na natureza, este cristal começou a ser sintetizado pela indústria em 1902 pelo método de Verneuil (Ribeiro e Prado, 2010). A partir da década de 60 se iniciaram os estudos referentes às características espectroscópicas da Safira, isto é, como este material se comporta quando submetido a diferentes estímulos de energia (Cottrell et al., 1966; Nelson et al., 1966); mas apenas em 1982 os cristais de Ti:Safira começaram a ser utilizados como meio de ganho de cavidades ópticas (Moulton, 1982, 1986).

No trabalho apresentado por Moulton em 1986, é mostrado em detalhes as características do primeiro laser de estado sólido ao usar o  $Ti^{3+}$  como íon ativo, a sua espectroscopia básica – absorção, fotoluminescência e tempo de vida – e propriedades de operação do laser em regime pulsado e contínuo. A operação desta cavidade a partir do cristal  $Ti : Al_2O_3$  foi observada pela primeira vez por bombeamento longitudinal do mesmo cristal usando um laser de corante com emissão em  $503\text{ nm}$ , obtendo-se uma emissão em  $750\text{ nm}$  à  $760\text{ nm}$ . Outro bombeio utilizado foi o laser de Nd:YAG dobrado em frequência emitindo  $532\text{ nm}$ , com este bombeio foi possível obter no regime pulsado inicialmente pulsos na ordem de  $ns$  ( $10^{-9}s$ ) (Moulton, 1986).

## 1.1 Objetivos e Justificativas

Esse trabalho é resultado de uma parceria com o Laboratório de Lasers e aplicações que tem como objetivo caracterizar o cristal de Ti:safira a partir de quatro técnicas espectroscópicas – absorção, fotoluminescência, lente térmica e Z-Scan no Laboratório de Espectroscopia e Materiais – que será utilizado como meio de ganho em uma cavidade óptica. A caracterização de um material é essencial para o amplo entendimento de suas possíveis aplicações. Cada um dos procedimentos adotados neste estudo buscam analisar por diferentes perspectivas a interação da radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta

(UV), visível (Vis) e infravermelho (IR) com o cristal.

A absorção óptica acontece quando ocorrem transições entre níveis eletrônicos de uma molécula devido a mudança de energia quando esta é atingida por fótons. Para que este processo ocorra é necessário que tais transições correspondam à diferença de energia entre dois estados eletrônicos da molécula com o fóton de luz incidente. O espectro que pode ser analisado após este processo é caracterizado pela intensidade de luz absorvida. Em posse dessa informação é possível, pela técnica da fotoluminescência, excitar o material exatamente na sua região de absorção e quantificar a emissão do material. Na espectroscopia de lente térmica a amostra a ser analisada é exposta a um feixe de laser, o que gera calor como consequência do processo de conversão não-radiativa da energia absorvida pela amostra. O calor gerado faz com que o índice de refração da amostra varie, mostrando um formato de lente do tipo convergente ou divergente. Este índice possui uma componente linear e uma não-linear, sendo que a segunda necessita de fontes de alta intensidade de emissão para sua análise. A técnica de Z-Scan propicia o estudo da não linearidade do índice de refração dos materiais, utilizando uma montagem com um laser pulsado para este objetivo.

A principal motivação para este trabalho surgiu na montagem de uma cavidade óptica que utilizava o cristal de Ti:Safira como meio de ganho (Silva, 2015). Esse laser foi construído para ser utilizado como pente de frequência em medidas que necessitam de alta precisão. Entretanto, a montagem apresentou divergências no espectro de saída do laser em relação a outras cavidades de mesma configuração já existentes com a mesma configuração (Nogueira, 2007). Além disso, diferentes processos de crescimento e dopagens do cristal são utilizadas, dependendo da época e do fabricante. Isso motivou uma investigação mais profunda das características do cristal que estava sendo utilizado, das prováveis causas das divergências encontradas e das suas consequências para a utilização do laser como pente de frequência.

Por último, é importante ressaltar que este estudo supre uma carência de dados do comportamento térmico do cristal, que não se encontravam disponíveis na literatura, e atualiza os demais estudos espectroscópicos com a utilização de equipamentos e métodos mais modernos.

## 1.2 Estrutura do Trabalho

Esta dissertação está estruturada em quatro capítulos que pospõe-se à presente introdução.

O capítulo 2 apresenta de maneira breve a história da manufatura de cristais, com destaque para a Safira. Mostra-se a estrutura interna do cristal Ti:Safira, seus níveis de energia e suas principais aplicações.

O capítulo 3 expõe a teoria e a técnica de cada montagem utilizada para a caracterização do cristal, além de conceitos básicos e fundamentais para cavidades ópticas.

No capítulo 4 são analisadas as medidas referentes a cada procedimento aplicado no cristal de Ti:Safira e são conduzidas as comparações com dados já publicados anteriormente, tomando como base a teoria apresentada no capítulo 3.

Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões e considerações finais.

## 2 Sólidos Cristalinos

### 2.1 Introdução

Durante o século XIX os mineralogistas franceses alcançaram grandes avanços com a produção artificial das primeiras variedades de gemas <sup>1</sup>, como o coríndon (safira e rubi), berilo (esmeralda, heliodoro, morganita), turmalina e diamante, entre outros minerais. As primeiras tentativas documentadas ocorreram em 1819, com o derretimento de dois rubis pequenos para a formação de um maior; seguidas pela geração de microcristais de óxido de alumínio em 1837 e o desenvolvimento de um método de fluxo por Edmond Frémy em 1877 (Antique Jewelry University, 2017). Entretanto, a primeira técnica a obter sucesso comercial foi a fusão na chama, também chamada de processo de Verneuil, desenvolvida em 1902 pelo químico francês Auguste Verneuil e que teve a sua patente americana concedida em 1911 (Verneuil, 1911). Outros métodos foram desenvolvidos posteriormente, como o de Czochralski em 1918 e os aprimoramentos de métodos hidrotermais e de fluxo no fim dos anos 50.

A Segunda Guerra Mundial levou a um corte no suprimento de cristais sintéticos para os Estados Unidos durante a década de 40, até então produzidos em escala industrial apenas na Suíça, França e Alemanha. A convite do governo norte-americano a *Linde Air Products Company* – à época uma subsidiária da *Union Carbide & Carbon Corporation* – iniciou pesquisas com adaptações do método de Verneuil e o fornecimento de cristais de rubi e safira para fins militares e tecnológicos, expandindo suas atividades também para mercado de jóias ornamentais no pós-guerra (Gemological Institute of America, 1943). A título de curiosidade, o maior acidente industrial da história ocorreu em uma planta de pesticidas da *Union Carbide India Limited (UCIL)* no ano de 1984 em Bhopal, na Índia. A UCIL também era uma subsidiária da *Union Carbide & Carbon Corporation*.

---

<sup>1</sup>Gemas são cristais naturais ou sintéticos, às vezes com aspecto áspero ou irregular, transformados pelo ser humano em objetos lapidados e atrativos. O conhecimento sobre gemas em Geociências está ligado à Mineralogia e Petrologia. Estas áreas estudam as características, o crescimento e as propriedades de minerais e a formação das rochas e do ambiente geológico onde se origina a maioria das gemas (Schultz-Güttler, 2017).



Figura 2.1: Micrografia óptica de vários rubis sintetizados. Fonte: Ribeiro e Prado (2010).

Dentre todas as suas características, a cor de uma pedra preciosa é considerada uma das mais importantes. A cor dos minerais pode surgir pela presença de íons metálicos, fenômenos de transferência de carga, efeitos de radiação ionizante, entre outras. A cor viva e características específicas fazem gemas como Rubis e Safiras estarem entre as mais conhecidas e admiradas do mundo.

### 2.1.1 Propriedades

O estado sólido é um estado físico da matéria, caracterizado por uma relativa ordenação espacial dos átomos numa estrutura, e apresenta uma série de propriedades distintas dos demais estados. Um exemplo dessas propriedades é a capacidade de suportar tensões, tanto no sentido paralelo quanto no perpendicular a uma de suas superfícies. A resistência oferecida a tais forças antes de chegar ao ponto de ruptura depende, contudo, da natureza dos átomos que constituem o corpo, bem como da forma como se ordenam e das forças de ligação que atuam no seu interior.

A passagem de uma substância do estado líquido ou gasoso para o estado sólido acontece geralmente devido a uma diminuição da sua temperatura ou a um aumento da pressão externa. A passagem do estado líquido para o sólido denomina-se solidificação ou cristalização, e a mudança inversa de estado recebe o nome de fusão. Ambos os processos envolvem uma variação intrínseca e idêntica de equilíbrio energético, constante para cada material e conhecida como calor de fusão. A passagem direta de sólido a gás, ou sublimação,

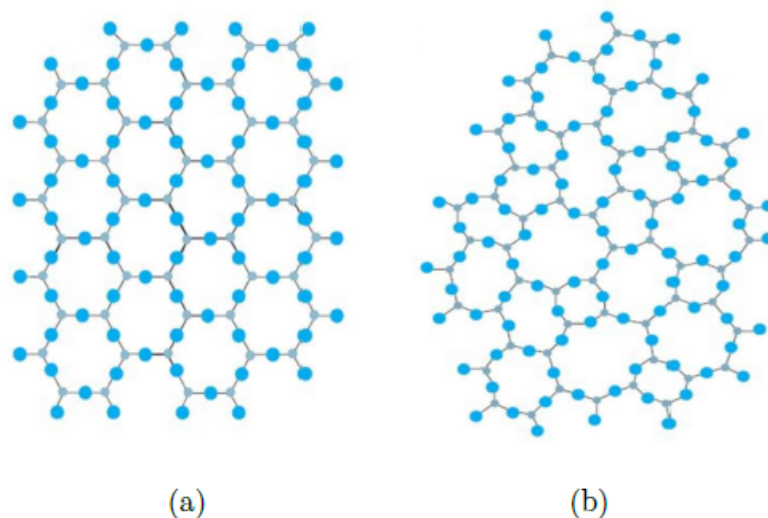


Figura 2.2: Representação bidimensional da estrutura molecular (a) sólido cristalino, com estrutura simétrica e periódica e (b) representação de um sólido amorfo, ausente de simetria e periodicidade de longo alcance. Fonte: Silva (2011).

realiza-se a baixas pressões (Carmo, 2011).

Os sólidos podem ser classificados em duas categorias: sólidos cristalinos e sólidos amorfos. Os amorfos se caracterizam por não possuírem uma estrutura atômica bem definida, ou seja, na maioria das vezes a ordenação espacial é aleatória, como pode ser visto na figura 2.2 (b). Os exemplos mais comuns de sólidos amorfos são: os plásticos, os vidros, os sabões, as parafinas e muitos outros compostos orgânicos e inorgânicos. Uma das principais características dos sólidos amorfos é a falta de um ponto fixo de fusão, o que faz com que a passagem do estado sólido para líquido ocorra rapidamente.

### Sólidos Cristalinos

A palavra cristal vem do grego *krystallos* e significa tanto gelo quanto quartzo (Branco, 1943). Pensava-se que o quartzo incolor fosse gelo supercongelado, que nunca derreteria. Os sólidos cristalinos, ao contrário dos amorfos, apresentam uma organização interna de sua estrutura, conforme apresentado na figura 2.2 (a). Nesses sólidos, os átomos, moléculas ou íons estão organizados num padrão bem definido, se repetindo no espaço com uma geometria específica.

Durante o processo de solidificação dos cristais, os átomos ou moléculas fundamentais que os compõem se dispõem espacialmente numa forma geométrica ordenada. Os microcristais básicos são as células componentes das redes cristalinas do sólido, podendo



assumir diversas formas, como cúbicas, tetragonais, ortorrômbico, hexagonais, triagonais, monoclinico e triclinio. A pequena rede espacial, unidade do sistema de cristalização do sólido, repete-se indefinidamente nas três direções do espaço (Andreeta, 1999).

A partir de uma perspectiva geral, distinguem-se quatro tipos de sólidos cristalinos:

- **Cristais iônicos:** Neste tipo de cristal as unidades estruturais são os íons, tendo sua condutividade elétrica e calorífica aumentada proporcionalmente com a temperatura. Possuem a característica de serem quebradiços. Exemplo: NaCl, CsCl.
- **Cristais covalentes:** As suas unidades estruturais são os átomos, ligados por ligação covalente. Ao contrário dos sólidos iônicos, os covalentes se comportam como isolantes elétricos, devido à ausência de carga elétrica na banda de condução em sua estrutura. Exemplos: diamante, silício e germânio.
- **Cristais moleculares:** As unidades estruturais são as moléculas, geralmente com baixo ponto de fusão e ebulição. Exemplos: hélio seco, dióxido de carbono solidificado, água, enxofre.
- **Cristais Metálicos:** Em oposição aos sólidos iônicos, esses cristais são firmes e não quebradiços. São considerados bons condutores. Exemplos: alumínio, ferro e cobre.

### Crescimento de Cristais

A formação de cristais divide-se em dois processos: a nucleação e o crescimento. A nucleação compreende a junção de algumas dezenas ou centenas de átomos, íons ou moléculas em uma rede tridimensional periódica que já possui algumas faces – o núcleo. O crescimento ocorre a partir do contínuo bombardeamento desta rede tridimensional inicial pelos demais átomos, íons ou moléculas que se encontram em solução e/ou fundidos durante a síntese. Eles se chocam repetidamente o núcleo devido à agitação térmica, e terminam por se prender a uma de suas faces quando este choque se dá em uma posição cujo potencial de interação é mínimo, resultando no crescimento regular do cristal (Universidade de Coimbra, 2003).

A preparação de um monocristal é mais difícil do que a de um material policristalino, isto é, um sólido que se constitui de diversos cristais com orientações e dimensões aleatórias.

Entretanto, monocristais apresentam vantagens relevantes para aplicações tecnológicas, como a uniformidade na composição, anisotropia e a ausência de rupturas em suas bordas. A carência dessas vantagens resulta em alterações das propriedades físicas dos materiais policristalinos, como a sua absorção óptica e aprisionamento de elétrons de condução. (Andreeta, 1999).

Dentre as aplicações tecnológicas dos monocristais, destacam-se aquelas em circuitos integrados eletrônicos e ópticos, memórias ópticas, lasers de estado sólido, defletores ópticos, guias de onda, detectores de radiação, supercondutores de altas temperaturas, ferramentas de corte e usinagem de refratários.

Nos processos de preparação de cristais diversas técnicas podem ser utilizadas. É usual, entretanto, classificá-las dentro das três categorias principais apresentadas na tabela 2.1. A escolha do método depende fundamentalmente das propriedades físicas e químicas do composto que devem ser preservadas, bem como de restrições termodinâmicas do processo.

Tabela 2.1: Método de Preparação de Cristais. Fonte: Andreeta (1999).

Características	Método		
	Fusão	Solução	Vapor
Temp. de crescimento	Temp. de fusão (TF)	Menor que TF	Menor que TF
Composição entre as fases	Similar	Diferente	Similar ou diferente
Velocidade de crescimento	Alta (mm/hora)	Baixa (mm/dia)	Baixa (mm/dia)
Forma geométrica	Determ. pela técnica	Faces naturais	Faces naturais
Pureza dos cristais	Alta	Baixa	Alta
Perfeição estrutural	Baixa	Alta	Alta

## 2.2 Cristal de Titânio:Safira

Dentre os cristais sintetizados, a Safira é o material que temos interesse neste trabalho. Por ser um material que suporta baixas temperaturas, a Safira tem aplicação principalmente na área de pesquisa. Quando possuem impurezas de Titânio ( $Ti^{3+}$ ) podem ser aplicadas para a montagem de lasers pulsados (Silva, 2015), em especial os com pulsos ultracurtos (Nogueira, 2007; Karlsson et al., 1996; Naganuma e Mogi, 1991). Pela enorme aplicabilidade do coríndon principalmente em aplicações industrial e comercial, pouco se sabia sobre o

processo de cristalização. As empresas normalmente possuem a política de segredo sobre os detalhes relativos aos métodos empregados. Não existe um contexto histórico amplo sobre gemas sintetizadas, mas nos últimos anos devido as pesquisas em universidades, estes processos já são publicados e várias técnicas empregadas para o crescimento de gemas sintéticas têm sido descritas em publicações, como os métodos de fusão na chama (processo ou modificação de Verneuil) (Ribeiro e Prado, 2010), Czochralski (Kusuma et al., 2010), hidrotermal e o método do fluxo, além do processo vapor-líquido-sólido (Ribeiro, 2010).

Dentre todos, os métodos hidrotermal e do fluxo são os de mais fácil utilização. Particularmente, o método do fluxo permite o crescimento de cristais em temperatura abaixo do seu ponto de fusão, exigindo estados de supersaturação que podem ser obtidos com relativa facilidade por um processo lento de resfriamento, fluxo de evaporação, ou técnica temperatura-gradiente. O método de fluxo consiste na dissolução do material que se pretende cristalizar (soluto) em um composto fundido (fluxo), que atua como solvente e se evapora durante o processo em alta temperatura, aumentando a concentração de soluto na solução, que então se precipita e cristaliza (Ribeiro e Prado, 2010).

Na década de 60, foi possível por Theodore Maiman a montagem do primeiro laser, onde um cristal de Rubi sintetizado foi o meio de ganho desta cavidade. Este laser emitia pulsos na ordem de milissegundos ( $10^{-6}s$ ) com comprimento de onda de  $694,3nm$  (Seara da Ciência, 2013). Em 1964, Charles Hard Townes, Nicolay Gennadiyevich e Aleksandr Mikhailovich Prokhorov recebem Nobel pela construção de osciladores e amplificadores baseados no princípio maser-laser (The Nobel Foundation, 2014).

Na literatura, artigos acadêmicos sobre a espectroscopia de Safiras surgem apenas em 1966, quando Cottrell faz a medida da susceptibilidade magnética (Cottrell et al., 1966) e Nelson o primeiro espectro infravermelho de emissão da Rubi e da Safira (Nelson et al., 1966).

Só em 1982 em Munique na Alemanha, foi apresentado por Moulton o primeiro laser feito com o cristal de Titânio:Safira ( $Al_2O_3 : Ti^{3+}$ ) (Moulton, 1986), mas só três anos depois foi publicado a montagem desta cavidade e sua respectiva espectroscopia (Moulton, 1982).

### 2.2.1 Propriedades do Cristal de Ti:Safira

A Safira é uma gema proveniente do coríndon – mineral à base de Óxido de Alumínio. Sua rede cristalina  $\alpha - Al_2O_3$  é formada por íons  $Al^{3+}$  e  $O^{2-}$ , como visto na figura 2.3. Quando esta rede é dopado com íons de Titânio ( $Ti^{3+}$ ), é conhecida como cristal de Ti:Safira ( $Ti : Al_2O_3$ ), como apresentado na figura 2.4.

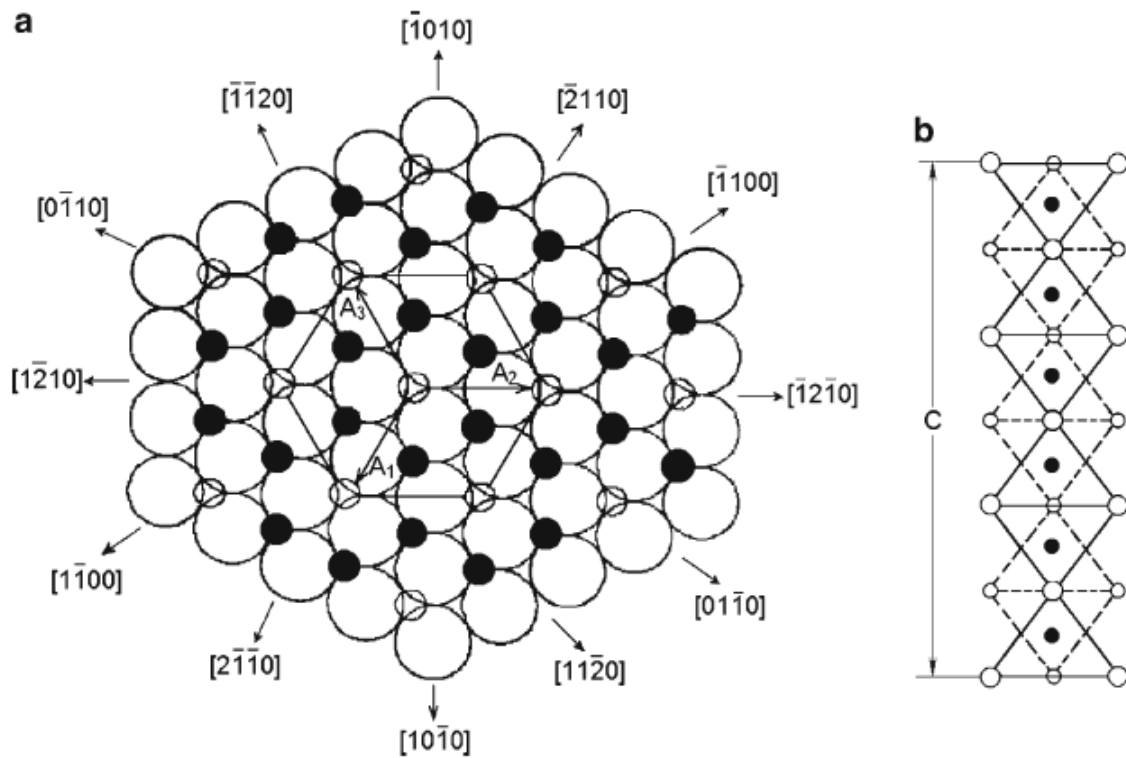


Figura 2.3: (a) Arranjo esquemático do  $Al^{3+}$  (círculos pretos) e buracos octaédrico (pequenos círculos ocos) entre duas camadas de  $O^{2-}$  (grandes círculos ocos) no plano basal (a camada superior  $O^{2-}$  não é mostrado). (b) Esquema de empacotamento dos íons  $O^{2-}$  e  $Al^{3+}$  na direção do eixo C. Fonte: Dobrovinskaya et al. (2009).

