



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**Estudo sistemático do processo de adsorção induzida
por laser de vapor de césio em superfície dielétrica**

Weliton Soares Martins

JOÃO PESSOA

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo sistemático do processo de adsorção induzida
por laser de vapor de césio em superfície dielétrica**

Weliton Soares Martins

Orientador: Marcos César Santos Oriá

Coorientador: Martine Chevrollier

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física
como requisito para a obtenção do título de Doutor em
Física. Área de concentração: Física Atômica e Molecular

.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Thierry Marcelino Passerat de Silans (UFPB)

Prof. Dr. Itamar Vidal S. de Lima (UFPB)

Prof. Dr. Leonardo Menezes (UFPE)

Prof. Dr. Marcelo Martinelli (USP)

JOÃO PESSOA

2013

M386e Martins, Weliton Soares.
Estudo sistemático do processo de adsorção induzida por
laser de vapor de césio em superfície dielétrica / Weliton
Soares Martins.- João Pessoa, 2013.
202f.
Orientador: Marcos César Santos Oriá
Coorientador: Martine Chevrollier
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN
1. Física. 2. Física atômica e molecular. 3. Adsorção.
4. Interação átomo-superfície. 5. Litografia.

UFPB/BC

CDU: 53(043)



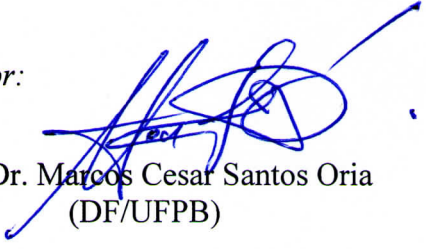
Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Física

DECLARAÇÃO DE TITULAÇÃO
doutorado

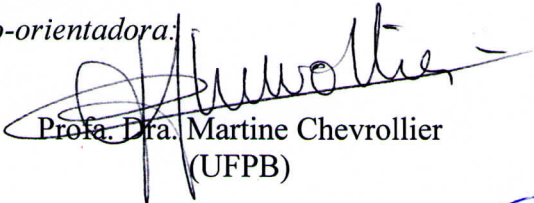
A Comissão Examinadora que abaixo assina este documento, reunida no dia 01 de fevereiro de 2013, na Sala de Reuniões do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, APROVA **Weliton Soares Martins** na defesa de sua tese intitulada "*Estudo sistemático do processo de adsorção induzida por lasers de alcalinos em superfícies dielétricas*".

João Pessoa, 01 de fevereiro de 2013

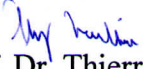
Orientador:


Prof. Dr. Marcos Cesar Santos Oria
(DF/UFPB)

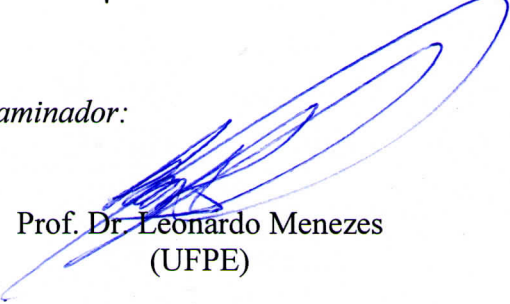
Co-orientadora:


Profa. Dra. Martine Chevrollier
(UFPB)

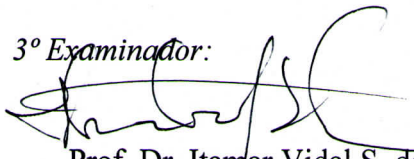
1º Examinador:


Prof. Dr. Thierry Marcelino Passerat de
silans
(DF/UFPB)

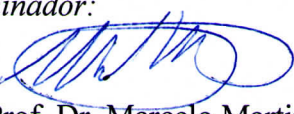
2º Examinador:


Prof. Dr. Leonardo Menezes
(UFPE)

3º Examinador:


Prof. Dr. Itamar Vidal S. de Lima
(DF/UFPB)

4º Examinador:


Prof. Dr. Marcelo Martinelli
(USP)

DEDICO ESSA TESE AOS MEUS PAIS,
EURIDES SOARES MARTINS E NIL-
SON PAULO MARTINS.