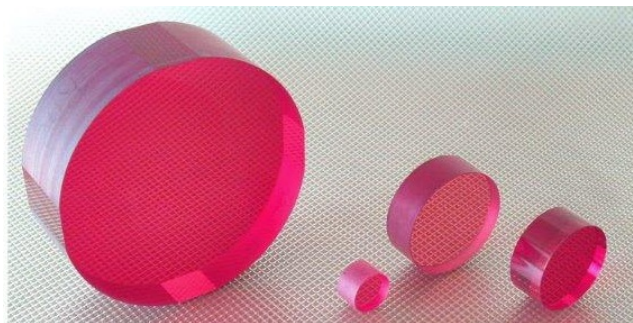


Figura 2.4: Amostra: cristal Titânio:Safira. Fonte: GT Advanced Technologies (2017).

Este cristal possui um sistema de cristalização com simetria espacial hexagonal. Na figura 2.5 apresenta-se o diagrama de energia simplificado do  $Ti^{3+}$  e a orientação dos

orbitais eletrônicos 3d. No cristal  $Ti:Al_2O_3$ , o elétron 3d interage eletrostaticamente com as cargas eletrônicas de seis íons de oxigênio circundantes que estão posicionados nos cantos de um octaedro (Wall e Sanchez, 1990).

O item (a) da figura 2.5 mostra a diferença de energia necessária para a excitação do sistema (aproximadamente  $500\text{ nm}$ ), e a absorção de luz neste comprimento de onda provoca transições do estado fundamental T para o estado excitado E.

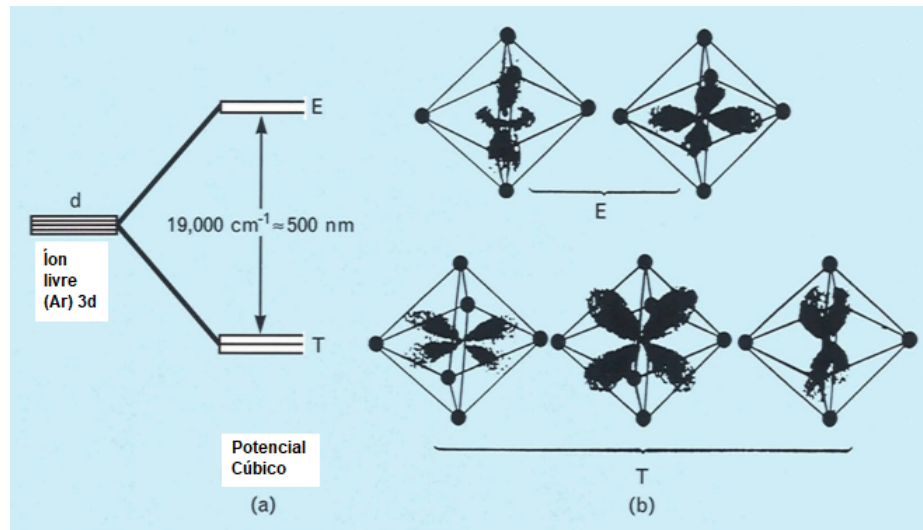


Figura 2.5: (a) O diagrama do nível de energia simplificado do  $Ti^{3+}$ . O campo cristalino da rede de safira remove a degeneração quádrupla do nível do estado fundamental do íon livre para um estado fundamental tríplice T e um estado excitado de duplete E. (b) A orientação dos orbitais eletrônicos 3d com respeito aos átomos de oxigênio vizinhos mais próximos coordenados octaedricamente. Fonte: Wall e Sanchez (1990).

A figura 2.6 mostra o diagrama do nível de energia para o  $Ti:Al_2O_3$  em que os efeitos do acoplamento de fônon estão incluídos. O eixo x mostra o deslocamento do íon  $Ti^{3+}$ . As transições ópticas são representadas como linhas no eixo y. As curvas gaussianas nos pontos A e C representam a probabilidade de encontrar o  $Ti^{3+}$  em uma posição particular no estado vibracional mais baixo dos níveis T e E, respectivamente. Além disto, é possível ver a absorção de luz na transição do ponto A para o B, resultando na ampla absorção do verde-azul no cristal. A transição de C para D mostra a emissão de luz.

A região de absorção e emissão do cristal de Ti:safira pode variar entre  $400\text{ nm}$  e  $600\text{ nm}$  em alguns  $nm$  dependendo de sua dopagem como apresentado na tabela 2.2. O gráfico mais citado na literatura para essas emissões pode ser observado na figura 2.7, sendo este espectro a principal referência para diversos trabalhos envolvendo este cristal (Moulton, 1986).

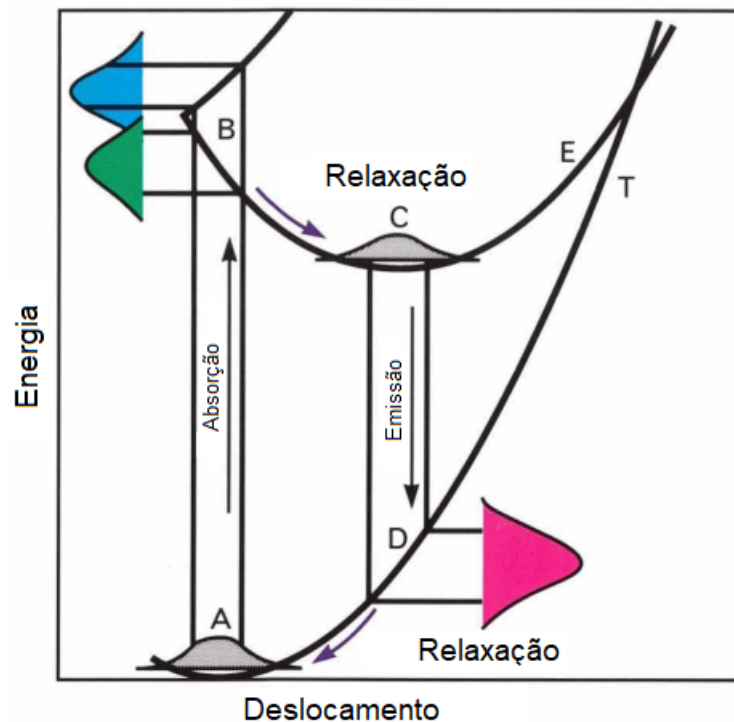


Figura 2.6: O diagrama configurado  $Ti:Al_2O_3$ . A energia dos estados eletrônicos é descrita no eixo y, em relação ao deslocamento do íon  $Ti^{3+}$  no eixo x. A absorção é indicada pela transição vertical de A para B e ocorre na região azul-verde do espectro como indicado à esquerda. A emissão de luz é indicada pela transição de C para D e ocorre na região vermelho para infravermelho do espectro, conforme indicado à direita. Fonte: Wall e Sanchez (1990).

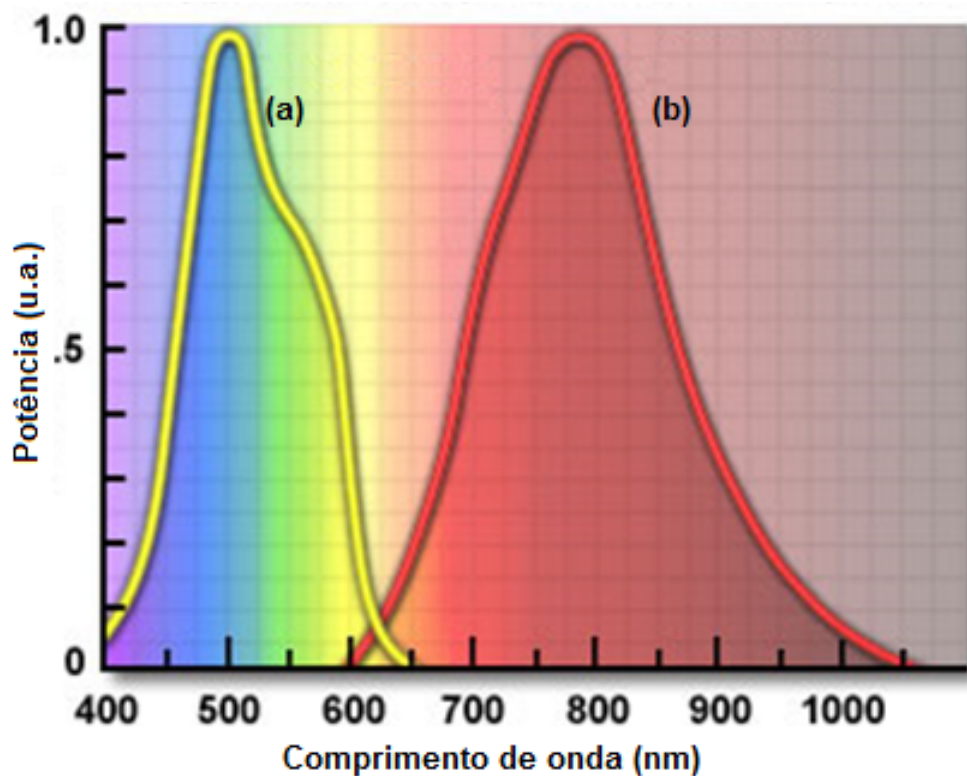


Figura 2.7: (a) Absorção cristal Ti:safira e (b) emissão cristal Ti:safira. Fonte: Moulton (1986).

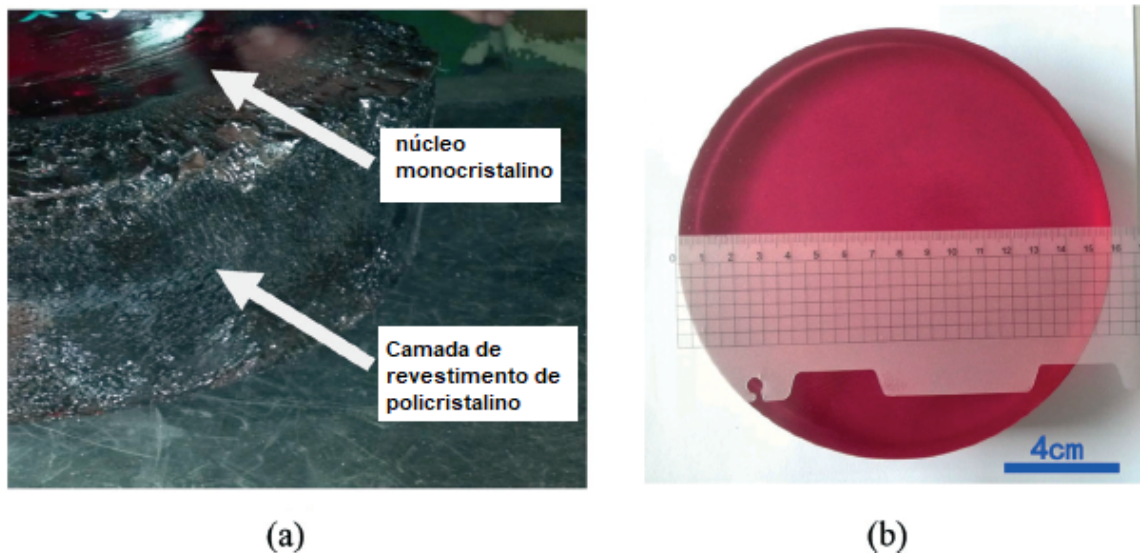


Figura 2.8: (a) Crescimento do cristal Ti:safira (b) e cristal Ti:safira com 157  $mm$  de diâmetro. Fonte: Ning et al. (2015).

Um dos estudos mais recentes publicado sobre o crescimento do cristal de Ti:Safira foi feito em 2015 (Ning et al., 2015). Neste trabalho é apresentado o crescimento de um cristal de Ti:safira com 157  $mm$  de diâmetro e 28  $mm$  de espessura pelo Método de troca de calor (HEM – *Heat Exchanger Method*), visto na figura 2.8. Foram realizadas caracterização baseada em espectroscopia de difração de raios-X, espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção e fluorescência, mostrado nas figuras 2.9 e 2.10 respectivamente.

Nas tabelas 2.2 e 2.3 são apresentados os valores específicos do cristal de Ti:Safira fornecido pela empresa *GT Advanced Technologies*. Esses valores podem variar dependendo da espessura e dopagem do cristal analisados, e serão a base para a comparação da espectroscopia apresentada neste trabalho.

### Aplicação do cristal Ti:safira

A principal aplicação dos cristais de Ti:Safira é para uso como meio de ganho em cavidades de laser com pulsos ultrarrápidos, devido a sua ampla emissão, que pode variar de 650  $nm$  a 1050  $nm$  com excelente eficiência. Este laser será discutido na seção 2.4, mas antes disto será apresentado uma revisão sobre cavidades ópticas gerais na seção 2.3.



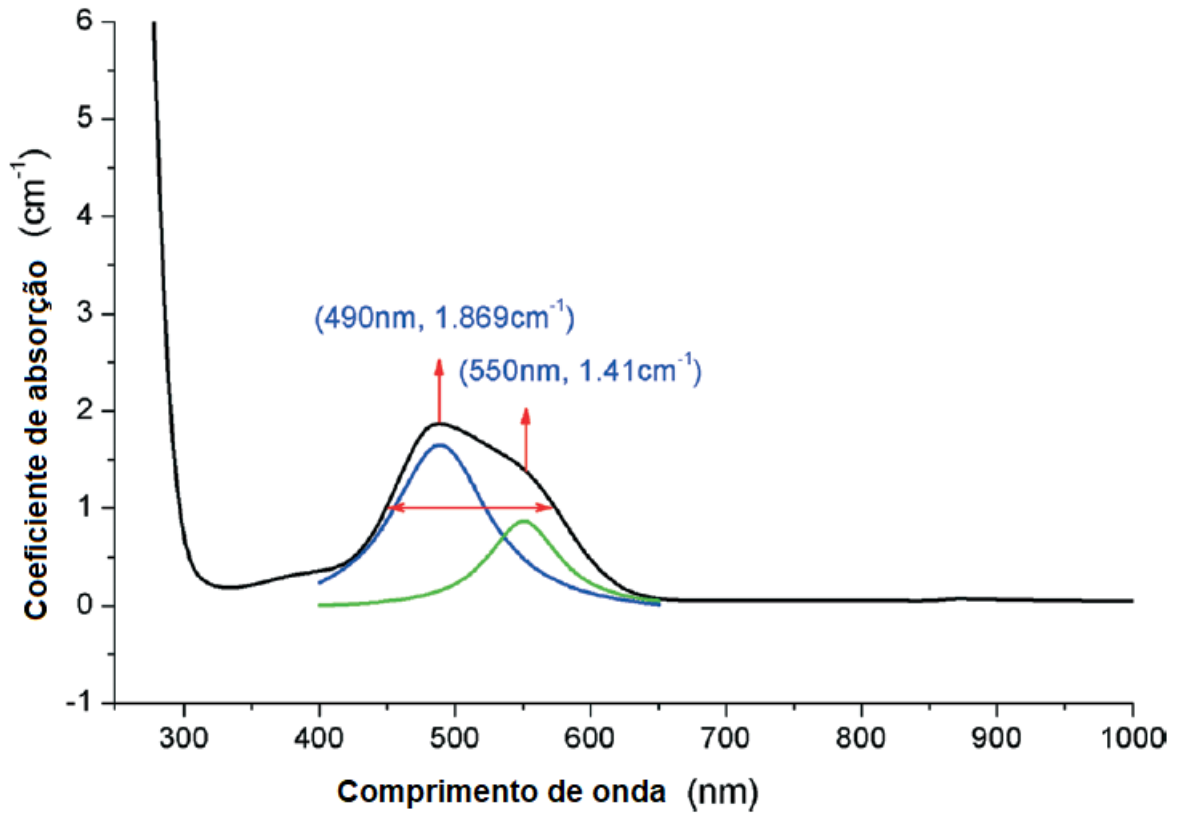


Figura 2.9: Espectro de absorção do cristal Ti:Safira. Fonte: Ning et al. (2015).

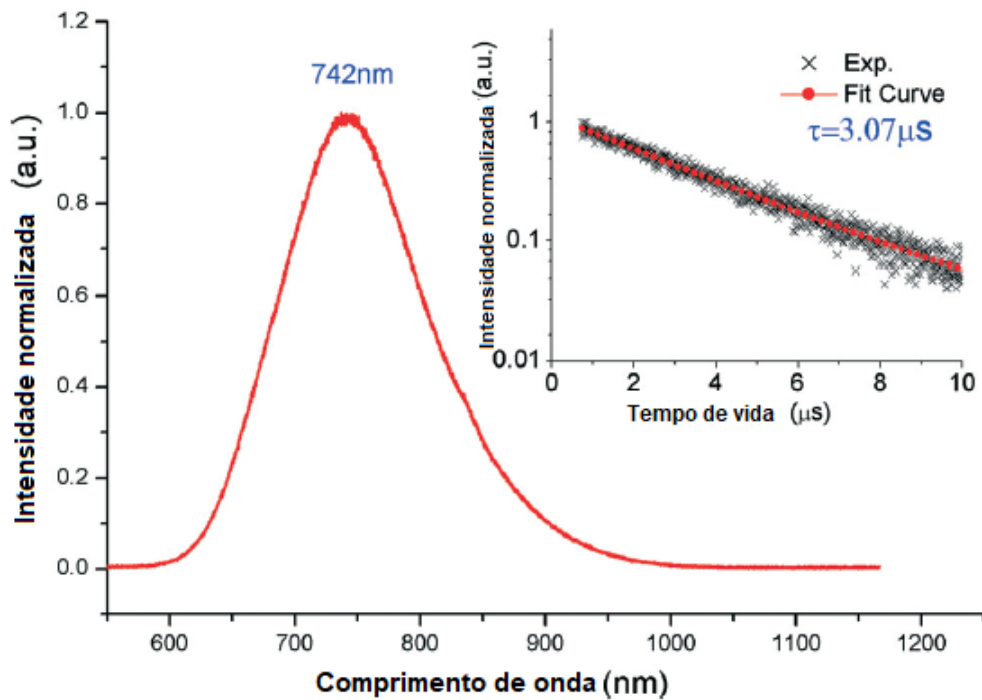


Figura 2.10: Espectro de fluorescência e curva de decaimento do cristal Ti:safira. Fonte: Ning et al. (2015).



Tabela 2.2: Especificações fornecidas pelo fabricante GT Advanced Technologies. Fonte: GT Advanced Technologies (2017).

GT Advanced Technologies	
Fórmula Química	$Ti^{3+} : Al_2O_3$
Estrutura Cristalina	Hexagonal
Condutividade Térmica	$0.11 cal / (^{\circ}C \cdot s \cdot cm)$
Densidade	$3.98 g / cm^3$
Ponto de Fusão	$2050^{\circ}C$
Tempo de vida	$3.2 \mu s (T = 300K)$
Absorção	$400 - 600 nm$
Emissão	$650 - 1200 nm$
Pico de Emissão	$800 nm$
Pico de Absorção	$514 nm$
Índice de Refração	$1.76 @ 800 nm$

Tabela 2.3: Na coluna 1 apresenta-se diferentes dopagens do Óxido de Titânio ( $Ti_2O_3$ ) em porcentagem. Na coluna 2,3 e 4 **a** é o coeficiente de absorção dado em  $cm^{-1}$  para  $490 nm$ ,  $514 nm$  e  $532 nm$  respectivamente. Fonte: GT Advanced Technologies (2017).