Resumo

A compreensão do mecanismo de adsorção tem sua importância tanto do ponto de vista fundamental, no que concerne a identificação das interações átomo e superfície, como também tem um forte apelo tecnológico. Controlar o processo de adsorção é motivado, por exemplo, pelo controle do crescimento de filmes finos, explorando maneiras de transferir padrões espaciais para uma superfície particularmente visando à litografia, com aplicações evidentes em microeletrônica. Com essa motivação geral estudamos nessa tese processos de interação de átomos com superfícies dielétricas na presença de lasers ressonantes. Uma primeira proposta de um mecanismo para controlar, via laser, o processo de adsorção de átomos alcalinos frios em uma superfície dielétrica foi apresentado em (De Silans *et al.* 2006). Em 2007, Balykin e colaboradores (Afanasiev *et al.* 2007) observaram o processo de adsorção de átomos alcalinos de um vapor térmico sobre uma superfície dielétrica. Eles relataram que incidindo um laser quase ressonante na interface dielétrico vapor alcalino formava-se um filme fino metálico e demonstram também a possibilidade de usar tal técnica para litografia sub-micrométrica. O objetivo desse trabalho é estudar sistematicamente o processo de adsorção induzida por laser de vapor atômico de césio térmico em uma superfície dielétrica, para compreender o mecanismo do processo que abre a possibilidade do controle desse processo de litografia. Desta forma, nós monitoramos a taxa de crescimento do filme em uma superfície de safira para um conjunto de condições experimentais com a finalidade de ser capaz de decifrar, no nível atômico, as regras que governam o crescimento do filme, e explorar maneiras de manipular o perfil do

filme. Para sondar o crescimento do filme, nós monitoramos a transmissão de um laser não ressonante. Desta maneira, obtemos a taxa de crescimento do filme em função dos parâmetros experimentais (densidade do vapor, frequência e potência do laser e a temperatura da superfície). Os dados obtidos foram usados para modelar o processo físico envolvido, que nos permite descrever de forma bastante completa, as etapas desse processo de adsorção induzida por laser. Além desse estudo sistemático da adsorção induzida por laser, fizemos durante o desenvolvimento desse trabalho uma série de estudos de técnicas para a estabilização de laser semicondutores em uma transição atômica.

Palavras-chave: Adsorção, interação átomo-superfície, crescimento de filmes, litografia.

Abstract

The ability to manipulate the adsorption process is very desirable. The possibility of understanding and eventually modifying the underlying mechanism is an intriguing task in fundamental physics as well as useful for applications. Indeed, the ability to control the adsorption processes is motivated by the control of thin film growth, by exploring ways to transfer patterns to a surfaces in development of microelectronics, as well as by constructing nanometer-scaled structures which are very important in the development of quantum devices. A first theoretical proposal (De Silans *et al.* 2006) has been done on controlling the adsorption of cold alkali atoms in dielectric surfaces using laser light. In 2007, Balykin and co-workers (Afanasiev *et al.* 2007) demonstrated laser-induced adsorption of hot atoms on a surface. They reported that sending a powerful near resonant laser to the interface between a dielectric surface and an alkali vapour leads to the formation of a metallic thin film, and demonstrated the possibility of using such a technique for sub-micrometer lithography. The aim of this work is to systematically study the process of laser induced hot atomic cesium vapor adsorption so as to understand the underlying mechanism as well as to control the process. We monitor the rate of a thin film growth during an induced adsorption process onto a characterized crystalline surface (sapphire) for a prescribed set of experimental conditions in order to be able to decipher, at the atomic level, the rules governing the evolution of the growth (physisorption or chemisorption), and to explore ways to tailor the film shape (lithography). To probe the film growth, we detect the transmission of a He:Ne laser, thus monitoring the time evolution

of the film's thickness. In this way we obtain the growth rate as a function of experimental parameters (vapour density, laser frequency and power and surface temperature). The data obtained we used to model the physical processes involved in the light-induced adsorption.

Key-words: Adsorption, interaction atom-surface, films growth, lithography.

Lista de Figuras

1.1	Esquema representando os sítios livres e ocupados em uma superfície ideal. .	4
1.2	Tipos de isotérmicas de adsorção mais comuns observadas em experiências. .	6
1.3	Ilustração de quatro processos que podem ocorrer da colisão átomo superfície.	11
1.4	Comportamento da isotérmica de Langmuir.	13
1.5	Diminuição da função trabalho de uma superfície de tungstênio em função do grau de cobertura de átomos de cézio adsorvidos. O mínimo do gráfico corresponde a um valor de energia menor do que a função trabalho do cézio puro, que é de 1,81 eV.	14
1.6	Representação da interação entre o átomo e a superfície metálica. Na ilustração vemos que há uma superposição entre a função de onda do átomo Ψ_a e a função de onda dos elétrons da estrutura de banda do metal, podendo ocorrer a transição ressoante entre o elétron do átomo para a estrutura de bandas da superfície [Figura adaptada da referência (Gadzuk 1967)].	15
1.7	Representação da camada dipolar formada na superfície devido à adsorção de íons positivos.	16
1.8	Mudança da função trabalho em função do grau de cobertura de cézio adsorvido em uma superfície de silício. Figura retirada da referência (Brison <i>et al.</i> 2007).	17
2.1	Sistema quântico de dois níveis de energias E_1 e E_2 em presença de radiação ressonante de frequência ω	20

2.2	Esfera de Bloch representando os estados do sistema de dois níveis e a precessão do vetor de Bloch em torno do vetor $\mathbf{\Omega}$	30
2.3	Esquema do processo de ionização pela absorção de quatro fótons. As retas horizontais tracejadas e cheias representam respectivamente os estados virtuais induzido pelo laser e o estados atômicos reais e as flechas verticais indicam as transições de quatro fótons do estado fundamental para o contínuo.	31
3.1	Materiais usados na fabricação de lasers semicondutores e os respectivos intervalos de comprimento de onda de emissão.	35
3.2	Esquema da estrutura de laser semiconductor. (a) Estrutura de banda de uma material semiconductor mostrando processo de recombinação radiativa direta que ocorre no centro da banda, (b) heteroestrutura formada por dois materiais dopados do tipo p e n e (c) homojunção.	36
3.3	Descrição da estrutura de banda de cada material semiconductor, tipo p e n, submetido a uma diferença de potencial V_F	37
3.4	Modos da cavidade dentro da curva de ganho.	38
3.5	Representação esquemática da transição do nível $F = 1 \rightarrow F' = 0$, na presença de um campo magnético longitudinal, mostrnado que os subníveis Zeeman de $m_F = -1$ e $m_F = 1$ sofrem um deslocamento de energia de $\mp g\mu B$ respectivamente.	40
3.6	Curvas de absorção, em função da frequência, para polarizações σ^+ e σ^- , com e sem campo magnético longitudinal.	41
3.7	A curva mostra a diferença entre as absorções χ^+ e χ^- , feita eletronicamente, que dá origem ao sinal dispersivo.	42
3.8	Arranjo experimental, do sistema de estabilização da frequência laser, baseado do dicroísmo de vapor atômico.	43
3.9	Esquema do circuito eletrônico, usando para gerar o sinal dispersivo, pela subtração eletrônica das duas absorções circulares.	44
3.10	Processo não linear de auto-focalização e auto-deslocalização.	45
3.11	Montagem experimental do sistema de estabilização da frequência laser, baseado no efeito não linear tipo Kerr.	46

3.12	Montagem experimental do sistema de estabilização da frequência laser, baseado no efeito não linear tipo Kerr.	47
4.1	Células óticas usadas nos experimentos, com janela de quartzo e safira. . . .	50
4.2	Absorção saturada na transição $F = 4 \rightarrow F' = 3, 4, 5$ do cézio, para verificar a qualidade das células encheidas com cézio no laboratório.	53
4.3	Esquema montagem do forno para o controle da temperatura da célula. . . .	54
4.4	Esquema de isolamento e conexão das resistências elétricas e termopares da parte (I) do forno. Os blocos amarelos são as resistências elétricas que envolvem as conexões da célula. Em cinza é o revestimento isolante e o pontos vermelhos marcam as posições onde colocamos os termopares.	55
4.5	Esquema de isolamento e conexão das resistências e termopares da parte (II) do forno. Em cinza está representado o revestimento isolante e em verde a peça de alumínio para melhorar o contato térmico e em amarelo a resistência elétrica.	56
4.6	Isolamento e conexão das resistências e termopares parte (III) do forno. . . .	56
4.7	Diagrama da sequência de elementos óticos usados no laser de bombeio. . . .	58
4.8	Na figura mostramos, (a) Espectro de absorção linear na célula de referência de 2 cm de comprimento a $22^{\circ}C$ e (b) Espectro de fluorescência na célula de referência a $190^{\circ}C$ no reservatório e $215^{\circ}C$ na parte das janelas.	59
4.9	Elementos óticos usados no segundo laser diodo.	60
4.10	Diagrama da sequência de elementos óticos usados no laser de <i>He-Ne</i> para sondar a formação do filme de cézio.	60
4.11	Montagem ótica usada para sondar e induzir o processo de adsorção.	61
4.12	Representação esquemática de detecção do laser sonda não ressonante, onde medimos a transmissão e reflexão na interface onde formamos o filme metálico.	62
4.13	Gráfico da diminuição da transmissão do laser de <i>He-Ne</i> em função do crescimento do filme metálico de cézio.	64
4.14	Técnica de reflexão seletiva usada para sondar o crescimento do filme e as propriedades do vapor atômico próximo a superfície.	64