$Ti_2O_3$ [wt %]	<b>a</b> , [ $cm^{-1}$ ] @ $490 nm$	<b>a</b> , [ $cm^{-1}$ ] @ $514 nm$	<b>a</b> , [ $cm^{-1}$ ] @ $532 nm$
0.03	0.7*	0.6	0.5
0.05	1.1	0.9	0.8
0.07	1.5	1.3	1.2
0.10	2.2	1.9	1.7
0.12	2.6	2.2	2.0
0.15	3.3	2.8	2.5
0.20	4.3	3.7	3.4
0.25	5.4	4.6	4.1

\* Os valores apresentados possuem precisão de  $0.05 cm^{-1}$

## 2.3 Laser

Max Planck em 1900 encontrou a derivação teórica para a descrição do espectro de emissão de um corpo negro. A teoria de Planck enuncia que a intensidade da distribuição da frequência angular  $I(\omega)$  em um pequeno intervalo de frequência  $d\omega$  pode ser representada de maneira simplificada pela equação abaixo Rullière (2003):

$$I(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{\hbar\omega \pi^2 c^2 (e^{\overline{KT}} - 1)} \quad (2.1)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \implies \text{Constante de Planck.}$$

$$K \implies \text{Constante de Boltzmann.}$$

Em 1905 Albert Einstein postulou a quantização da energia eletromagnética, a fim

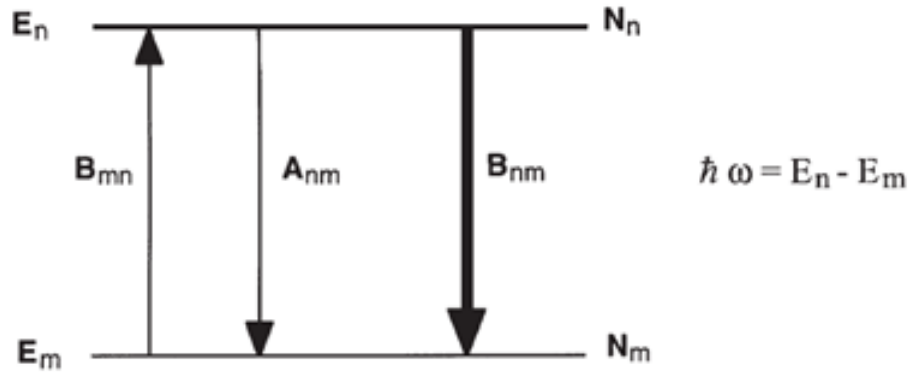


Figura 2.11: Diagrama de energia de um sistema atômico de 2 níveis. Fonte: Rullière (2003).

de dar a primeira interpretação do efeito fotoelétrico. Foi questionado durante um tempo qual a compatibilidade entre essa teoria quantizada e a formulação de Planck.

Em 1913 Bohr publicou seu modelo atômico, no qual os elétrons são limitados para ficar em níveis de energia fixos. Dois elétrons nos níveis  $n$  e  $m$  possuem, respectivamente, energia  $E_n$  e  $E_m$  (referenciado para algum nível fundamental). Um quantum de luz, chamado de fóton, com energia  $\hbar\omega = E_n - E_m$ , é absorvida com uma probabilidade  $B_{mn}$  e a sua energia é transferida para um elétron saltando do nível  $m$  para  $n$ .  $A_{nm}$  é a probabilidade de que o elétron do nível  $n$  decaia para  $m$ , emitindo um fóton com a mesma energia. Este processo é conhecido como emissão espontânea, podendo ser observado na figura 2.11. Einstein apresentou o postulado da emissão induzida ou estimulada, em que deve existir, além de  $A_{nm}$ , outro canal de excitação com probabilidade de decaimento  $B_{nm}$ . Esta nova emissão só ocorre quando o campo eletromagnético  $\hbar\omega$  está presente na vizinhança dos níveis de energia.  $A_{nm}$ ,  $B_{mn}$  e  $B_{nm}$  são conhecidos como os coeficientes de Einstein. Isto pode ser formalizado em uma equação simples de conservação de energia.

$$N_m B_{mn} I(\omega) = N_n B_{nm} I(\omega) + N_n A_{nm} \quad (2.2)$$

Para um fóton, a probabilidade de ser absorvido é igual à de ser emitido por estimulação. Estes dois efeitos são perfeitamente simétricos: ambos ocorrem quando um campo eletromagnético está presente em torno de um átomo. Quando a probabilidade de absorção da luz é conhecida, então, a probabilidade de emissão estimulada e espontânea

também são conhecidas. De acordo com a teoria de Einstein, três processos diferentes podem ocorrer durante a interação da luz com a matéria, como descrito abaixo.

### Absorção

Neste processo, um fóton do campo de radiação desaparece e a energia é transferida para um elétron quando muda do estado de  $E_m$  para  $E_n$ . A probabilidade de um elétron se submeter à transição de absorção é  $B_{mn}$ .

### Emissão Espontânea

Quando está em um estado excitado  $E_n$ , um elétron em um átomo tem uma probabilidade  $A_{nm}$  de cair espontaneamente para  $E_m$ . A perda de energia potencial dá origem à emissão simultânea de um fóton com energia  $E = E_n - E_m$ . A direção, fase e polarização dos fótons são quantidades aleatórias.

### Emissão Estimulada

Este processo de emissão de luz ocorre apenas sob a influência de uma onda eletromagnética. Quando um fóton com energia  $\hbar\omega$  passa por um átomo excitado, ele pode estimular a emissão de um fóton duplo deste átomo. A probabilidade desta emissão é  $B_{nm}$ , rigorosamente igual à  $B_{mn}$ . O fóton gêmeo tem a mesma energia, a mesma direção de propagação, mesma polarização e a sua onda tem a mesma fase que o fóton induzido.

Os três processos descritos anteriormente podem ser observados na figura 2.12.

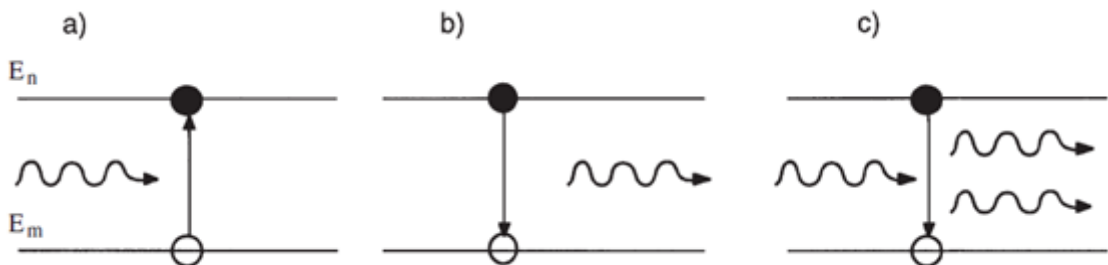


Figura 2.12: Os três processos de interação elétron-fóton elementares nos átomos: (a) absorção, (b) a emissão espontânea, (c) emissão estimulada. Fonte: Fowles (1975).



Figura 2.13: Cavidade geral de um laser.

### Funcionamento de uma cavidade laser

Lasers (LASER – *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) são elementos básicos para a construção de equipamentos que necessitam utilizar-se de pulsos ultracurtos. O laser não é apenas um amplificador, mas também uma cavidade ressonante óptica implementando uma retroalimentação positiva entre a luz emitida e o meio de amplificação.

Ao construir uma cavidade óptica é necessário pelo menos três requisitos fundamentais. Uma fonte de energia, um meio de ganho e no mínimo um par de espelhos. Essa configuração básica pode ser analisada na figura 2.13. O meio de ganho ou meio ativo é a parte do laser que possui átomos e/ou moléculas a serem excitadas para a geração de luz. Este meio pode ser sólido, líquido ou gás. É necessário uma fonte de energia para que excite os átomos do estado fundamental para o excitado, iniciando o processo de emissão de luz espontânea quando o átomo volte para seu estado fundamental. Com os espelhos é possível manter o processo de absorção de energia continuamente induzindo o processo de emissão de luz estimulada.

O primeiro passo antes de montar uma cavidade é estudar o espectro do seu meio de ganho em relação a sua curva de absorção e fotoluminescência. Em seguida calcular o coeficiente de absorção e o tempo de decaimento, pois estes parâmetros permitem determinar se o meio apresentará inversão de população, podendo então efetuar o processo de emissão estimulada (Silva et al., 2014).

### Tipos de cavidades

Na figura 2.13 foi mostrado um esquema básico e essencial de uma cavidade, mas existem diversas possibilidades de geometria para montagens de cavidades ópticas, como por exemplo na figura 2.14, onde são apresentadas cavidades com variações de espelhos entre planos e côncavos

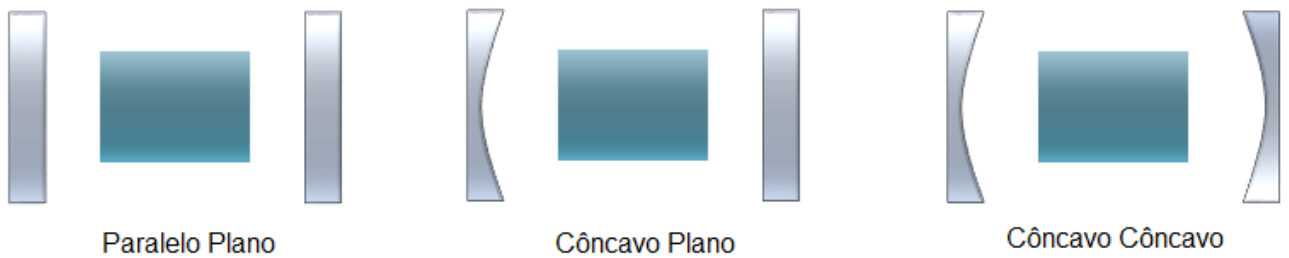


Figura 2.14: Alguns tipos de cavidade de laser.

### Sistema laser de 4 níveis

Para que ocorra uma transição atômica é necessário que o sistema possua mais de dois níveis, sendo possível o processo de emissão espontânea e estimulada. Considerando um sistema simples de 4 níveis como mostra a figura 2.15 item (a), neste caso tem-se um processo de relaxação do nível 3 para o nível 2, podendo resumir este sistema para um de 3 níveis, como apresentado na figura 2.15 no item (b).

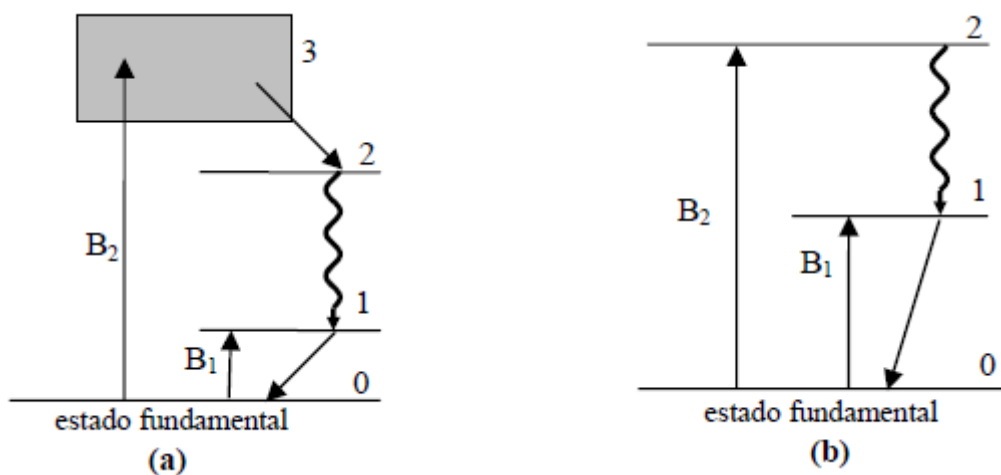


Figura 2.15: Sistema de (a) 4 níveis e (b) 3 níveis. Fonte: Zilio (2009).

## 2.4 Laser Titânio:Safira

Em 1982 pesquisadores do Laboratório de Lincoln no MIT utilizaram pela primeira vez o cristal de Ti:safira como meio de ganho para cavidades ópticas, onde foi possível obter pulsos menores que  $10^{-13}s$ . Atualmente já é possível obter pulsos com poucas dezenas de femtossegundos<sup>23</sup> –  $10^{-15}s$  (Wall e Sanchez, 1990). Características deste laser pode ser observado na figura 2.16.

O laser de Ti:Safira é um laser de estado sólido. A safira é um material que possui uma boa condutividade térmica, o que ajuda a minimizar possíveis efeitos térmicos, caso apareçam, permitindo o uso de alta potência no feixe de bombeamento (RP Photonics Encyclopedia, 2017).

Devido a absorção de luz do cristal de Ti:Safira na faixa de  $500\text{ nm}$  como visto na figura 2.7, a fonte externa de bombeamento deste laser precisa emitir luz nesta região do espectro eletromagnético. Pode-se citar como possíveis bombeio: o laser semiconductor com cristal de Nd:YAG dobrado em frequência ( $532\text{ nm}$ ) e o laser de vapor de cobre que emite no verde ( $510\text{ nm}$ ).

Para que haja oscilação laser dentro da cavidade do laser de Ti:safira é necessário que o cristal seja cortado em ângulo de *Brewster* (ângulo de polarização). Pois ao incidir luz não polarizada sobre uma interface de índice de refração  $n_1$  e  $n_2$  como apresenta-se na figura 2.17, a luz sai polarizada, com o campo elétrico paralelo a superfície, se o ângulo de incidência coincidir com o ângulo de Brewster.

Na figura 2.18 mostra o plano de máxima transmissão do cristal Ti:Safira cortado no ângulo de Brewster (Heikkinen e Anderson, 2017).

O esquema da cavidade óptica na qual o cristal analisado deste trabalho será utilizado esta descrito no esquema apresentado na figura 2.19, (Silva, 2015) e (Nogueira et al., 2015).

Este laser possui 4 espelhos, sendo 2 côncavos e 2 planos. Os espelhos planos são do tipo

---

<sup>21</sup> "femto" =  $10^{-15}$ , (INMETRO, 2012).

<sup>3</sup>Neste trabalho utiliza-se a grafia "femtossegundo", embora a grafia femtossegundos também seja correta. A instrução do Inmetro em sua página na internet (<http://www.inmetro.gov.br/>) é que "femto" é aceito apenas em textos não técnicos. No site da Academia Brasileira de Letras (<http://www.academia.org.br/>) e no dicionário Aurélio Porto Editora (2010) encontram-se os prefixos "femto" e "femto" com igual significado. Em nenhuma dessas fontes existe a palavra "femtossegundo" em qualquer grafia explicitamente, entretanto, nas páginas do inmetro e da Academia Brasileira de Letras existem, respectivamente, "milissegundos" e "milissegundos".

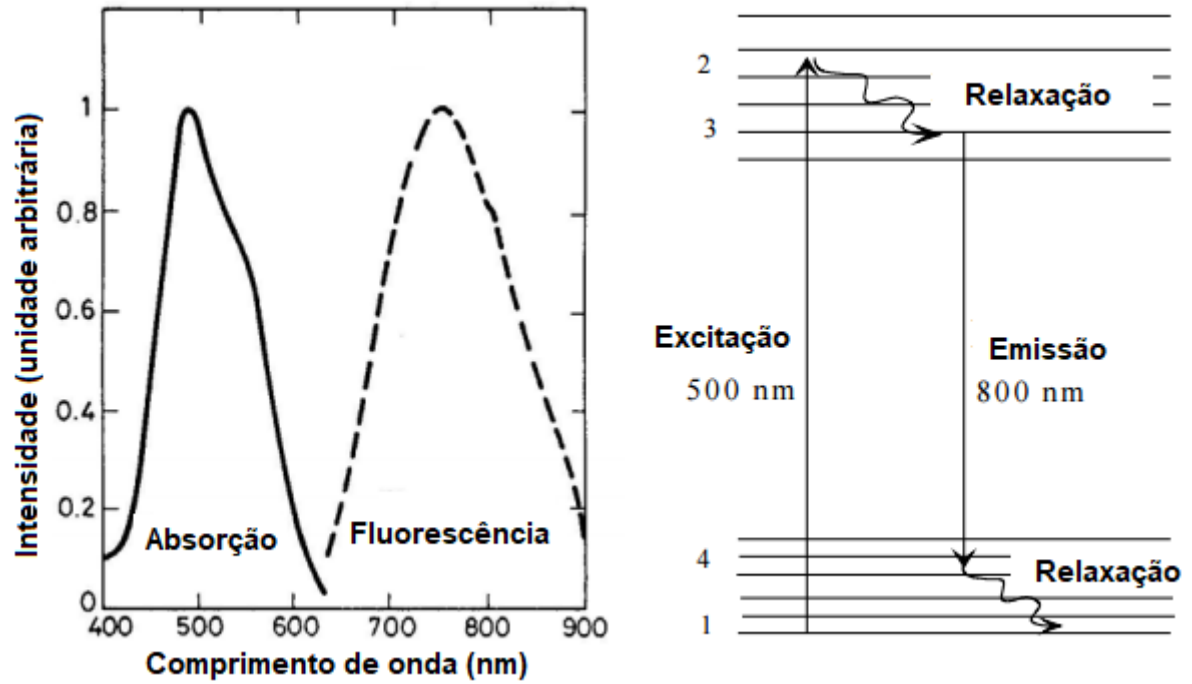


Figura 2.16: Bandas de absorção e emissão do cristal Ti:Safira (esquerda) e esquema do nível de energia de operação do laser (direita). Fonte: Apolonskiy (2017).

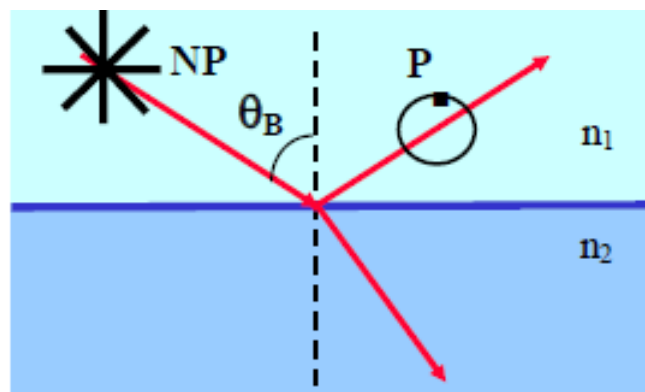


Figura 2.17: Polarização por reflexão. NP é a luz não polarizada e P é a luz polarizada.  $\theta_B$  é o ângulo de Brewster.  $n_1$  e  $n_2$  são diferentes índices de refração. Fonte: Zilio (2009).

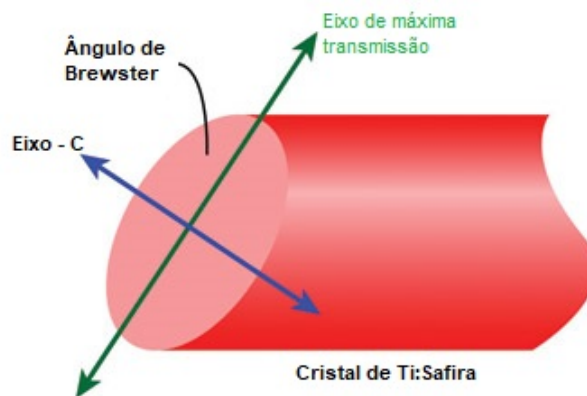


Figura 2.18: Cristal Titânio:Safira cortado em ângulo de Brewster. Fonte: Heikkinen e Anderson (2017).

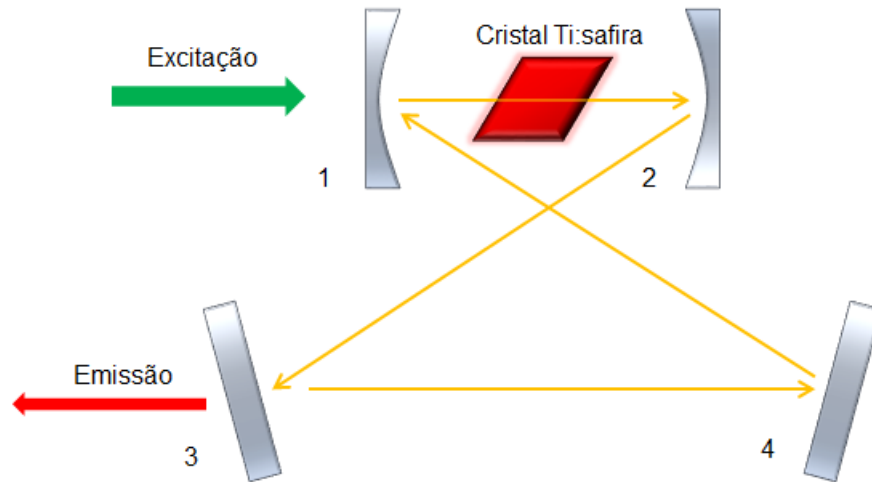


Figura 2.19: Esquema da cavidade óptica com 4 espelhos. Os espelhos 1 e 2 são espelhos côncavos o 3 e 4 são espelhos planos do tipo *chirpeds* como mostrado na figura 2.20.