4.15	Estrutura de três meios materiais. O primeiro meio é um dielétrico com índice de refração n_d , o segundo um meio metálico com índice n_m e espessura L e o terceiro um vapor atômico com índice n_v	65
4.16	Variação do sinal reflexão seletiva modulada em frequência em função do crescimento do filme metálico de césio.	66
4.17	Esquema de detecção da retro-fluorescência.	67
4.18	Na figura mostramos o espectro de retro-fluorescência emitida pelo vapor atômico excitado por laser.	68
4.19	Interface do sistema de controle de temperatura das células desenvolvido usando o <i>labview</i>	69
4.20	Interface do sistema de aquisição, desenvolvido usando <i>Lab View</i> . Esse sistema permite monitor em tempo real o crescimento do filme metálico, controlando o tempo no qual cada laser incide na célula, para sondar e induzir o processo de adsorção.	70
4.21	Sequência temporal de atuação dos lasers de bombeio e de sonda (<i>He-Ne</i>). .	70
5.1	Diagrama de níveis de energia da linha D_2 ($F_4 \rightarrow F' = 3, 4$ e 5) césio, mostrando a estrutura hiperfina.	75
5.2	Processo de adsorção induzida, seguido pelo processo de dessorção, sondado através da transmissão do laser de <i>He-Ne</i>	76
5.3	(a) Reflexão e (b) e transmissão do laser sonda. Observamos que inicialmente que o sinal de reflexão diminui até atingir um mínimo e então começar a aumentar.	77
5.4	Transmissão e reflexão do laser sonda durante (círculos azuis) e após (triângulos vermelhos) o processo de adsorção induzida. Inicialmente, o laser de bombeio incide na célula de prova, formando o filme metálico e, no instante t_d , aproximadamente 32 minutos, o laser de bombeio é bloqueado. Nesse instante observamos que a transmissão do laser sonda continua diminuindo e a reflexão começa a aumentar.	78

5.5	Processo de dessorção no regime de baixa cobertura. Inicialmente crescemos o filme incidindo o laser (círculos azuis), e depois do tempo t_d o laser é desligando, observando-se que o filme permanece inalterado (triângulos vermelhos).	80
5.6	Gráfico da dependência da taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio.	82
5.7	Medidas da variação da transmissão do <i>He-Ne</i> em função do tempo de incidência do laser de bombeio. Nos gráficos, observamos a redução da transmissão causada pelo formação do filme induzida por luz. As medidas foram realizadas para diferentes potências do laser de bombeio, na superfície de safira. A curva (a) para potência de 4,0 mW, (b) 6,0 mW, (c) 8,0 mW e (d) 10,0 mW. . .	83
5.8	Gráfico da dependência da taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio em uma escala log-log.	85
5.9	Taxa de formação do filme em função da densidade do vapor atômico na superfície de safira para a dessintonização -750 MHz (quadrado não preenchido) e $-1,2\text{ GHz}$ (quadrado preenchido). Ambas as curvas obtidas para $T_S = 215^\circ\text{C}$ e $I = 3,2\text{ mW/mm}^2$	86
5.10	Curvas da taxa de formação do filme em função da densidade do vapor atômico em uma superfície de quartzo.	87
5.11	Taxa de crescimento do filme em função da dessintonização do laser de bombeio, obtida para uma densidade do vapor atômico de (a) $12,1 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ e (b) $3,5 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$. As medidas foram realizadas na superfície de quartzo. A temperatura da superfície foi mantida em 215°C e a intensidade do laser de bombeio de $3,2\text{ mW/mm}^2$. A taxa de crescimento do filme é comparada com a variação da intensidade da fluorescência emitida pelo vapor atômico quando varremos o laser (curvas em vermelho).	89
5.12	Espectro da fluorescência emitida pelo vapor excitado por laser linha D_2 do cério.	92
5.13	Espectros da fluorescência emitida em função da potência do laser de bombeio em várias regiões espectrais. Os números em vermelho acima dos picos são os comprimentos de onda em nanômetros dos picos.	94