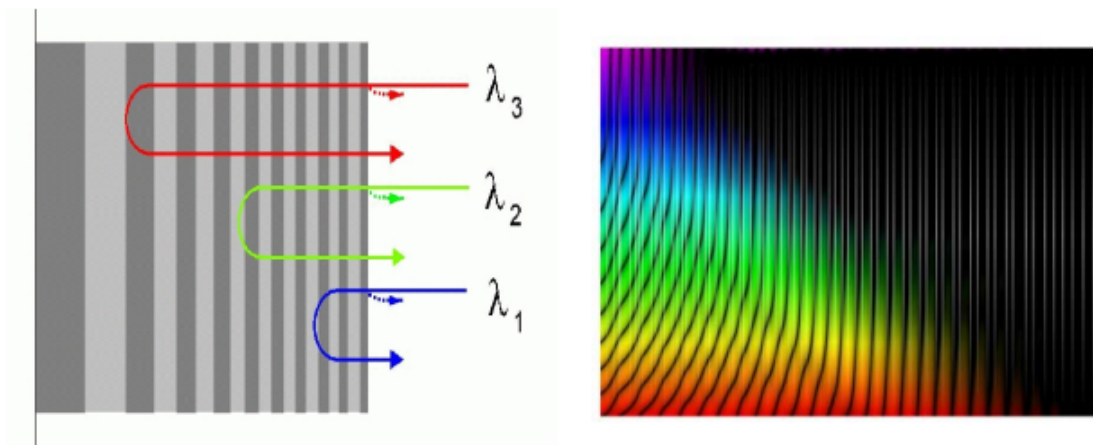


Figura 2.20: Esquema de um espelho de varredura utilizado para substituir ou complementar a atuação dos pares de prisma. Fonte: Apolonskiy (2017).

*chirpeds* como mostrado na figura 2.20. Esses tipos de espelhos possuem uma compensação de varredura, para tentar compensar a dispersão positiva adicionada pelo cristal de Ti:Safira (Nogueira, 2007). A dispersão introduzida na cavidade por este cristal de 3 mm é  $180 \text{ fs}^2$  (Silva et al., 2014), valor este que deve ser proporcional à espessura do cristal.

Na figura 2.21 mostra-se a cavidade óptica montada conforme o esquema da figura 2.19. Este é um laser que possui o cristal aqui analisado como meio de ganho. Tem como fonte externa de bombeio um laser de Nd:YAG dobrado em frequência e um conjunto de 4 espelhos para efetuar o sistema de retroalimentação da cavidade.

Os dados que foram medidos no trabalho de conclusão de curso (Silva, 2015), motivaram o estudo da espectroscopia deste cristal de Ti:safira, devido a melhora significativa na largura espectral da emissão do laser de 20 nm para 139 nm, quando adicionado um



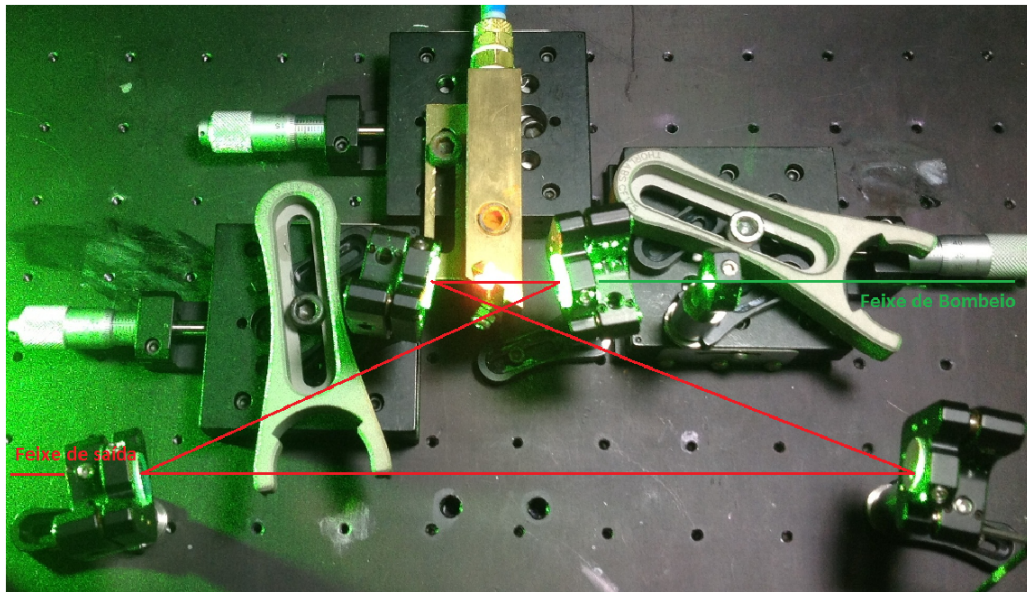


Figura 2.21: Foto da cavidade óptica do laser de Ti:Safira em desenvolvimento no Laboratório de Lasers e Aplicações. Potência de bombeio: 4 W, potência de saída 1,10 no regime contínuo de emissão e 0,62 W no regime pulsado. Fonte: Silva (2015), Silva et al. (2014) e Nogueira et al. (2015).

controle de temperatura para o cristal, esses dados são mostrados na tabela 2.4. Essa diferença também pode ser observada nos espectros apresentados em preto nas figuras 2.22(a) e 2.22(b). Além dos espectro de emissão do laser de Ti:Safira, nessas figuras é possível observar em vermelho em ambos os casos a dispersão de atraso de grupo (*GDD – Group Delay Dispersion*) calculada em relação aos espelhos utilizados na montagem da cavidade, essa é uma curva teórica, mas é possível verificar essa medida como interferometria de luz branca por exemplo.

Tabela 2.4: Tabela comparativa dos valores de potência e alargamento espectral do laser de Ti:Safira mostrado na figura 2.21. Na linha 1 são apresentados os valores antes da cavidade possuir um controle de temperatura para o cristal, já na linha 2 são apresentados os valores depois da implementação do controlador de temperatura com peltier no cristal. Fonte: Silva (2015).

Excitação de bombeio (W)	Emissão Contínua		Emissão Pulsada	
	Saída (W)	Saída (W)	Saída (W)	Alargamento Espectral (nm)
4	0,710	0,610		20
4	1,1	0,620		139

Neste capítulo foi apresentado uma breve revisão sobre o desenvolvimento de cristais sintetizados, as principais características das estruturas cristalinas, em especial o cristal de Safira quando dopado com íons de  $Ti^{3+}$ . Falou-se sobre as propriedades do cristal de Ti:Safira, como este material é utilizado como meio de ganho de lasers, sendo necessário

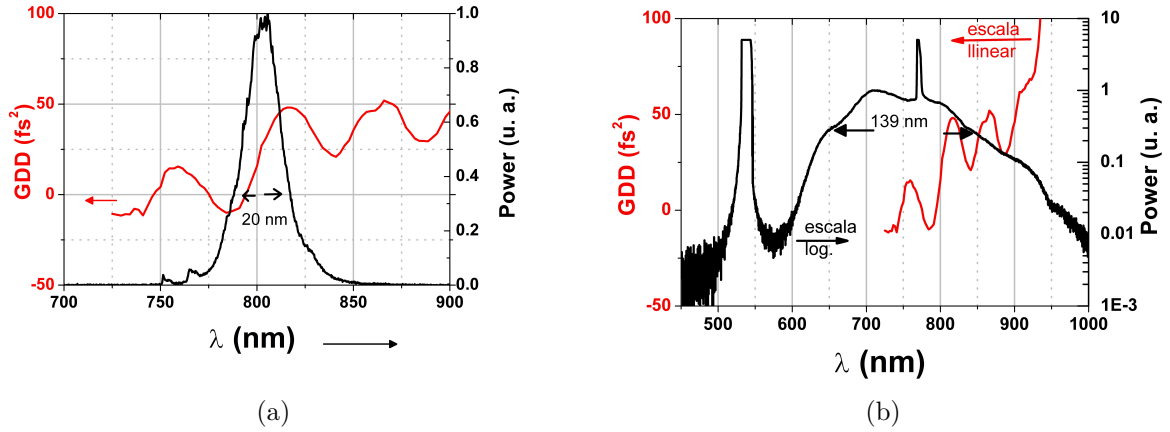


Figura 2.22: (a) - Em vermelho: Dispersão de atraso de grupo (*GDD – Group Delay Dispersion*) total da cavidade do laser de Ti:safira; Em Preto: espectro de saída do laser de Ti:safira com o cristal a  $50^\circ$ , com  $610\text{ mW}$  de potência de saída para  $4\text{ W}$  de potência de bombeamento na entrada do laser e  $1\text{ GHz}$  de taxa de repetição. (b) Em vermelho: GDD total da cavidade do laser de Ti:safira com o cristal a  $26^\circ$ ; Em Preto: espectro de saída do laser de Ti:safira, com  $620\text{ mW}$  de potência de saída para  $4\text{ W}$  de potência de bombeamento na entrada do laser e  $1\text{ GHz}$  de taxa de repetição. Ambos os espectros são referentes ao laser da figura 2.21. Fonte: Silva (2015).

uma revisão sobre o funcionamento básico de cavidades ópticas. Por fim foi citado os recentes trabalhos envolvendo a espectroscopia deste cristal. No próximo capítulo será discutido a teoria por trás das técnicas utilizadas neste trabalho e uma apresentação das montagens experimentais.

## 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo, apresenta-se de forma resumida os conceitos físicos necessários para este trabalho e as ferramentas para realização das técnicas espectroscópicas utilizadas.

A espectroscopia é o termo designado ao estudo da interação de radiação com a matéria como uma função dependente do comprimento de onda ou frequência. O estudo a partir das técnicas espectroscópicas podem ser efetuadas devido ao processo de transmissão, absorção ou reflexão da energia incidente na amostra. As técnicas mais utilizadas são a de absorção óptica e fotoluminescência, que estudam a absorção e emissão de energia do material respectivamente. Além destes dois processos, todos os outros que envolvam interação de luz com matéria pode ser denominado uma caracterização espectroscópica, como o caso da técnica de lente térmica e Z-Scan também apresentadas aqui.

### 3.1 Absorção Óptica

A propagação de luz em um material pode ser estudada de acordo com a Lei de Lambert-Beer, que descreve como a radiação eletromagnética, desde a região ultravioleta até o infravermelho, interage com a matéria (sólido, líquido, gás). A quantidade de radiação eletromagnética absorvida por uma amostra é indicada através da absorção óptica. A absorção só ocorre quando a energia da radiação incidente  $h\nu$  coincide com a diferença de energia entre estados de transição permitida ( $E_2 - E_1$ ), conforme esquematizado na figura 3.1.

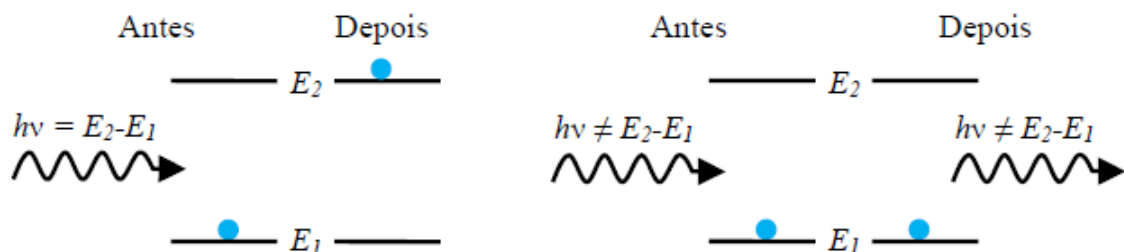


Figura 3.1: Interação da radiação eletromagnética com a matéria. Fonte: Carmo (2011).

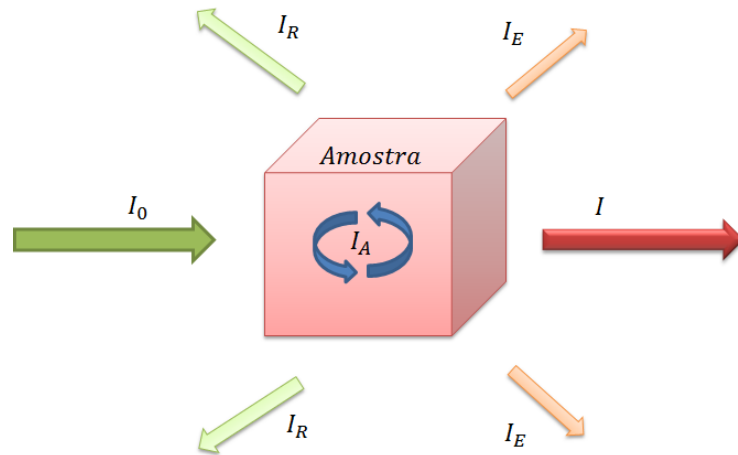


Figura 3.2: Interação da radiação eletromagnética com a matéria.

De acordo com a figura 3.2, é possível observar os seguintes tipos de intensidade quando uma luz interage com o material:

$I_0$ : Intensidade incidente,  $I_E$ : Intensidade espalhada,  $I_R$ : Intensidade refletida,  $I_A$ : Intensidade absorvida e  $I$ : Intensidade transmitida. A partir dessas grandezas é possível obter algumas relações:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (3.1)$$

no qual  $T$  é denominado transmitância,

$$R = \frac{I_R}{I_0}, \quad (3.2)$$

no qual  $R$  é denominado refletância e

$$A = \frac{I_A}{I_0}, \quad (3.3)$$

$A$  é denominado absorção.

Estes efeitos, relacionados com a radiação incidente, podem ser descritos pela relação (Silva, 2011):

$$I_0 = I + I_A + I_R + I_E \quad (3.4)$$

Logo, a lei de Lambert-Beer relaciona  $I$  com  $I_0$  e com a distância percorrida no meio.

Esta distância  $d$  é medida em  $cm$  e apresentada na equação de Lambert-Beer 3.5:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.5)$$

$\alpha$  é o coeficiente de absorção do material e pode ser escrito em termos de  $I_0$  e  $I$  por:

$$\alpha(E) = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{d \log e} = \frac{Abs}{d \log e} \quad (3.6)$$

$\alpha$  é escrito em termos de  $E$ , que é número de onda dado em  $cm^{-1}$ , sendo o inverso do comprimento da onda incidente, e  $Abs$  é a absorbância ou densidade óptica definida por:

$$Abs = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.7)$$

A absorbância depende da espessura da amostra, que se reflete na distância que o feixe de luz tem de atravessar. O coeficiente de absorção indica o quanto o material absorve em um determinado comprimento de onda (Carmo, 2011).

Conhecendo o coeficiente de absorção do material  $\alpha$ , pode-se determinar também a seção de choque de absorção de um material. Esta medida está relacionada com a probabilidade de um átomo absorver um fóton incidente sobre a unidade de superfície, designamos essa superfície como seção de choque de absorção  $\sigma_{ij}$ . Dado a existência de  $N$  átomos absorvedores por unidade de volume, o coeficiente de absorção  $\alpha$  é igual  $\sigma_{ij}N$ .

Portanto a seção de choque de absorção é dado pela equação 3.8:

$$\sigma_{ij} = \frac{\alpha}{N} \quad (3.8)$$

### 3.1.1 Montagem da Técnica Absorção Óptica

O procedimento para a medida de absorção óptica no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM), pode ser feito nos três espectrômetros com diferentes *ranges* de absorção.

O espectrômetro é uma montagem formada basicamente por três elementos, que são a fonte de radiação, elemento dispersor e um sistema de detecção. De acordo com a faixa

de energia que se pretende estudar esses componentes são alterados (é comum ter diversas fontes, dispersores e detectores para estudar amplas faixas de energia).

A seguir serão detalhados os três elementos:

- **Fonte de radiação:** Lâmpada que emite radiação eletromagnética na região de estudo do material, sua intensidade e estabilidade estão relacionadas com a qualidade das medidas feitas.
- **Dispersor:** pode ser um prisma, uma rede de difração, uma sequência de filtros ou um interferômetro, sendo a rede de difração o que apresenta maior eficiência e versatilidade na faixa UV-Vis.
- **Detector:** os sistemas de detecção são utilizados para registrar a intensidade da radiação eletromagnética, são constituídos de materiais que possuem alguma propriedade como condutividade, resistividade ou outras, que dependem da intensidade incidente. Na região UV-Vis as fotomultiplicadores e as câmeras de dispositivo de carga acoplada (*Charge-Coupled Device - CCD*) são mais eficientes, com a possibilidade também do uso de fotodiodos de silício ou Resistor dependente da luz (*Light Dependent Resistor - LDR*). No infravermelho são usados fotodiodos de  $\text{InGaAs}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$  e  $\text{PbS}$ , a variar com a faixa estudada. Para reduzir o ruído proveniente da agitação térmica podem ser utilizados detectores resfriados.

Na figura 3.3 apresenta-se um esquema ilustrativo do funcionamento de um espectrômetro.

No LEM é possível fazer a medida de absorção óptica em três equipamentos, utilizando para a região ultravioleta e visível do espectro eletromagnético o espectrômetro UV-2550 fabricado por Shimadzu, mostrado na figura 3.4.

Este equipamento possui um espectrômetro interno que usa um diodo de silício como detector. Como fonte de radiação temos duas lâmpadas: uma de Deutério ( $190\text{nm} - 350\text{nm}$ ) e uma lâmpada de Halogênio ( $350\text{nm} - 1100\text{nm}$ ). A resolução espectral deste equipamento é de  $0,1\text{nm}$ . A medida de absorbância, transmitância e refletância é feita da mesma forma, com o uso de um espectrômetro.

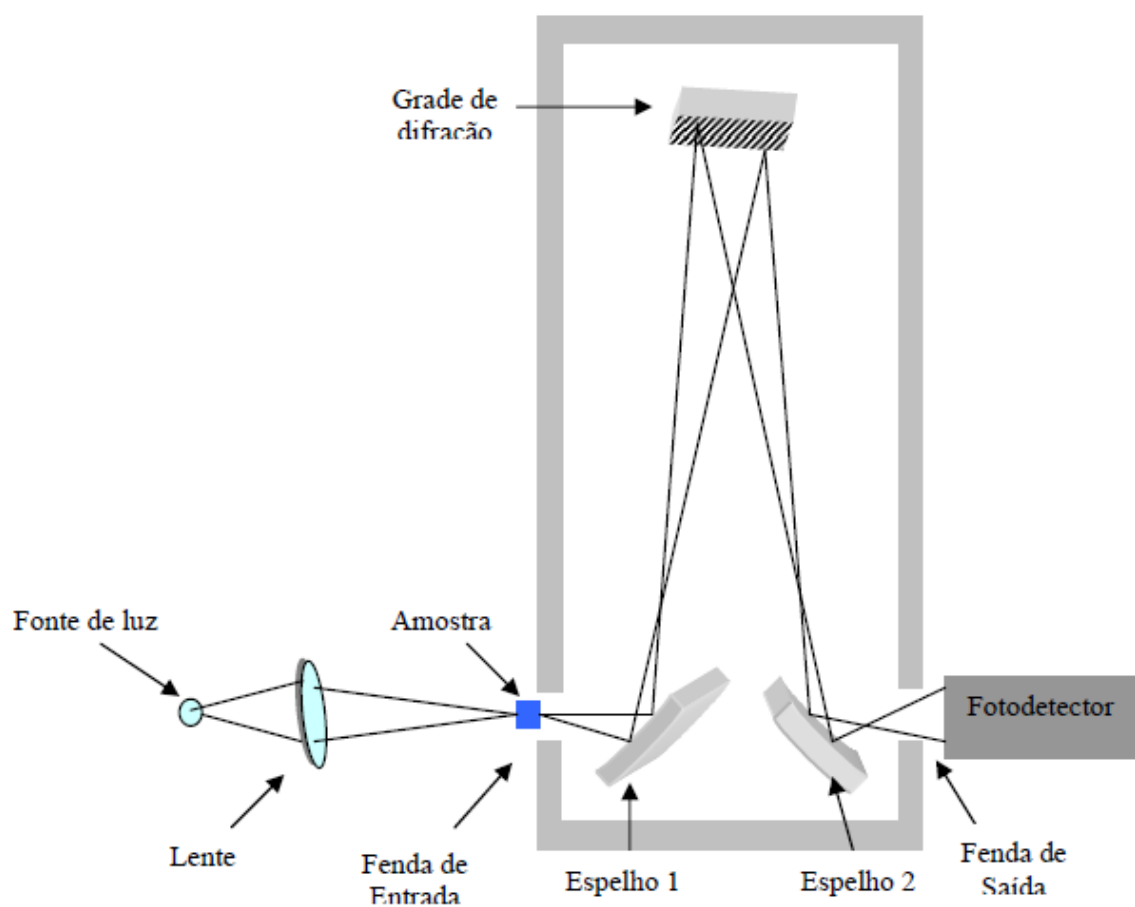


Figura 3.3: Desenho esquemático do funcionamento de um espectrômetro. Fonte: Falci (2013).



Figura 3.4: Espectrômetro modelo: UV-2550, empresa: Shimadzu. Espectro de absorção óptica na faixa de 190 nm a 1100 nm. Fonte: Silva (2011).





Figura 3.5: Espectrofotômetro modelo: MPA FT-NIR, empresa: Bruker. Espectro de absorção óptica na faixa de  $780\text{ nm}$  a  $2780\text{ nm}$ . Fonte: Cardoso (2015).