5.14	Variação do máximo de alguns dos picos do espectro de fluorescência em função da potência do laser de bombeio. Quadrados, círculos, triângulos e diamantes são respectivamente os picos de fluorescência em 352, 369, 416 e 437 nm.	95
5.15	Amplitude dos picos do espectro de fluorescência variam em função da potência do laser de bombeio. As linhas tracejada, pontilhada e tracejada-pontilhada corresponde respectivamente a uma lei de potência com coeficiente 3, 2 e 1, que são usadas como referência visual.	96
5.16	Processos de ionização, pela absorção direta de três fótons e resultante da colisão de átomos no estado excitado mais a absorção de um fóton.	97
5.17	Diagrama das combinações possíveis da ionização pela absorção direta de 3 fótons com dois lasers distintos, laser (1) de frequência ω_1 e o laser (2) de frequência $\omega_2 \approx \omega_1$. Abaixo de cada combinação colocamos a respectiva dependência da taxa de ionização e, nas combinações que apresentam fótons de ambas as fontes lasers, temos um termo da diferença de fase entre os dois lasers.	99
5.18	Diagrama das combinações possíveis para ionização pela absorção direta de 2 fótons a partir do estado excitado usando-se dois lasers distintos, laser (1) de frequência ω_1 e o laser (2) de frequência ω_2 . Abaixo de cada combinação colocamos a respectiva dependência da taxa de ionização, e nas combinações de dois fótons a partir do estado excitado que apresentam fótons de ambas as fontes lasers introduzimos um termo da diferença de fase entre os dois lasers.	100
5.19	Diagrama das combinações possíveis da ionização pela absorção direta de 2 fótons a partir do estado excitado usando-se dois lasers distintos, laser (1) de frequência ω_1 e o laser (2) de frequência ω_2 . Abaixo de cada combinação, colocamos a respectiva dependência da taxa de ionização e nas combinações de dois fótons a partir do estado excitado que apresentam fótons de ambas as fontes lasers introduzimos um termo da diferença de fase entre os dois lasers.	107

6.1	Potencial de interação entre um elétron e uma superfície com um íon localizado à distância z_0 da superfície. O sólido ocupa o espaço $z < 0$. ψ_s e ψ_a são as funções de onda do elétron no substrato e no átomo, respectivamente. ϵ_F é a energia de Fermi do substrato sólido e ϵ_a a energia do nível atômico disponível [Figura adaptada da referência (Gadzuk 1967)].	118
6.2	Função p em função de $\gamma\theta$ para várias condições iniciais. Curva (a) $\Phi_0 - \epsilon_a = 0,0$ eV, o sistema não apresenta limiar, (b) $\Phi_0 - \epsilon_a = 0,75$ eV e (c) $\Phi_0 - \epsilon_a = 1,5$ eV, o sistema apresenta um limiar dado pela diferença dos parâmetros.	122
6.3	Taxa de dessorção em função da densidade para duas temperaturas diferentes da janela de quartzo. Círculos abertos obtida para uma temperatura da superfície de 190°C e a círculos preenchidos para uma temperatura de 215°C	125
6.4	Medida da variação do número de átomos adsorvidos em uma superfície de quartzo à temperatura constante de 215°C , variando a densidade do vapor atômico de $4,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ para $2,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	127
6.5	Processo de dessorção térmica em uma superfície de quartzo a 215°C e com a densidade do vapor atômico de $12,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Mede-se a diminuição de espessura do filme quando o feixe de bombeio que formou esse filme é bloqueado, em $t = 0$. A equação 6.59 foi ajustada aos dados experimentais, obtendo-se o parâmetro $a \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	130
1	Gráfico da densidade e da pressão de vapor do césio em função da temperatura do reservatório.	137

Lista de Tabelas

1.1	Valores dos fluxos de partículas e a taxa de colisões em uma das faces de um recipiente de 2 <i>cm</i> de diâmetro para alguns valores da pressão de vapor de césio.	10
5.1	Comprimento de onda emitido no espectro de fluorescência.	93
5.2	Taxa de adsorção ionização com dois campos. No caso do processo envolver colisão entre dois átomos no estado excitado, esperamos obter um fator 8 na taxa de ionização. No caso da absorção direta de fótons distinguimos duas situações. A absorção direta de 3 fótons, com um fator 2 na taxa de ionização; e a absorção de 2 fótons a partir do estado excitado, com um fator 4.	101
5.3	Resultados experimentais da taxa de crescimento do filme para cada laser sintonizado a -750 MHz . Superfície de quartzo a $215\text{ }^{\circ}\text{C}$ e densidade do vapor atômico de $12,2 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$.	103
5.4	Na tabela apresentamos as estimativas da taxa de crescimento do filme usando-se dois laser, laser (1) com a intensidade de $2,3\text{ mW/mm}^2$ e o laser (2) de intensidade $2,7\text{ mW/mm}^2$, para cada um dos processos de ionização, colisão mais a absorção de um fótons, e o processo de absorção direta de três fótons e dois fótons a partir do estado excitado. Na ultima coluna apresentamos o resultado experimental do valor da taxa de crescimento do filme obtida. Essa medidas foram realizadas nas mesmas condições das medidas apresentadas na Tabela 5.3.	104

5.5	Estimativas da taxa de crescimento do filme usando-se dois laser (laser (1) com a intensidade de $1,88 \text{ mW/mm}^2$ e o laser (2) intensidade de $2,06 \text{ mW/mm}^2$) para cada um dos processos de ionização: colisão mais a absorção de um fótons; processo de absorção direta de três fótons; e dois fótons a partir do estado excitado. Na última coluna apresentamos o resultado experimental. Medidas nas mesmas condições daquelas da Tabela 5.3.	105
5.6	Estimativa da taxa de crescimento do filme usando-se dois lasers de intensidades iguais. Estimamos que o processo que envolva colisão devemos obter uma taxa que 8 vezes a taxa de crescimento do filme com um único laser. No caso da absorção direta de dois fótons devemos obter um fator 2 na taxa de crescimento do filme.	108
5.7	Resultados das medidas da taxa de adsorção induzida para cada laser. Na última coluna, apresentamos as estimativas considerando que o processo varia com o quadrado da intensidade.	109
5.8	Estimativas da taxa de adsorção com dois campos. Na tabela apresentamos as estimativas para o processo não coerente, caso em que há colisões, e a estimativa para o processo coerente com absorção de 3 e 2 fótons. Na última coluna, apresentamos o resultado experimental da taxa crescimento do filme obtida.	109
5.9	Estimativas da taxa de adsorção com dois campos. Na tabela, apresentamos as estimativas para o processo não coerente, caso em que há colisões, e a estimativa para o processo coerente. Na última coluna, destacamos o valor experimental da taxa de crescimento do filme obtida.	110
6.1	Tabela com os dados experimentais da densidade e temperatura do limiar para uma superfície de quartzo.	126
6.2	Tabela com os dados experimentais usados para estimar a razão b/a , relacionada a taxa de adsorção e dessorção térmica.	128
1	Parâmetros obtidos experimentalmente usados na equação de Kirchhoff para obter a pressão de vapor do césio em função da temperatura.	136

Sumário

Introdução	1
1 Fundamentação teórica do processo de adsorção vapor-sólido	2
1.1 Processo de adsorção sobre superfícies sólidas	3
1.2 Adsorção de metais alcalinos em superfícies metálicas e dielétricas	13
2 Interação de átomos de um vapor com radiação coerente	19
2.1 Sistemas de dois níveis interagindo com uma radiação monocromática	20
2.2 Taxa de ionização por absorção de múltiplos fótons	30
3 Lasers	33
3.1 Laser semicondutor	34
3.2 Técnicas de estabilização	39
3.2.1 DAVLL	40
3.2.2 ANGELLS	44
4 Aparato experimental	48
4.1 Preparação das células com vapor atômico	49
4.2 Montagem experimental	56
4.3 Técnicas óticas para sondar o processo de adsorção	61
4.3.1 Transmissão e reflexão do laser <i>He-Ne</i>	62
4.3.2 Técnica de reflexão seletiva	63
4.3.3 Espectro de retro-fluorescência	67

4.4	Sistema de aquisição e controle	68
5	Resultados e discussões	72
5.1	Medidas preliminares	73
5.2	Dependência da taxa de crescimento do filme	81
5.2.1	Intensidade do laser de bombeio	81
5.2.2	Densidade do vapor atômico	85
5.2.3	Dessintonização do laser de bombeio	88
5.3	Medidas do espectro de fluorescência	91
5.4	Medidas com dois campos	96
5.4.1	Resultados experimentais no regime não saturado	101
5.4.2	Medidas da taxa de crescimento do filme com dois lasers no regime de saturação	106
6	Modelo para a adsorção induzida por laser	111
6.1	Adsorção térmica	112
6.2	Adsorção induzida por laser	113
6.2.1	Absorção direta de dois fótons a partir do estado excitado	114
6.2.2	Processo de neutralização dos íons adsorvidos na superfície	117
6.3	Análise do modelo e estimativa dos parâmetros	124
7	Conclusões e perspectivas	132
	Apêndices	135
	Pressão de vapor do cézio	136
	Artigos publicados	138
	2D matter waves guided in van der Waals potentials of dielectric surfaces	139
	Diode laser frequency locking using Zeeman effect and feedback in temperature	152
	Laser stabilization to an atomic transition using an optically generated dispersive line shape	156
	Two-beam nonlinear Kerr effect to stabilize laser frequency with sub-Doppler resolution	160

Selective reflection technique as a probe to monitor the growth of a metallic thin film on dielectric surfaces	165
Laser-induced atomic adsorption: A mechanism for nanofilm formation	171
Referências	176

Introdução

Nesta tese apresentamos os resultados do estudo sistemático do processo de adsorção de vapor de césio em superfície dielétrica induzida por laser, com objetivo compreender o mecanismo de adsorção induzida visando controlar o processo de litografia atômica induzida por laser. O foco principal são os aspectos fundamentais do processo, compreender o mecanismo em nível atômico.