Na região do infravermelho próximo (NIR), utiliza-se o MPA FT-NIR (Fourier Transform Near Infrared) fabricado pela Bruker, mostrado na figura 3.5

O MPA possui uma esfera integradora com detector de Sulfeto de Chumbo (PbS) ( $780\text{nm}$ - $2780\text{nm}$ ) e um detector InGaAs ( $650\text{ nm}$ - $1725\text{ nm}$ ) e possui resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Para região do infravermelho médio (MIR), utiliza-se o espectrofotômetro VERTEX-70 FT-MIR (Fourier Transform Medium Infrared) também fabricado pela Bruker, como pode ser visto na figura 3.6. Este espectrofotômetro opera na região de  $8000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  com resolução espectral de  $0,1\text{ cm}^{-1}$ .

O princípio de funcionamento dos espectrômetros VERTEX-70 FT-MIR e MPA FT-NIR é diferente do espectrômetro UV-Vis, neles é empregado o interferômetro de Michelson. A espectroscopia FT se dá pela geração de um interferograma além da transformada de Fourier deste interferograma, com o cálculo da transformada é obtido o espectro de transmitância e/ou absorbância (Silva, 2011); (Carmo, 2011).

Quando nada se sabe sobre o material, faz-se necessário medir a absorção óptica nos três equipamentos, o *range* de todos pode ser visto na tabela 3.1 . Quando se sabe a região de absorção e a medida tem o intuito apenas de atualizar ou comprovar a literatura,



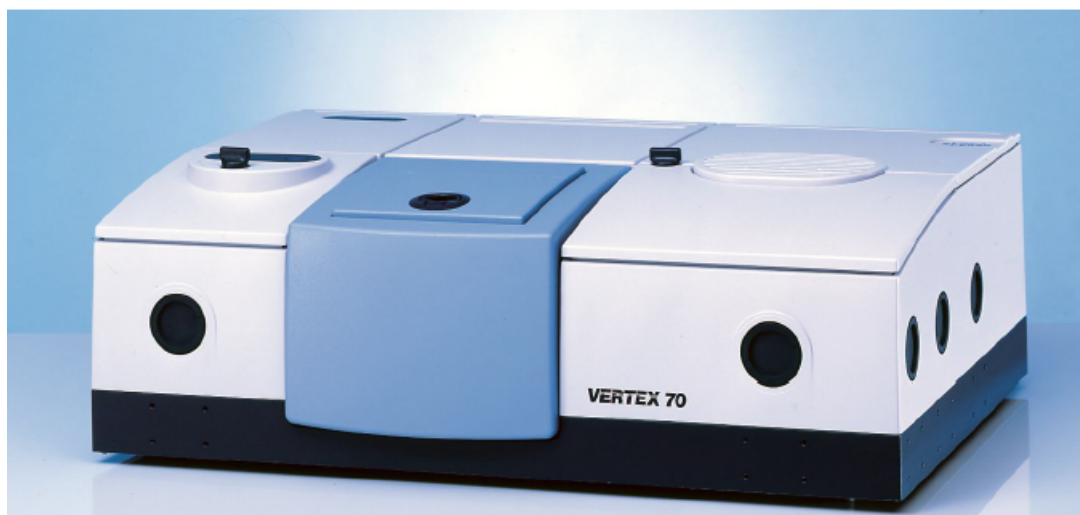


Figura 3.6: Espectrofotômetro modelo: Vertex 70 FT-MIR, empresa: Bruker. Espectro de absorção óptica na faixa de  $8000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Fonte: Cardoso (2015).

Tabela 3.1: Intervalo de estudo de absorção óptica no LEM.

Equipamento:	Range:
UV-2550	190 <i>nm</i> a 1100 <i>nm</i>
MPA	780 <i>nm</i> a 2780 <i>nm</i>
Vertex	8000 $\text{cm}^{-1}$ a 400 $\text{cm}^{-1}$

pode-se testar a amostra diretamente no espectrômetro desejável.

## 3.2 Fotoluminescência

Fotoluminescência, uma tradução grega de *lúcifer* (aquele que tem luz) é uma técnica introduzida desde 1888 por Eilhardt Wiedemann. Podendo ser chamada apenas de *luminescência*, é um estudo que evoluiu de um simples espectrômetro de Fraunhofer's em 1814. Com a evolução de dispositivos de emissão estimulada (lasers), a técnica tomou um grande conhecimento depois da década de 60. A fotoluminescência é uma técnica que busca entender a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa (Silva, 2000).

A frequência do fóton de emissão do material analisado está diretamente relacionado com sua composição, já que em um sólido semiconductor o processo de fotoluminescência dá-se através da absorção de um fóton da luz de excitação. O fóton absorvido tem uma energia maior ou igual a energia da banda proibida do semiconductor, assim os portadores

são excitados a uma energia maior que a da banda proibida, e tendem a entrar em equilíbrio energético com a rede cristalina (termalização) até que os elétrons atinjam a energia mínima da banda de condução, isto é feito por meio da emissão de fónons (Falci, 2013).

A fotoluminescência não é um fenômeno que ocorre de maneira isolada dentro da amostra excitado, existindo vários outros processos de decaimento radiativos ou não, pode-se citar por exemplo a emissão de fónons.

A energia emitida através de um fóton numa transição direta, na qual o momento é conservado, é dado pela equação:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (3.9)$$

### 3.2.1 Montagem da Técnica Fotoluminescência

Montagem para medidas de fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo:

Os equipamentos utilizados na montagem da figura 3.7, são descritos a seguir.

Atualmente temos quatro lasers como fonte de excitação das amostras a serem analisadas, sendo eles:

- Laser de gás de He-Cd: Emitindo em 325nm, fabricado por Kmmom com potência de 30mW.
- Laser semiconductor (SC:532 nm): Emitindo em 532nm, fabricado por Beijing Diode Pumped Laser Technology, com potência de 1,3 W.
- Laser semiconductor (IZI:808 nm): Emitindo em 808nm, fabricado por Power Technology, com variação de corrente entre 0até2000mA.
- Laser semiconductor: Emitindo em 980nm potência de 1,3W.

Todos os lasers são fixos na mesa óptica, necessitando apenas da movimentação do espelho E1 para a posição do laser que será utilizado.

Na montagem da figura 3.7 existem 5 lentes. A lente LA possui foco de 50 mm, a LB possui foco de 60 mm. As lentes L1, L2 e L3, possuem focos de respectivamente 60 mm,

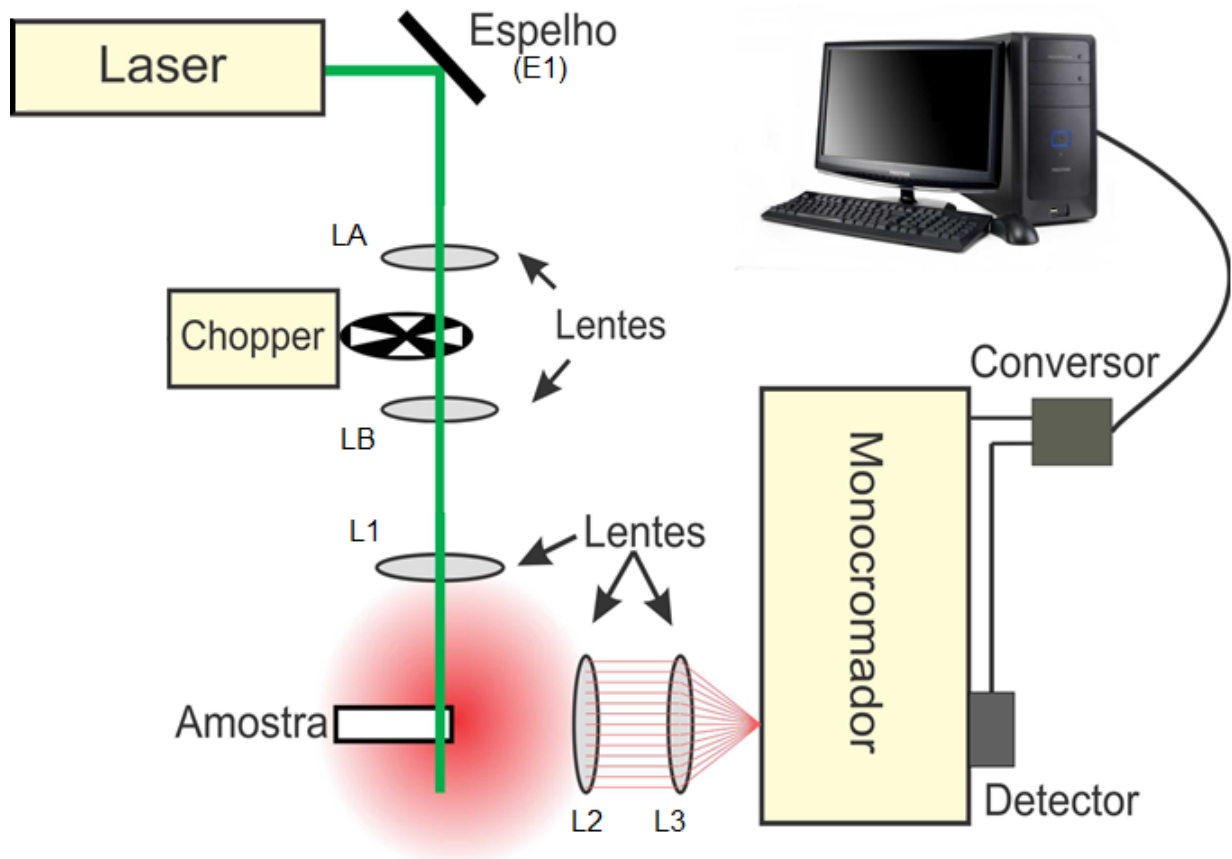


Figura 3.7: Desenho esquemático da montagem da Técnica de Luminescência. Fonte: Falci (2013).

30 mm e 100 mm. A L1 possui um transladador x para ajustar o foco sobre a amostra, e a L2 e L3 possuem um transladador x,y para aproximar o foco na entrada do monocromador. As lentes utilizadas nesta montagem tem como objetivo melhorar a focalização da luz laser na amostra e a sua luminescência na chegada do monocromador.

O monocromador utilizado na montagem é o modelo DK - 480 (tipo Czrny - Turner) da Spectral Products. Ele está equipado com um sistema que possibilita o ajuste do tamanho das fendas (entrada e saída) na faixa entre  $10\mu m$  e  $3000\mu m$ . Este monocromador possui três redes de difração que permitem analisar o espectro na faixa entre 185 nm e 3000 nm. As especificações de cada rede estão a seguir:

- Rede 1 (G1): 600 linhas/mm, Blaze 500nm com  $R=80\%$ , região de atuação 350 nm - 1300 nm com  $R > 30\%$ .
- Rede 2 (G2): 600 linhas/mm, Blaze 1600 nm com  $R=93\%$ , região de atuação 950 nm - 3000 nm com  $R > 30\%$ .

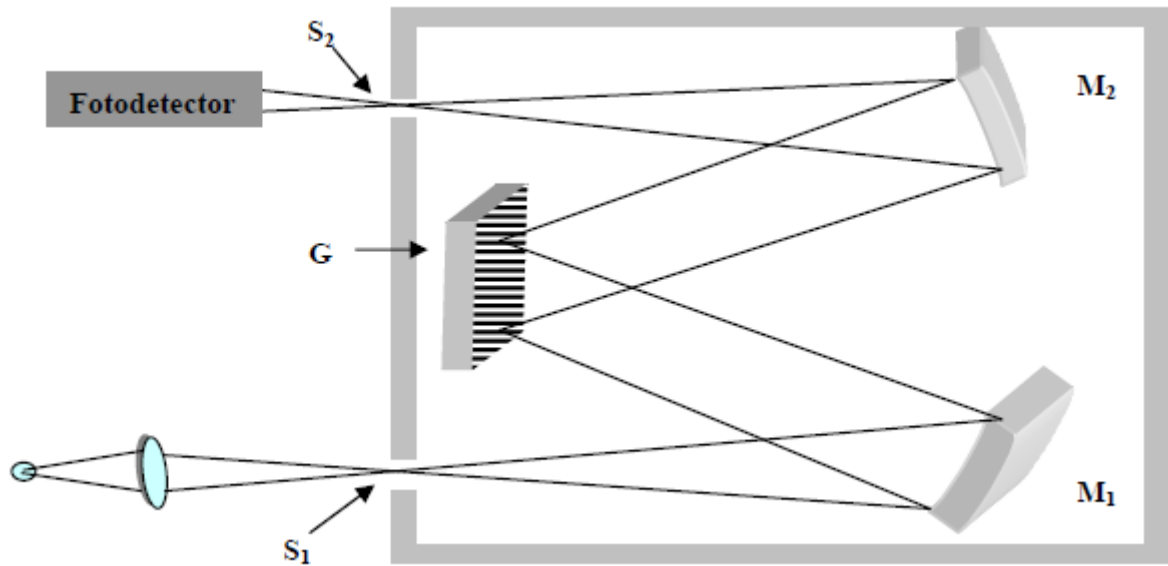


Figura 3.8: Monocromador DK-480. S1 é a entrada do monocromador, G: Rede de dispersão utilizada para separar as linhas espectrais. M1 e M2 são espelhos, S2 é a saída do sinal para o detector utilizado. Fonte: Falci (2013).

- Rede 3 (G3): 2400 linhas/mm, Blaze 240 nm com  $R = 70\%$ , região de atuação 180 nm - 680 nm com  $R > 30\%$ .

Abaixo segue o desenho esquemático do monocromador DK-480 na figura 3.8:

Atualmente o LEM possui três detectores que podem ser utilizados na montagem. A baixo as características de cada um:

- Fotomultiplicadora - Spectral Products, atuando entre 185 nm e 1100 nm, alta voltagem (HV) ajustável entre 0 V e 1000 V.
- IGA-030-H de InGaAs da Electro-Optical Systems atuando entre 1000 nm e 1700 nm.
- IGA-001-H de InGaAs da Electro-Optical Systems atuando entre 800 nm e 1700 nm.

A razão entre a resposta de intensidade (I) do IGA-030-H e IGA-001-H é:

$$I_{GA001H} \approx 10^{-14} I_{GA030H} \quad (3.10)$$

Essa diferença ocorre devido ao tamanho (área ativa) de cada detector. O IGA-030-H é recomendado para medida de fotoluminescência (PL), enquanto o IGA-001-H

é recomendado para medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (PLRT), pois o tempo de resposta é menor comparado ao do IGA-030-H.

$$\tau_{GA001H} \approx 0,15\tau_{GA030H}, \quad (3.11)$$

onde  $\tau_{GA001H} \simeq 80\mu s$

### 3.3 Lente térmica

O efeito de lente térmica foi observado pela primeira vez ao ser estudado espectros Raman de corantes introduzidos dentro de uma cavidade de um laser de He-Ne no ano de 1964. Observou-se um transiente na intensidade do laser, associou-se uma formação de uma lente induzida devido a variação do índice de refração do líquido de acordo com a variação da temperatura causada pelo laser incidente (Leite et al., 1964).

Em 1992 foi formulado um modelo teórico para o efeito de lente térmica descasado (Shen et al., 1992).

O sinal que a lente térmica nos fornece, ajuda a analisar várias propriedades dos materiais. Dentre eles podemos citar a difusividade térmica, eficiência quântica, taxa de variação do caminho óptico com a temperatura ( $ds/dT$ ) e formato de lente gerado pela amostra, como pode ser visto na figura 3.9. A intensidade de luz do laser de prova, analisada no centro do detector, é expressa pela equação que descreve a evolução temporal do sinal de lente térmica:

$$I(t) = I(0) \left[ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2, \quad (3.12)$$

onde  $m$  é o grau de descasamento dos feixes, e pode ser escrito como  $m = (\omega_{1p}/\omega_{exc})^2$ , sendo  $\omega_{1p}$  e  $\omega_{exc}$  o raio do feixe de prova e o raio do feixe de excitação na amostra, respectivamente.  $V = z_{1p}/z_{cp}$  é um parâmetro experimental,  $z_{1p}$  é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra,  $z_{cp}$  é a distância confocal do feixe de prova (Silva, 2011).

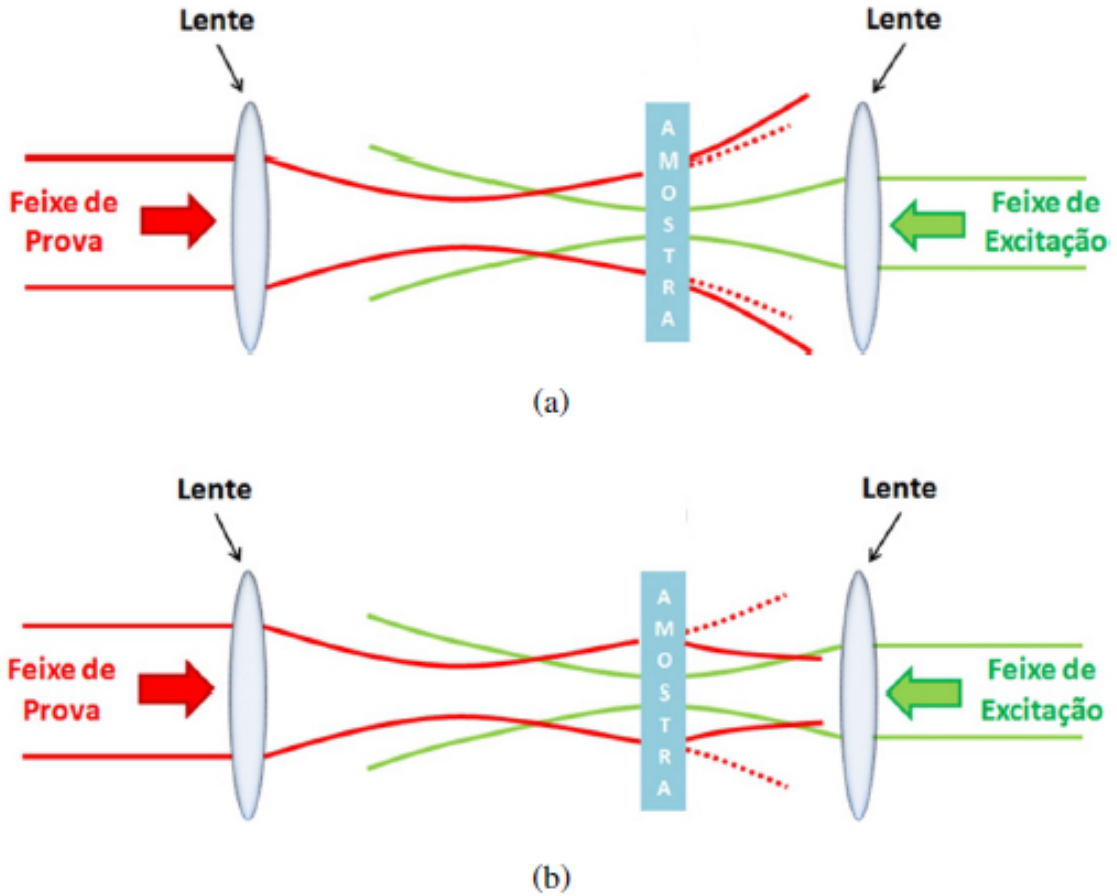


Figura 3.9: Representação do efeito lente térmica. Sendo em (a) divergente e (b) convergente. Fonte: Silva (2011).

$$t_c = \frac{\omega_{exc}^2}{4D} \quad (3.13)$$

$t_c$  é o tempo térmico característico de formação da lente térmica, sendo  $D$  a difusividade do material.

$$\theta = \frac{-\ell_{eff} A}{K \lambda_p} \phi \frac{ds}{dT} P_e \quad (3.14)$$

$\theta$  é a diferença de fase induzida pelo efeito de lente térmica

$$\ell_{ef} = \frac{[1 - e^{-A\ell}]}{A} \quad (3.15)$$

$\ell_{ef}$  é a espessura efetiva da amostra onde  $\ell$  é a espessura e  $A$  o coeficiente de absorção,  $K$  é a condutividade térmica que está relacionado com a difusividade da seguinte maneira:

$$k = \rho c D \quad (3.16)$$

$\lambda_p$  é o comprimento de onda do feixe de prova,  $\phi = 1 - \eta(\lambda_{ex} / \langle \lambda_{em} \rangle)$  é a fração de energia convertida em calor, sendo  $\eta$  a eficiência quântica,  $ds/dT$  é a variação do caminho óptico com a temperatura e  $P_e$  é a potência do feixe de excitação incidente na amostra.

$\rho c$  é a capacidade térmica volumétrica, no qual  $\rho$  é a densidade e  $c$  é o calor específico do material (Silva, 2011).

### 3.3.1 Montagem

A montagem da técnica de lente térmica do LEM é apresentada na figura 3.10.

O laser de excitação desta montagem é um laser de Argônio da Spectra-Physics, sua emissão é de  $514nm$ . O outro laser utilizado no experimento é o laser de He-Ne, que faz o papel do laser de prova, sua emissão é em  $632,8 nm$ . Deve-se tomar cuidado com a potência do laser de prova, pois sua potência precisa ser menor que a do laser de excitação, assim evita-se possíveis efeitos de lente térmica adicionais. O laser He-Ne, tem potência de  $4mW$  e o de argônio varia de  $50 mW$  a  $5 W$ .

Na montagem é possível observar os espelhos  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3$  no caminho óptico feito em verde e no caminho vermelho os espelhos são o  $E_4$ ,  $E_5$  e  $E_6$ , todos esses espelhos são utilizados para direcionar os feixes. As lentes  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  e  $L_4$  são colocadas na montagem de tal forma que maximizem o sinal. Os detectores  $D_1$  e  $D_2$  estão localizados no final de cada caminho óptico para receberem o sinal após ser passado pela amostra.

O *chopper* tem sua frequência variável entre 3 Hz a 20 KHz, ao sintonizar esta frequência determinamos o tempo que a amostra ficará exposta ao feixe de excitação.

Como foi mencionado, alguns parâmetros da montagem possuem valores fixos, calculados pela geometria do sistema. Esses valores referente a montagem da figura 3.10 são apresentados na tabela 3.2.

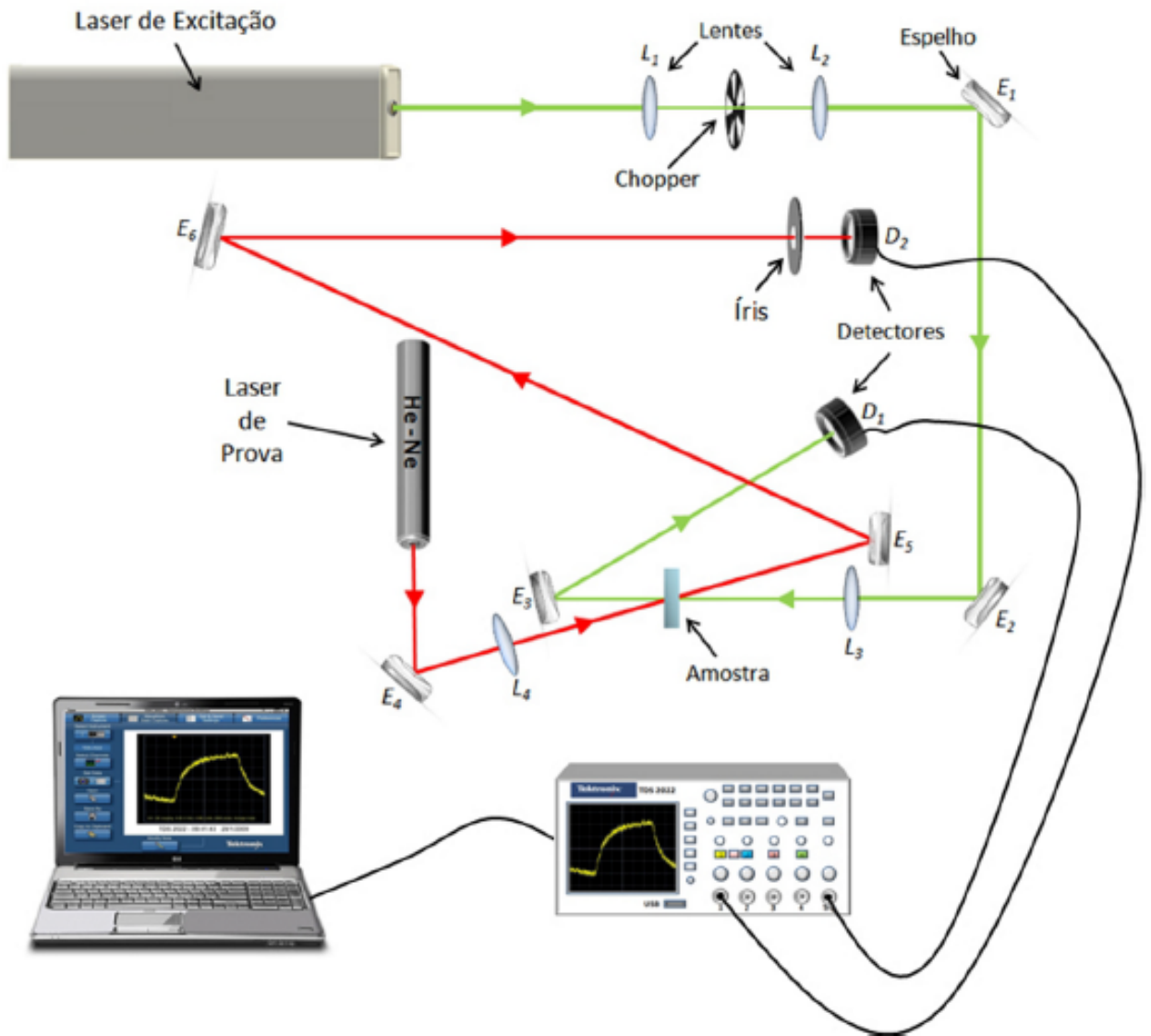


Figura 3.10: Montagem esquemática da técnica de lente térmica do LEM-UFJF. Fonte: Silva (2011).

Tabela 3.2: Parâmetros geométricos do arranjo experimental de lente térmica do LEM.

Potência do laser de excitação (em 514 nm)	50 mW - 5 W
Cintura do feixe do laser de excitação (em 514 nm) $\omega_{exc}$	24,8 $\mu\text{m}$
Grau de descasamento dos feixes $m = \omega_{1p}/\omega_{exc}^2$	52,8
Parâmetro experimental $V = Z_{1p}/Z_{cp}$	1,27



### 3.4 Z-Scan

A técnica de Z-Scan também conhecida como varredura Z, foi apresentada por Sheik-Bahae em 1989 (Sheik-Bahae et al., 2011). O objetivo da técnica é a utilização do efeito de autofocalização para determinar o índice de refração não linear no material a ser analisado.

Na figura 3.11 é apresentada as possíveis montagens da técnica Z-Scan.

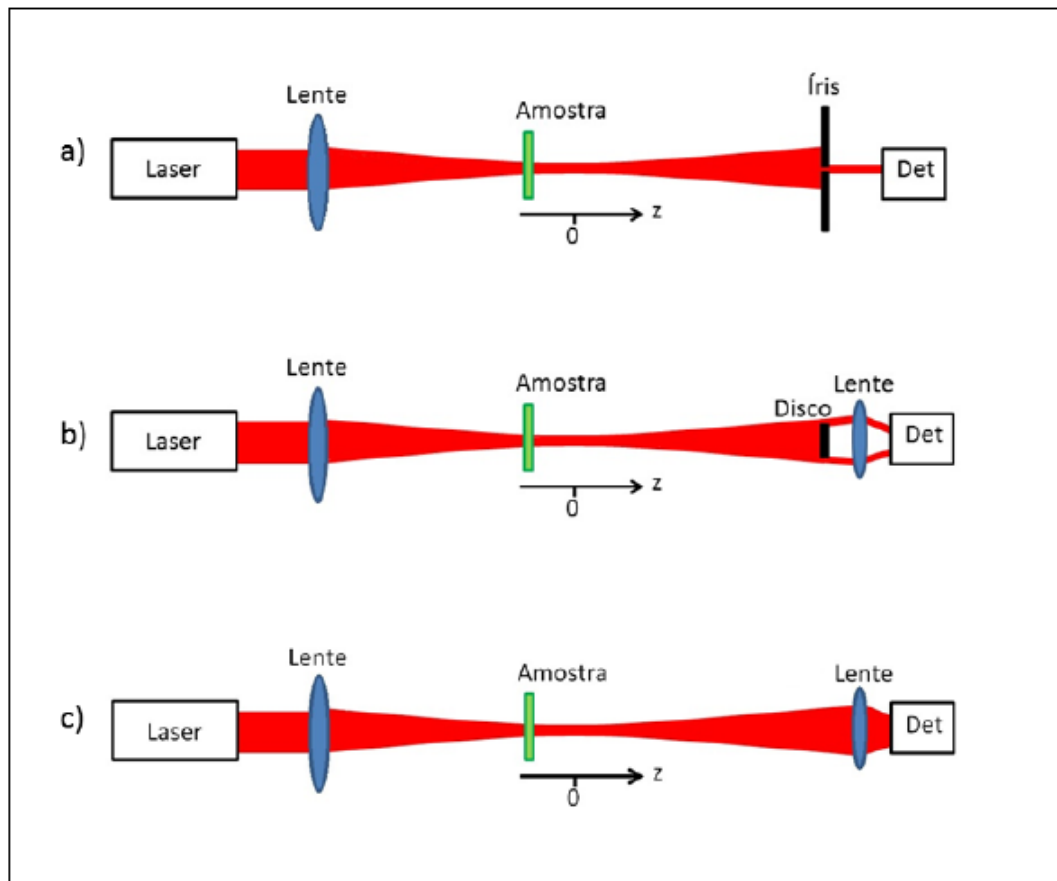


Figura 3.11: Configuração típica da técnica de varredura Z a) convencional, com a utilização da íris, b) do tipo eclipse, apresentando a obstrução através de um disco, e c) fenda aberta, sem nenhum tipo de seleção espacial. O perfil do feixe, conforme será apresentado na modelagem teórica, deve possuir um perfil de intensidade gaussiano. Fonte: Ferreira (2016).

A montagem que o LEM possui é a convencional, com a utilização da íris. Neste caso é necessário um laser com pulsos ultrarrápidos, uma lente, um transladador para posicionar a amostra, uma íris e um detector para receber o sinal. Quando um sinal é detectado, espera-se que a curva siga um padrão como mostra na figura 3.12 para uma amostra com índice de refração positivo real ou imaginário (Gardecki et al., 2001).

Ao se propagar pela amostra o feixe de incidência gerado pelo laser sofrerá uma

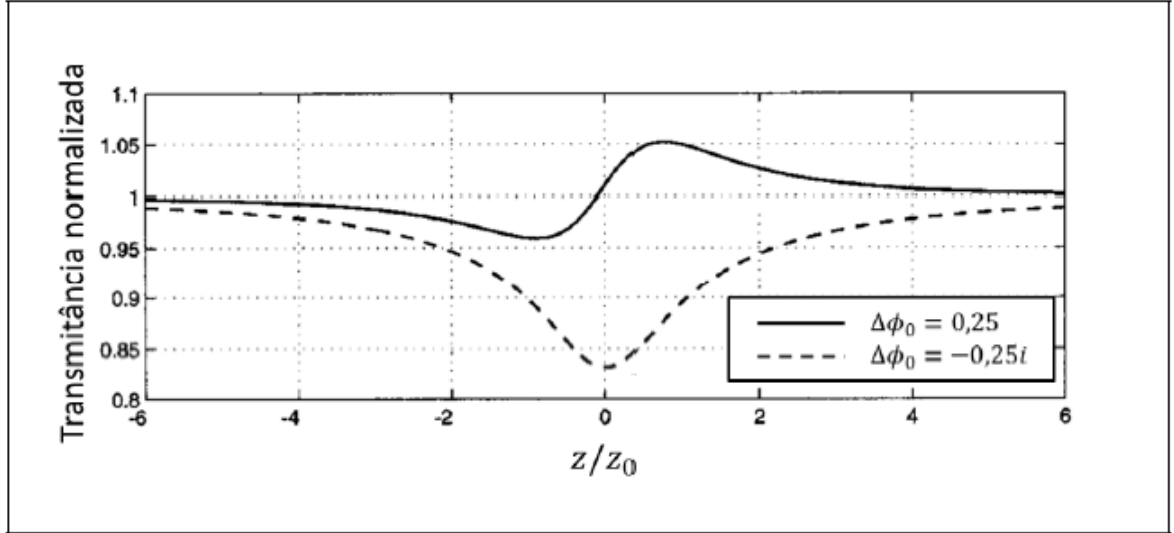


Figura 3.12: Curva típica de varredura Z para índice de refração não linear positivo real ou complexo (absortivo). Fonte: Gardecki et al. (2001).

mudança de fase. Essa mudança de fase é descrita por:

$$\Delta\phi = kn_2(t)I_0L_{eff} \quad (3.17)$$

$k$  é o vetor de onda e  $l_{eff}$  é o comprimento efetivo real da amostra.  $I_0$  é a radiação no interior da amostra e  $n_2$  é o índice de refração não linear que será calculado.

$$l_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (3.18)$$

$\alpha$  é o coeficiente de absorção do material e  $l$  é o comprimento real da amostra.

Após calcular a diferença de fase gerada na amostra é possível calcular a transmitância.

Sendo a equação da transmitância normalizada descrito por:

$$T(z) = 1 + \frac{4\Delta\phi_{z_0} \frac{z}{z_0}}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]\left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]} \quad (3.19)$$

Portando, ao determinar a equação 3.19 e utilizá-la em 3.17, é possível determinar a componente não linear  $n_2$  do índice de refração da amostra a ser analisada (Ferreira, 2016).

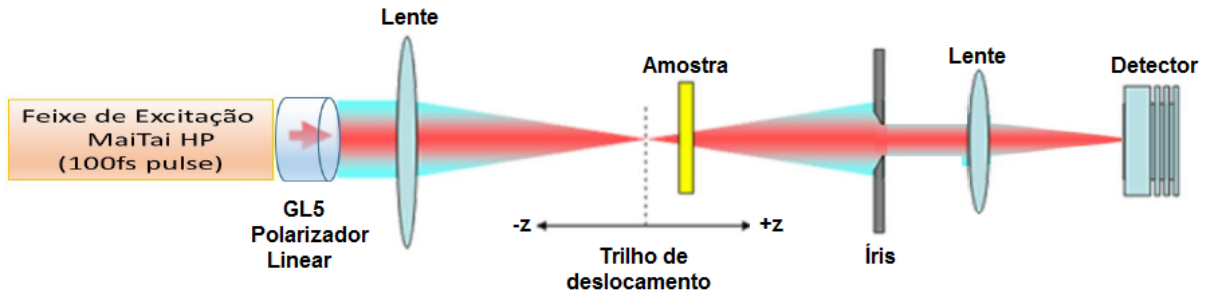


Figura 3.13: Esquema da montagem da Técnica Z-Scan convencional, com a utilização da íris.

### 3.4.1 Montagem

Como mencionado anteriormente a técnica de Z-Scan montada no LEM é referente a técnica de varredura Z convencional como descrito na figura 3.11. O esquema 3.13 mostra como essa montagem foi efetuada com alguns detalhes a mais, como uma lente antes do feixe chegar no detector, com o papel de focalizar melhor o sinal obtido.

Na figura mostra-se 3.14 a montagem da técnica na mesa óptica do LEM.

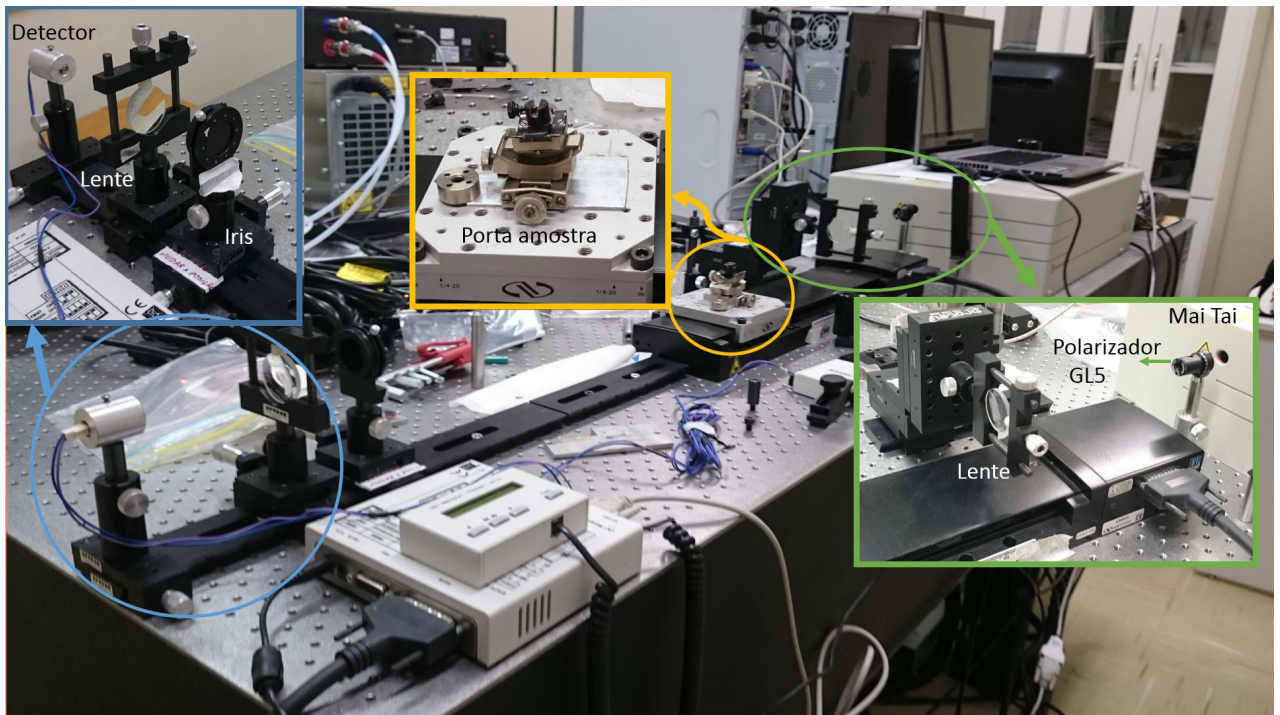


Figura 3.14: Montagem da técnica de Z-Scan no LEM.

## 4 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados das medidas realizadas com o cristal de Ti:safira fabricado pela GT Advanced Technologies (2017). O cristal encontra-se posicionado em seu suporte de cobre, visto na figura 4.1. Estas medidas são referentes as técnicas de absorção, fotoluminescência, lente térmica e Z-Scan apresentadas no capítulo 3. Quando não for mencionado qual a temperatura em que foi efetuado a medida, deve-se considerar temperatura ambiente de  $\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

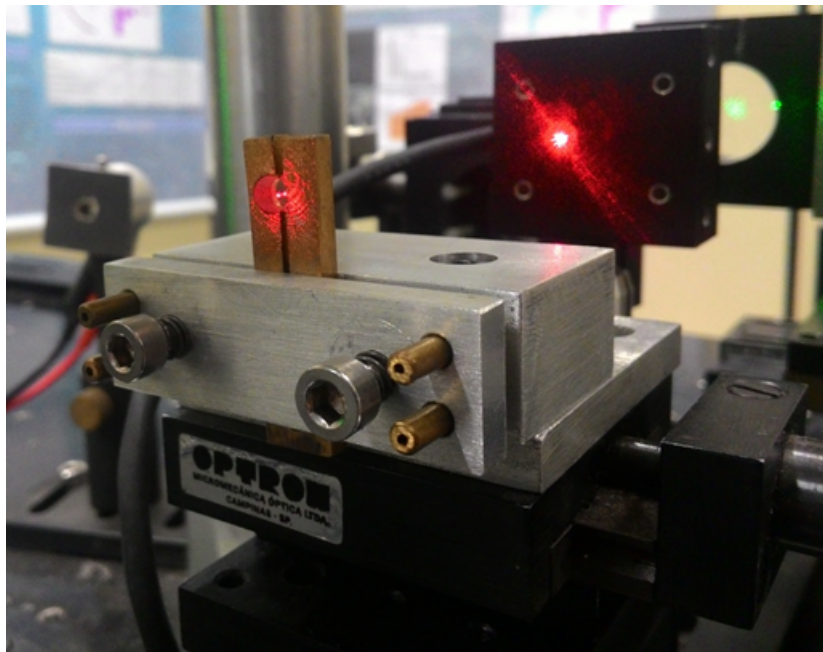


Figura 4.1: Cristal de Ti:safira no suporte de cobre.

### 4.1 Técnica de absorção óptica

Ao iniciar o experimento de absorção é necessário medir a espessura da amostra, pois este valor é usado para calcular o coeficiente de absorção pela equação 3.5. O cristal Ti:Safira aqui analisado tem  $3\text{ mm}$  de espessura e  $4\text{ mm}$  de largura, esses valores não foram medidos e sim passado pelo fabricante GT Crystal Systems.

Antes de efetuar a coleta de dados com o cristal é necessário tirar uma linha de base e a subtrair do espectro feito do material posteriormente. Este procedimento faz-se

necessário pois o equipamento leva em conta a razão entre a intensidade de luz incidente  $I_0$  e a luz transmitida  $I$ , não fazendo distinção da luz refletida ou espalhada.

Para transformar o sinal de transmissão fornecido pelo equipamento para coeficiente de absorção ( $cm^{-1}$ ) é necessário aplicar a lei de Lambert Beer mostrado na equação 3.6. Levando em conta um fator de multiplicação igual 100, pois o sinal é dado pelos equipamentos são dados em porcentagem. O procedimento de medida na absorção é feito em três etapas, devido aos diferentes *ranges* de absorção que cada equipamento possui, como foi mostrado na seção 3.1.1.