O potencial de aplicações tecnológicas dessa técnica fica como perspectiva para futuros trabalhos. No entanto, enfatizamos aqui as enormes possibilidades de aplicações como por exemplo, o controle do crescimento de filmes finos, explorando maneiras de transferir padrões para a superfície (técnica de litografia) que pode ser usada para a microeletrônica, bem como a construção de estruturas em escala nanométrica as quais são importantes no desenvolvimento de dispositivos quânticos.

Na literatura existem poucos trabalhos que tratam de processos de adsorção induzida por luz, os trabalhos pioneiros de (Lima *et al.* 2000) e (De Silans *et al.* 2006), apresentando a primeira proposta teórica de controlar o processo de adsorção com laser, seguida por uma sequência artigos publicados por (Le Kien *et al.* 2007).

O processo de adsorção induzida que estudamos sistematicamente nessa tese foi primeiro observado por Balikin (Afanasiev *et al.* 2007), que relatou a observação da formação de um filme metálico induzido por laser na interface dielétrico-vapor. Nós demonstramos que o mecanismo desse processo de adsorção induzida por laser é causado pela adsorção de íons de Cs^+ seguido pela neutralização dos íons pela superfície, sendo os íons gerados pela absorção direta de dois fótons, pelo átomo de Cs no estado excitado.

Fundamentação teórica do processo de adsorção vapor-sólido

O principal problema tratado nessa tese (adsorção de átomos induzida por laser) envolve conceitos pertencentes a varias áreas da física. Iniciando pela física atômica, que trata da interação entre átomos de um vapor e a radiação laser (processo de colisão); passando pela física de superfície, na descrição da interação átomo-superfície, particularmente dos processos de adsorção e dessorção e finalmente usando conceitos de estado sólido para descrever as modificação das bandas de energia da superfície pelo adsorvato. Nesse capítulo 1 e no capítulo subsequente, apresentaremos um breve resumo de conceitos de cada área, nos restringido aos aspectos teóricos mais relevantes para a compreensão do processo de adsorção induzida por laser que estudamos nesse trabalho.

Dividimos esse primeiro capítulo em duas subseções. Na seção 1.1, trataremos dos processos de adsorção em superfícies sólidas, definiremos o que é a adsorção e apresentaremos os principais modelos teóricos, adotando a cronologia histórica do desenvolvimento teórico dessa área. Discutiremos a diferença entre adsorção física e química e a importância, dos pontos de vista fundamental e tecnológico, do estudo de processos de adsorção.

Na seção 1.2, faremos um breve resumo sobre o estudo do processos de adsorção de metais alcalinos em superfície metálicas e dielétricas, destacando o principal efeito da adsorção que é a mudança da função trabalho da superfície.

1.1 Processo de adsorção sobre superfícies sólidas

A importância dos processos de interação com superfícies reside no fato das interações de sólidos com fases gasosa e líquida (até mesmo sólido-sólido) se darem, pelo menos inicialmente, na interface dessas fases. Portanto, processos de superfícies são de vasto interesse em áreas da física, química e biologia. Nesse tese, nos restringimos aos processos de interação na interface sólido-vapor atômico. Destacamos aqui o grande potencial tecnológico desse campo de pesquisa, relacionado a fenômenos como:

- crescimento de filmes finos;
- corrosão de metais;
- catálise.

Para os dois primeiros exemplos, os efeitos de superfície são relativamente evidentes. Para o processo de catálise destacamos que está presente em uma infinidade de fenômenos na natureza, de reações químicas em sistemas biológicos a processos industriais e uma grande parte desses fenômenos tem como estágio inicial o processo de adsorção.

A compreensão dos mecanismos básicos desses processos é a chave que nos permite manipulá-los. Desta forma, entendendo-se esses processos de superfície, podemos aumentar a velocidade de reações, usando, por exemplo, catalizadores adequados; reduzir a corrosão de metais; produzir fármacos com absorção mais eficiente e controlar a taxa de formação de filmes finos, com o controle preciso da sua morfologia e espessura.

Define-se *adsorção* como a acumulação de átomos ou moléculas sobre uma superfície de um material (Butt *et al.* 2006). Os átomos ou moléculas adsorvidos são chamados de *adsorvato* e chamamos de *adsorvente* ou *substrato* a superfície onde ocorre a adsorção. O processo inverso da adsorção é a *dessorção*. Nos processos de adsorção é comum a penetração do adsorvato no volume do substrato, processo conhecido como *absorção*. Na literatura, quando o processo de adsorção e absorção ocorrem simultaneamente ou não podem ser distinguidos, usa-se o termo *sorção* (em inglês “sorption”) para designar esse processo juntamente com os termos: *sorvente* e *sorvato*.