#### 4.1.1 UV-Vis

O primeiro equipamento utilizado para fazer a medida de absorção do cristal de Ti:Safira é o UV-Vis, como apresentado na figura 3.4. O resultado obtido após efetuar este experimento foi a leitura da variação do espectro eletromagnético no intervalo compreendido de 300 nm à 780 nm para observar qual a região de transmissão(%) da amostra, lembrando que a transmitância é dada pela equação 3.1. Como busca-se o coeficiente de absorção do material, foi necessário uma transformação no eixo de transmissão (%). Após efetuar essa álgebra já é possível analisar os dados referentes ao UV-Vis no gráfico 4.2.

Para a medida mostrada na figura 4.2 o passo da grade de difração existente dentro do espectrômetro utilizado foi de 0,5 nm. Este gráfico mostra a região de absorção do cristal de Ti:safira entre 300 nm à 780 nm com pico em 495 nm, coincidindo com a região do íon  $Ti^{3+}$  apresentado 2.9 descrito na referência (Ning et al., 2015).

#### 4.1.2 NIR e MIR

A próxima região de análise é o NIR, feita pelo espectrômetro modelo da Bruker, mostrado na figura 3.5. O resultado agora foi a leitura da variação do espectro eletromagnético do intervalo de 780 nm à 2500 nm, região do infravermelho próximo como pode ser visto no gráfico 4.3. Calcula-se novamente a transformação do eixo de transmissão (%) para coeficiente de absorção ( $cm^{-1}$ ). Essa é uma região que o material não possui absorção, devido ao baixo valor obtido de coeficiente de absorção.

A região do MIR é analisada pelo equipamento Vertex, mostrado na figura 3.6. A

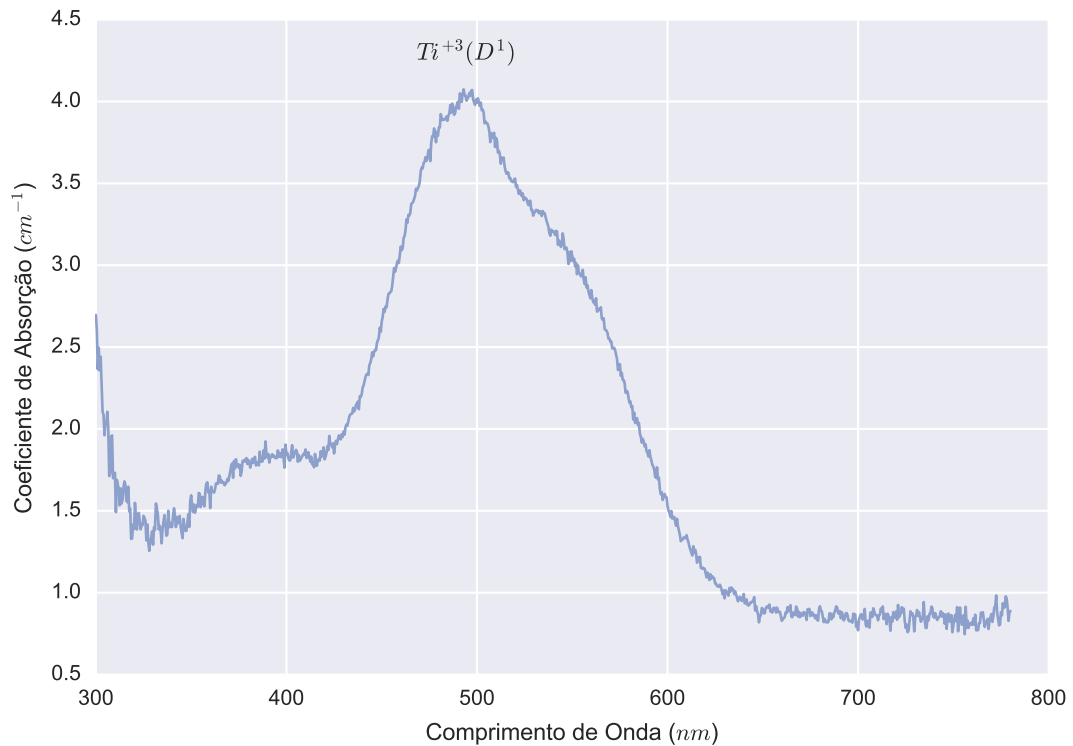


Figura 4.2: Absorção do cristal de Ti:safira com o espectrômetro UV-2550 mostrado em 3.4 na região ultravioleta e visível.

medida do espectro eletromagnético agora varia entre 2500  $nm$  à 4000  $nm$ , esta região pode ser visto também no gráfico 4.3.

### Comparação UV-VIS, NIR e MIR

As medidas calculadas no UV-Vis, NIR e MIR apresentam o espectro do coeficiente de absorção do cristal de Ti:safira desde a região do ultravioleta até a região do infravermelho médio e podem ser observados de forma contínua no gráfico 4.3.

## 4.2 Técnica de Fotoluminescência

A montagem da técnica de fotoluminescência possui 4 diferentes lasers para o processo de excitação da amostra a ser analisada, como apresentado na 3.7. Para iniciar a medida é necessário inicialmente ligar o laser que deseja utilizar, para que seu sinal fique constante no tempo. É usual sempre verificar se o alinhamento das lentes se encontra de tal forma a maximizar o sinal gerado pela amostra na chegada do monocromador, caso contrário, é bom realinhar o sistema com a amostra padrão adotado pela montagem.

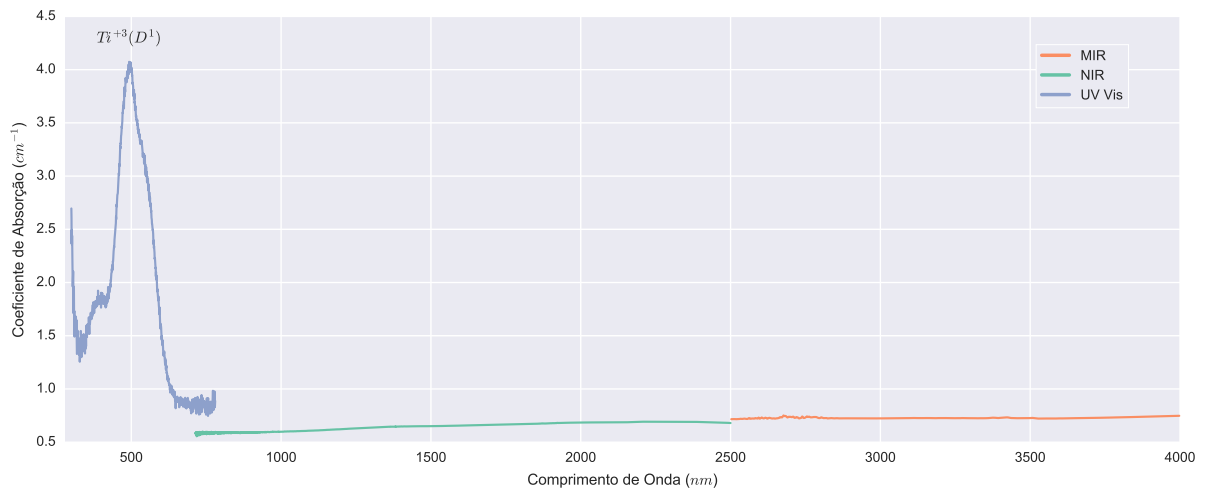


Figura 4.3: Absorção do cristal de Ti:safira com os UV-Vis, NIR e MIR.

Para estudar a emissão do cristal de Ti:Safira utilizou-se os lasers com a seguinte emissão:  $325\text{ nm}$ ,  $532\text{ nm}$  e  $808\text{ nm}$ , olhando a emissão do cristal no intervalo de  $350\text{ nm}$  à  $1300\text{ nm}$ .

#### 4.2.1 Fotoluminescência com excitação em $532\text{ nm}$

Nesta primeira análise da fotoluminescência do cristal, utiliza-se o laser semiconductor emitindo  $532\text{ nm}$ . Esta medida foi feita com passo de  $0,5\text{ nm}$  varrendo o espectro de  $550\text{ nm}$  até  $1000\text{ nm}$ , com a fenda no monocromador aberta em  $300\text{ }\mu\text{m}$ . A fotomultiplicadora encontra-se com alta voltagem em  $692\text{ nm}$ . Neste caso a fenda possui uma menor abertura devido a alta intensidade de emissão da amostra, sendo necessário diminuir a chegada de luz na fotomultiplicadora para não correr o risco de danos.

No gráfico 4.4 é possível ver o pico principal de emissão do material em  $750\text{ nm}$  e o pico secundário em  $720\text{ nm}$ , coincidindo com a região de emissão do íon  $Ti^{3+}$ , como apresentado em 2.10, descrito na referência (Ning et al., 2015). Esta medida foi feita na temperatura ambiente de  $20,4\text{ }^\circ\text{C}$ .

Este cristal já foi utilizado em uma montagem anterior, no qual sua temperatura chegou valores de  $\approx 50\text{ }^\circ\text{C}$  (Silva, 2015). A fim de verificar alguma possível alteração da emissão do cristal em temperaturas elevadas, repetimos o experimento com o cristal aquecido em  $50,1\text{ }^\circ\text{C}$ . Nenhuma variação foi observada, como visto no gráfico 4.4.

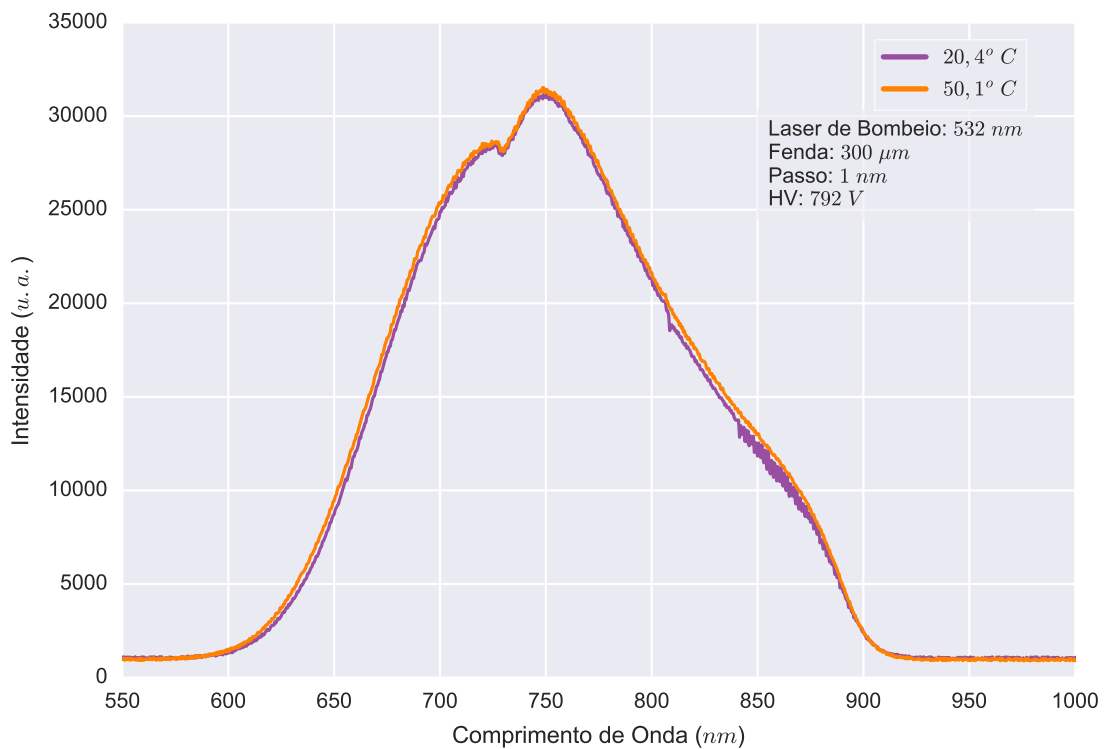


Figura 4.4: Espectro de emissão para o cristal de Ti:safira com laser de excitação de 532 nm na temperatura ambiente 20,4 °C e aquecido 50,1 °C.

#### 4.2.2 Fotoluminescência com excitação em 325 nm e 808 nm

Utiliza-se agora o laser de gás de He-Cd emitindo 325 nm como fonte de excitação para o cristal. A medida foi feita com passo de 1 nm varrendo o espectro de 350 nm até 640 nm, com a fenda no monocromador aberta em 1000 nm. O detector utilizado é a fotomultiplicadora, com a alta voltagem para amplificação do sinal em 988 V. E por último, a análise da fotoluminescência foi com o laser semiconductor emitindo 808 nm. A medida foi feita com passo de 1 nm varrendo o espectro de 350 nm até 795 nm e depois de 808 nm até 1300 nm, com a fenda no monocromador aberta em 1000 nm. A região entre 795 nm até 808 nm não foi analisada, pois neste intervalo se encontra a emissão do laser, como a intensidade é alta, não é aconselhável deixar o detector fazer esta leitura para evitar que ele se queime. O detector utilizado é a fotomultiplicadora, com a alta voltagem para amplificação do sinal em 791 V.



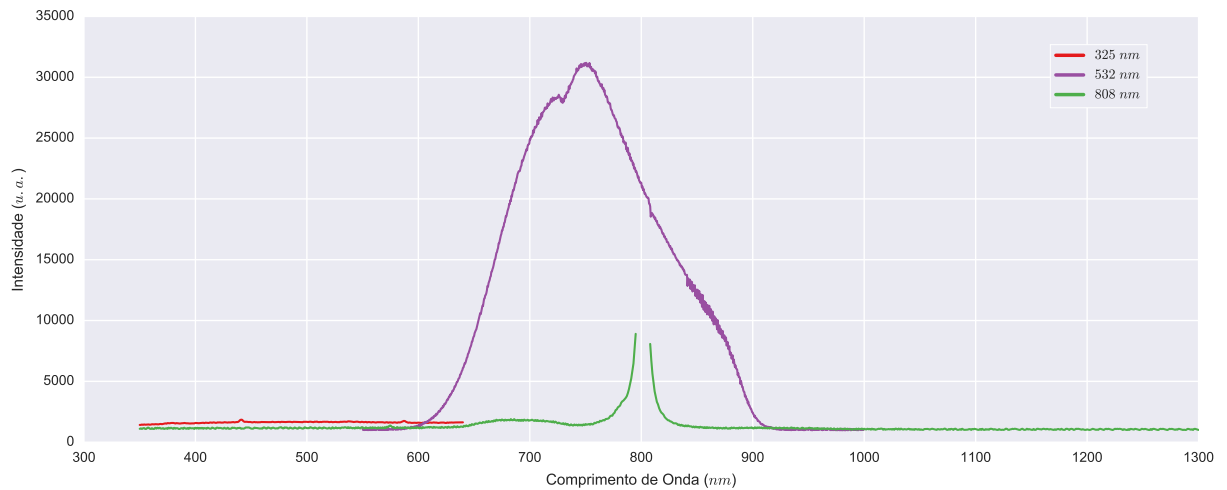


Figura 4.5: Espectro de emissão para o cristal de Ti:safira com laser de excitação de 325 *nm*, 532 *nm* e 808 *nm*

### Comparação dos resultados obtidos nos comprimentos de onda 325 *nm*, 532 *nm* e 808 *nm*

A medida de fotoluminescência do cristal foi feita com os três lasers mencionados acima, foi possível submeter o material a diferentes estímulos de energia e ver seu comportamento de emissão desde 350 *nm* até 1300 *nm*. O gráfico 4.5 mostra a intensidade da luz detectada (unidades arbitrárias u.a.) em função do comprimento de onda (*nm*), para os lasers de excitação 325 *nm* e 808 *nm*. O laser de 532 *nm* foi o que propiciou a melhor emissão de luz do material, como já previsto pela figura 2.10. Para melhor comparação dessas intensidades de emissão e análise dos dados, pode-se observar o gráfico 4.5.

## 4.3 Técnica de Lente Térmica

A medida de espectroscopia de lente térmica foi feita na montagem apresentada na figura 3.10. O laser de excitação da técnica emite 532 *nm* bem próximo da região de absorção do cristal em 495 *nm*, assim tem-se a energia necessária para induzir o efeito de lente térmica no cristal.

Ao ajustar os dados medidos com a equação 3.12, foi possível observar o formato de lente térmica convergente no gráfico 4.6.

Pela linearidade apresentada no gráfico 4.7, é verificou-se então que os dados obtidos pelo experimento da lente térmica satisfaz a equação 3.12.

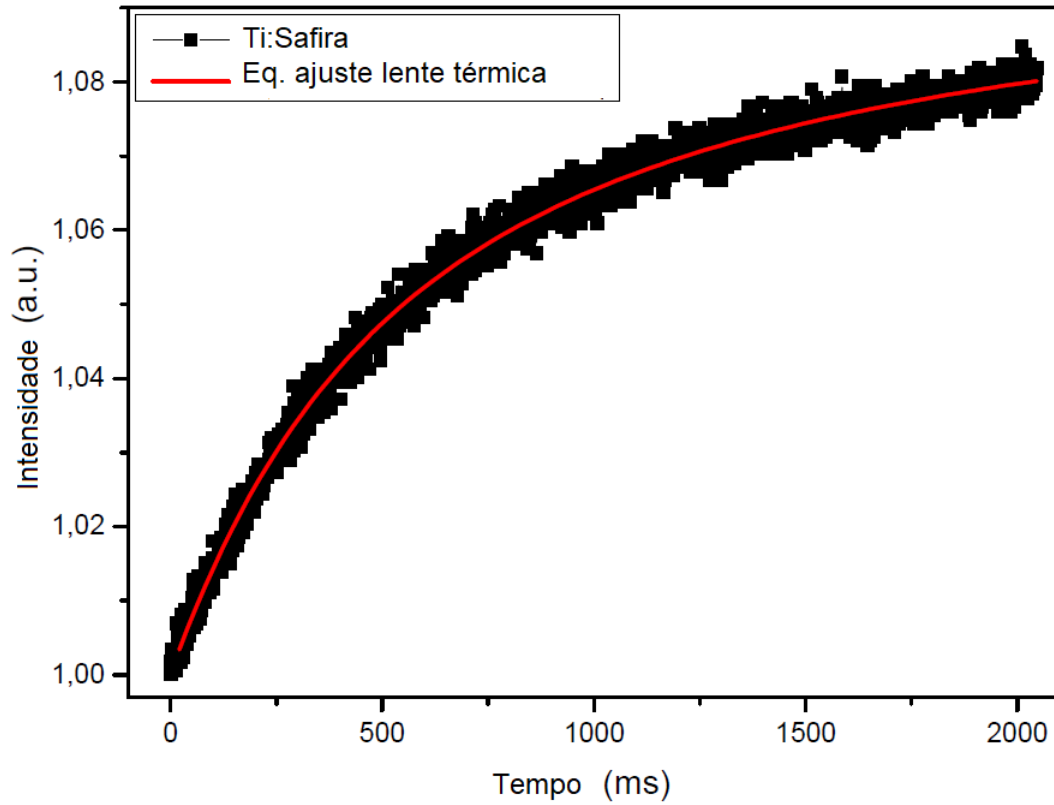


Figura 4.6: Transiente de lente térmica para o cristal de Ti:Safira, comportamento de lente convergente.

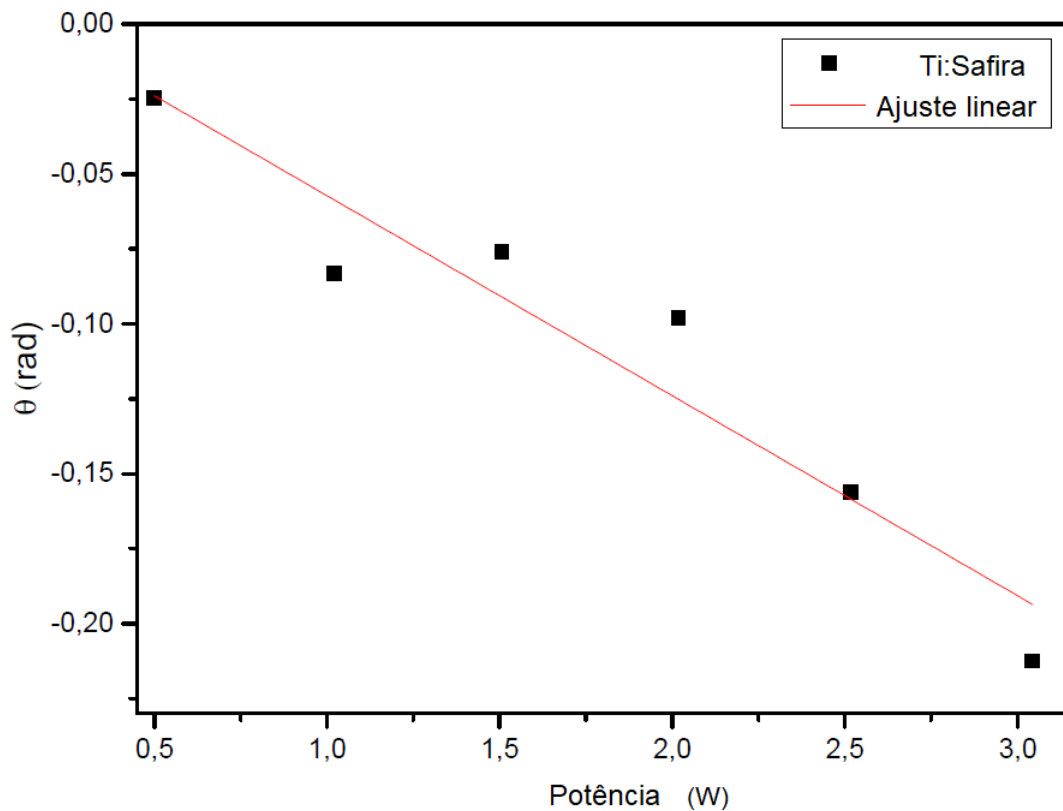


Figura 4.7: Ajuste linear, verificação da linearidade da equação 3.14. Variação da fase  $\theta$  em função da potência de excitação da amostra pelo laser de 532 nm.

Tabela 4.1: Valores determinados pelo ajuste da curva apresentada no gráfico 4.6 pela equação 3.12.

Parâmetro	Valor	Erro
$\theta$	-0,109	0,003
$t_c$	16 ms	2 ms
$I_0$	1,000 u.a	0,002 u.a.

Tabela 4.2: Valores comparativos de condutividade térmica de cristais de alta condutividade. Dados retirados de (Anthony et al., 1992).

Material	Difusividade Térmica ( $mm^2s^{-1}$ )
0,07% $^{13}C$ Diamante	0,00185
0,5% $^{13}C$ Diamante	0,00145
1,0% $^{13}C$ Diamante	0,00124
Diamante natural	0,00122
Cobre	0,00012
Sílica	0,00009

Com o ajuste dos pontos pela equação 3.12, alguns parâmetros foram determinados, sendo estes apresentados na tabela 4.1:

Alguns valores são fixos da montagem de lente térmica, como o grau de descasamento dos feixes, representado por  $m = 52,8$ . O parâmetro  $V$  também é um valor experimental sendo igual 1,27 (Silva, 2011). Tendo determinado esses parâmetros é possível então calcular a difusividade térmica pela equação:

$$t_c = \frac{\omega_{exc}^2}{4D} \longrightarrow D = 0,009mm^2/s. \quad (4.1)$$

Na tabela 4.2 é apresentado alguns valores de difusividade térmica para comparação do valor calculado para o cristal de Ti:Safira, já que valores para cristais de Safira dopado com íons de titânio não foram encontrados.

## 4.4 Técnica de Z-Scan

Uma das mais recentes técnicas de espectroscopia do LEM é a montagem de Z-Scan convencional.

Este experimento segue o esquema apresentado na figura 3.13. Foi utilizado o laser MaiTai com pulsos da ordem de 100 fs com pico de emissão em 850 nm. Após recolher

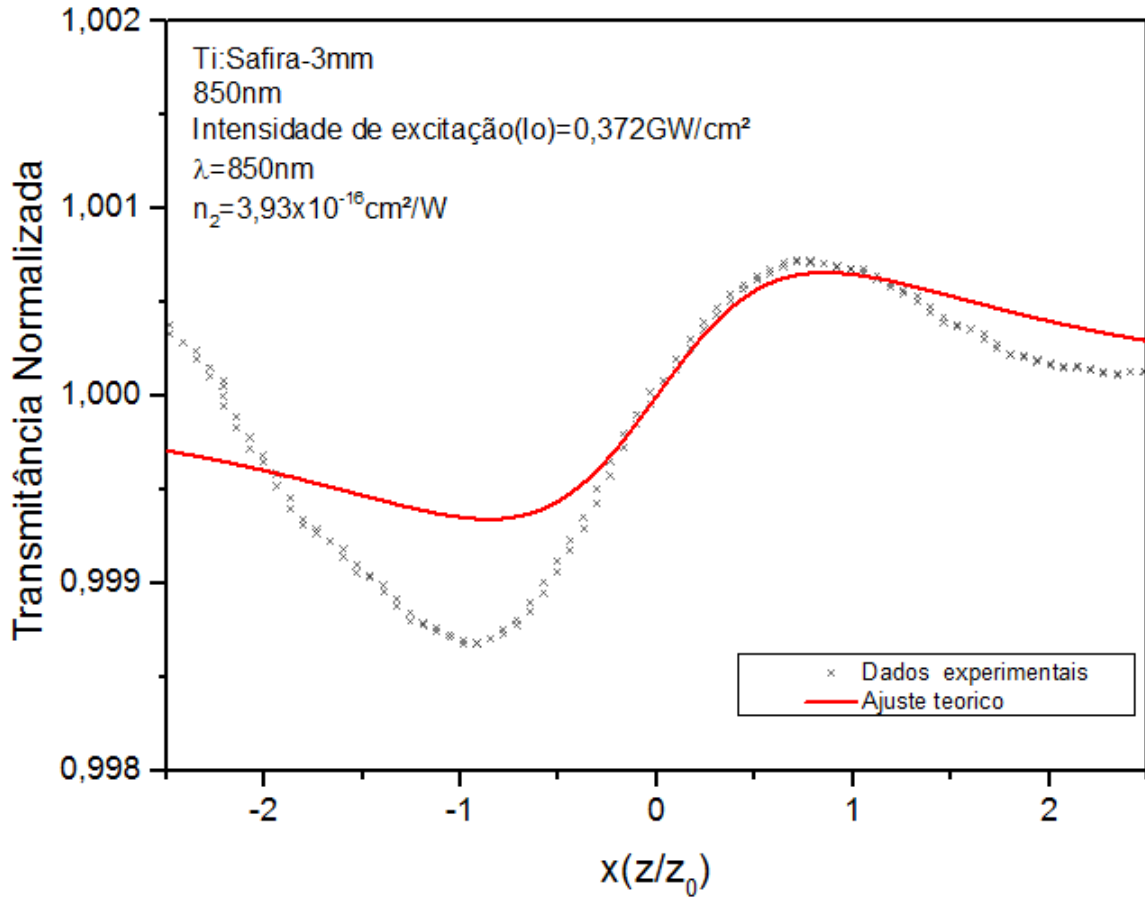


Figura 4.8: Curva da técnica de varredura Z para índice de refração não linear do cristal de Ti:Safira.

os dados referentes a posição do ponto focal da amostra e sua transmitância, é possível ajustar a curva pela equação 3.19 e determinar o índice de refração não linear do material.

Os dados da curva ajustados são apresentados no gráfico 4.8. O índice de refração não linear determinado é de:

$$n_2 = 3,93 \times 10^{-16} \approx 4 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{W} \quad (4.2)$$

Na tabela 4.3 é possível comparar o valor de  $n_2$  determinado pela técnica de Z-Scan, com valores de outros cristais (Weber et al., 1978), pois o valor de  $n_2$  para o cristal de Ti:Safira não foi encontrado.

Em resumo, os resultados importantes deste trabalho são apresentados de forma reduzida na tabela 4.4.

Tabela 4.3: Valores comparativos de coeficientes de índice de refração não-linear de cristais medidos interferometricamente usando pulsos de laser polarizados linearmente de 1064 nm. Dados retirados de (Weber et al., 1978).

Material	$n_D$	$n_2$ ( $10^{-16} \text{cm}^2/\text{W}$ )
$Y_3Al_5O_{12}$	1,835	$7,23 \pm 1,40$
$Al_2O_3$	1,768	$2,50 \pm 0,35$
$Al_2O_3 : Cr$	1,768	$3,50 \pm 0,40$
$BeAl_2O_4$	1,735	$2,00 \pm 0,30$
$KH_2PO_4$	1,468	$2,90 \pm 0,90$

Tabela 4.4: Resumo dos resultados obtidos neste trabalho.

Espectro de absorção	400 nm à 600 nm
Pico de Absorção	495 nm
Coefficiente de absorção para 495 nm	$4 \text{ cm}^{-1}$
Espectro de Fotoluminescência	600 nm à 900 nm
Pico de Fotoluminescência	750 nm
Tipo de formação de lente	Convergente
Difusividade térmica	$0,009 \text{ mm}^2/\text{s}$
Índice de Refração não-linear	$3,93 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$

## 5 Conclusão

O cristal de Ti:Safira foi caracterizado com as técnicas espectroscópicas – absorção, fotoluminescência, lente térmica e Z-Scan, como foi proposto no começo deste trabalho, a fim de estudar suas características para aplicações em cavidades ópticas. No decorrer deste capítulo será apresentado as principais conclusões que cada técnica mostrou.

Na a absorção óptica mede-se o comportamento da luz incidente no material desde a região do espectro eletromagnético referente ao ultravioleta até o infravermelho próximo. Os equipamentos utilizados apresentam a porcentagem de luz transmitida em cada região analisada. Sendo possível a partir deste valor e da espessura do material, calcular o coeficiente de absorção. Com isso, foi possível determinar em qual região de todo espectro analisado existe a absorção da Safira dopada com íons de  $Ti^{3+}$  e se não existe .

A amostra apresentou um pico de absorção em  $495\text{ nm}$  com coeficiente de  $\approx 4\text{ cm}^{-1}$ , valor este que comparado aos dados fornecidos na página do fabricante (GT Advanced Technologies, 2017) deste cristal, diverge quase duas dezenas de  $\text{nm}$ . Pela tabela 2.3, podemos então inferir que para o pico de absorção obtido e coeficiente de absorção calculado, este cristal deve possuir uma dopagem de 0,2% de impurezas do tipo  $Ti^{3+}$ . Porém na compra do cristal os dados solicitados é a absorção fosse em  $514\text{ nm}$  com coeficiente de absorção de  $5,3\text{ cm}^{-1}$ .

Essa diferença apesar de ser pequena, pode influenciar no processo de emissão do cristal, pois a princípio pensava-se que a região de máxima absorção fosse em  $514\text{ nm}$ . Logo ao excitar o cristal com o laser de  $532\text{ nm}$ , já fornecíamos energia um pouco abaixo do necessária para o material emitir. Com o pico determinado em  $495\text{ nm}$  essa energia diminui ainda mais. Com isso o cristal pode não está emitindo sua intensidade total.

Para as medidas de fotoluminescência apresentadas no gráfico 4.5, é possível concluir que a melhor excitação é o laser de  $532\text{ nm}$ . Sendo este o laser que melhor se aproxima da região de absorção do cristal medido na técnica de absorção óptica no valor de  $495\text{ nm}$ . Não houve nenhuma variação no gráfico de emissão do cristal quando a medida foi efetuada na temperatura ambiente a  $20,4\text{ }^\circ\text{C}$  e aquecido em  $50,1\text{ }^\circ\text{C}$ .

Na lente térmica, foi possível observar que a intensidade do sinal aumenta com o passar do tempo, isso indica que a lente térmica formada pelo cristal Ti:Safira é do tipo convergente. Com o ajuste realizado pela equação que descreve a intensidade do sinal da lente térmica, algumas variáveis foram determinadas, podendo então calcular o valor da difusividade térmica do cristal. Este valor foi de  $0,009 \text{ mm}^2/\text{s}$ , sendo um pouco mais alto quando comparado com outros cristais, como foi mostrado, porém na mesma ordem de grandeza de alguns. Um valor elevado da variável de difusividade térmica é importante, pois permite que o material dissipe calor rapidamente.

A espectroscopia não linear feita através da técnica de Z-Scan, mostrou o valor para o índice de refração não linear do cristal. Apesar da medida de  $n_2$  está na mesma ordem de grandeza dos demais valores apresentados para comparação, não é possível afirmar ainda que este seja um bom resultado, pois o gráfico do Z-Scan mostrado não possui uma simetria entre pico e vale do espectro de transmitância, como a teoria descreve para este tipo de análise. A montagem da técnica de Z-Scan no LEM é recente e ajustes ainda são feitos regularmente, para melhorar a montagem, logo esta medida pode ser efetuada futuramente para verificação do seu valor e possíveis melhoras na simetria do sinal.

Para uma conclusão geral, pode-se afirmar que o cristal de Ti:Safira realmente é um excelente material para meios de ganho de cavidades ópticas. Essa afirmação é válida baseada nos dados medidos neste trabalho e apresentado em resumo na tabela 4.4.

## Referências Bibliográficas

- Andreeta, J. P. **Cristalização: Teoria e Prática**. São Carlos - SP: IFSC, 1999, 218p.
- Anthony, T. R.; Banholzer, W. F. ; Fleischer, J. F. *Thermal diffusivity of isotopically enriched  $^{12}\text{C}$  diamond*. **Physics Review**, v.42, n 2, 1989.
- Antique Jewelry University. ***Synthetic Corundum***. Disponível em: <[http://www.langantiques.com/university/Synthetic\\_Corundum](http://www.langantiques.com/university/Synthetic_Corundum)>. Acesso em 20 de Maio. 2017, 2017.
- Apolonskiy, A. ***Femtosecond Ti:sapphire laser***. Disponível em: <[http://www.atto.physik.uni-muenchen.de/download/praktikum/femtosec\\_\\_laser.pdf](http://www.atto.physik.uni-muenchen.de/download/praktikum/femtosec__laser.pdf)>. Acesso em 11 de Junho de 2017, 2013.
- Branco, P. M. **Dicionário de Mineralogia e Gemologia**. São Paulo: Oficina dos textos, 2008, 608p.
- Carmo, A. P. **Influência de nanopartículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados com terras-raras para aplicações fotônicas**. 2011. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Juiz de Fora.
- Cardoso, T. R. **Caracterização Óptica de vidros pzabp dopados com  $\text{tm}^{3+}$ ,  $\text{yb}^{3+}$  e nanopartículas de znte**. 2016. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Juiz de Fora.
- Cottrell, T. H. E.; Andreadakis, N. C. ; Quade, C. R. *Magnetic susceptibilities of titanium-doped corundum crystals*. **Physics Letters**, v.21, 1966.
- Dobrovinskaya, E. R.; Lytvynov, L. A. ; Pishchik, V. ***Sapphire: Material, Manufacturing, Applications***. Springer US, 2009.
- Falci, R. F. **Caracterização óptica de vidros pzabp dopados com  $\text{yb}^{3+}$  e nanocristais de znte**. 2013. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Juiz de Fora.
- Ferreira, V. C. **Espectroscopia ótica não linear em anel antirressonante**. 2016. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Fowles, G. R. ***Introduction to Modern Optics***. 2 edition. ed., Holt, Rinehart and Winston, 1975.
- GT Advanced Technologies. ***HEM® Ti:Sapphire Material***. Disponível em: <<http://www.gtat.com/products-and-services-HEM-Tisapphire.htm>>. Acesso em 11 de Junho de 2017, 2017.
- Gardecki, J. A.; others. *A unified treatment of ultrafast optical heterodyne detected and Z-scan spectroscopies*. **Journal of Chemical Physics**, v.114, n. 8, p. 3586–3597, 2001.
- Gemological Institute of America. ***U. S. develops synthetic corundum industry***. Disponível em: <<https://www.google.com/patent/US1004505>>. Acesso em 20 de Maio. 2017, 1943.



- Heikkinen, K.; Anderson, M. *The Devil Is in the Details*. **Photonics spectra**, v.43, p. 39–41, 2009.
- Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). **Sistema internacional de unidades – SI**, 2012.
- Karlsson, H. S.; Chiaia, G. ; Karlsson., U. O. *A system for time and angle-resolved photoelectron spectroscopy based on an amplified femtosecond titanium:sapphire laser system*. **AIP Review of Scientific Instruments**, v.67, 3610, 1996.
- Kusuma, H. H.; Ibrahim, Z. ; Kamaruddin, W. H. A. *Spectroscopic characteristics of Titanium doped Sapphire crystals grown by Czochralski technique with automatic diameter control*. **16th International Conference on Crystal Growth, Beijing International Convention Center**, 2010.
- Leite, R. C. C.; Moore, R. S. ; Whinnery, J. R. *Low Absorption Measurement by Means of the Thermal Lens Effect Using an He-Ne Laser*. **Applied Physics Letters**, v.5, 1964.
- Moulton, P. F. *Ti-doped sapphire:tunable solid-state laser*. **Optics News**, 1982.
- Moulton, P. F. *Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. **Solid-State Laser Materials**, v.3, 1986.
- Naganuma, K.; Mogi, K. *50-fs pulse generation directly from a colliding-pulse mode-locked Ti:sapphire laser using an antiresonant ring mirror*. **Optics Letters**, v.16, 1991.
- Nelson, E. D.; Wong, J. Y. ; Schawlow, A. L. *Far Infrared Spectra of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Cr<sup>3+</sup> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti<sup>3+</sup>*. **Physics Review**, v.156, 1966.
- Ning, K.; Liu, Y.; Ma, J.; Zhang, L.; Liang, X.; Tang, D.; Li, R. ; Hang, Y. *Growth and characterization of large-scale Ti:sapphire crystal using heat exchange method for ultra-fast ultra-high-power lasers*. **Royal Society of Chemistry**, 2015.
- Nogueira, G. T. **Desenvolvimento de pentes de frequências ópticas para metrologia e espectroscopia de precisão**. 2007. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas.
- Nogueira, G. T.; Silva, I. L. ; Hernandez, J. A. *Self-phase modulation in femtosecond Ti:sapphire laser*, 2015.
- Porto Editora. **Grande dicionario língua portuguesa**. 10. ed., Dicionarios Editora, 2010, 1791p.
- RP Photonics Encyclopedia. *Titanium-sapphire Lasers*. Disponível em: <[https://www.rp-photonics.com/titanium\\_sapphire\\_lasers.html](https://www.rp-photonics.com/titanium_sapphire_lasers.html)>. Acesso em 01 de Junho de 2017, 2017.
- Ribeiro, G. S.; Prado, R. J. Crescimento de cristais de rubi e safira pelo método do fluxo. **Química Nova**, v.33, 2010.
- Ribeiro, G. S. **Crescimento de cristais de coríndon e esmeralda pelo método de evaporação por fluxo**. 2010. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Mato Grosso.
- Rullière, C. *Femtosecond laser pulses: principles and experiments*. 2 edition. ed., Springer, 2003.

- Schultz-Güttler, R. **Gemas – flores do reino mineral**. Disponível em: <<http://www.igc.usp.br/index.php?id=174>>. Acesso em 20 de Maio. 2017, 2017.
- Seara da Ciência. **Um pouco da história do laser**. Disponível em: <<http://www.seara.ufc.br/especiais/fisica/lasers/laser4.htm>>. Acesso em 23 de Mar. 2015.
- Sheik-Bahae, M.; Said, A. A. ; Van Stryland, E. W. *High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements*. **Optical Letter**, v.34(1), p. 955–957, 1989.
- Shen, J.; Lowe, R. D. ; Snook, R. D. *A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry*. **Chemical Physics**, v.165, 1992.
- Silva, I. F. **Medidas de Caracterização e Análise de Materiais Espectroscopia – Espectroscopia de fotoluminescência**, 2000.
- Silva, G. H. **Estudo das propriedades termo-ópticas em sistemas vítreos PZABP dopados com nanocristais semicondutores ZnTe e íons  $\text{Eu}^{3+}$** . 2014. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Juiz de Fora.
- Silva, I. L.; Antunes, N.; Gonçalves, D. ; Nogueira, G. T. **Desenvolvimento de um laser de  $\text{Ti}:\text{safira}$  de femtossegundos com controle de dispersão intracavidade**. Disponível em: <<http://http://www.sbpcnet.org.br/livro/66ra/resumos/resumos/7492.html>>. Acesso em 04 de Junho. 2015, 2014.
- Silva, I. L. **Desenvolvimento de um laser de  $\text{titânio}:\text{safira}$  de femtossegundos**, 2015. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de Juiz de Fora.
- The Nobel Foundation. *The Nobel Prize in Physics 1964*. Disponível em: <[http://http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1964/](http://http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1964/)>. Acesso em 23 de Mar. 2015.
- Universidade de Coimbra. **Física do estado sólido – crescimento de cristais**. Disponível em: <[http://fisica.uc.pt/data/20032004/apontamentos/apnt\\_039\\_8.pdf](http://fisica.uc.pt/data/20032004/apontamentos/apnt_039_8.pdf)>. Acesso em 11 de Junho. 2017, 2003.
- Verneuil, A. V. L. *Synthetic Sapphire*. Disponível em: <<https://www.google.com/patent/US1004505>>. Acesso em 20 de Maio. 2017, 1911.
- Wall, K. F.; Sanchez, A. *Titanium Sapphire Lasers*. **The Lincoln Laboratory Journal**, v.3, 1990.
- Weber, M. J.; Milam, D. ; Smith, W. L. *Nonlinear Refractive Index of Glasses and Crystals*. **Optical Properties of Optical Materials**, v.17, no 5, 1978.
- Zilio, S. C. **Óptica Moderna – Fundamentos e aplicações**. São Carlos – SP: IFSC, USP, 2009.