A quantidade de partículas adsorvidas pode ser expressa pelo grau de recobrimento sobre a superfície θ , definido através da razão

$$\theta = \frac{[\text{número de sítios de adsorção ocupados}]}{[\text{número total de sítios de adsorção}]} \quad (1.1)$$

Uma ilustração simplista dos sítios de adsorção é dada por uma estrutura do tipo caixa de ovos¹. A Figura 1.1, é um esquema dessa visão, onde mostramos sítios livres e ocupados. Cada espaço vazio representa um sítio. O número de espaços disponíveis na superfície corresponde ao número total de sítios.

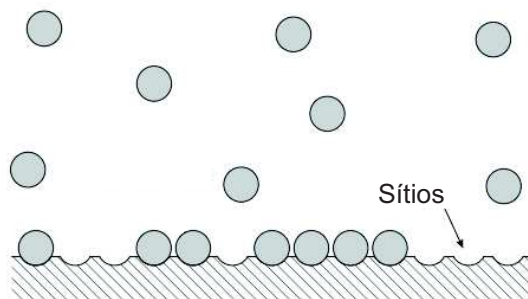


Figura 1.1 – Esquema representando os sítios livres e ocupados em uma superfície ideal.

Da equação 1.1, podemos distinguir, durante o processo de adsorção, dois regimes relacionados ao recobrimento da superfície:

1. $0 \leq \theta \leq 1$;
2. $\theta > 1$.

A caixa vazia representa o número total de sítios livres. Colocando-se uma fração de partículas (átomos ou moléculas) menor que o número total de sítios livres, ocupa-se uma fração dos sítios da superfície, ou seja, temos um grau de cobertura θ menor que 1. Quando θ é igual a 1 todos os sítios estão ocupados e o número total de partículas é igual ao número de sítios. Essa situação corresponde à formação de uma *monocamada*. Dizemos assim que os regimes 1 e 2 correspondem respectivamente a situação de subcamada (ou camada cheia se $\theta = 1$) e a de multicamadas.

Divide-se o processo de adsorção em duas classes. Na adsorção física ou fisissorção, a adsorção resulta de uma interação fraca entre o adsorvato e o substrato. Um exemplo

¹Essa visão corresponde a uma superfície ideal. Na prática as superfícies apresentam muitos tipos de defeitos, como impurezas e irregularidades na estrutura cristalina (Atkins 1972).

de potencial de fisissorção é o potencial de van der Waals entre um átomo neutro e uma superfície. Quando a adsorção apresenta características de uma ligação química (covalente ou iônica) o processo é chamado de adsorção química ou quimissorção. Embora cada uma dessas classes apresente características peculiares, não tem sido possível fazer uma divisão rigorosa entre os dois tipos de adsorção (Bruch *et al.* 1997). Na prática, ambos os processos podem ocorrer juntos, havendo situações que ocorre uma transição nítida entre os dois processos e casos que não se consegue separar os dois regimes (Duong 1998).

A adsorção física é caracterizada por uma ligação fraca entre o adsorvato e a superfície. Além da ligação fraca, o processo de fisissorção apresenta outras características como:

1. Reversibilidade do processo - o adsorvato é removido apenas diminuindo-se a pressão do vapor;
2. O processo não é limitado a uma única camada;
3. Atinge-se o equilíbrio rapidamente, exceto quando limitado por transporte de massa que ocorre quando o substrato é poroso;
4. A energia de adsorção é da ordem do calor de condensação do gás.

Já a adsorção química é caracterizada por uma alta especificidade química, o que limita o processo a uma única camada. Nesse regime o processo é geralmente irreversível e a dessorção do adsorvato usualmente é acompanhada por mudanças químicas. Observam-se em alguns sistemas comportamentos que indicam a presença de uma energia de ativação.

Quanto ao estudo do processo de adsorção, existem duas abordagens principais: o estudo cinético e o de equilíbrio. O principal método usado no estudo de equilíbrio é feito através da obtenção de isotérmicas de adsorção. Dessas curvas pode-se obter informações sobre o mecanismo de adsorção entre adsorvato e o substrato. Nesses estudos de equilíbrio, parte-se de um gás confinado em um recipiente, onde as partículas do gás colidem constantemente com as paredes do recipiente em uma taxa proporcional à pressão do gás. Quando há uma força de atração entre o átomo e a superfície, o átomo pode adsorver à superfície e, depois de um tempo característico, ser dessorvido.

Do balanço entre o número de átomos adsorvidos e dessorvidos determina-se uma densidade de equilíbrio de átomos na superfície. Assim, o método consiste em medir-se a densidade

de átomos adsorvidos em função da pressão do vapor ou do gás, mantendo-se constante a temperatura da superfície do recipiente. Desta forma, a adsorção pode ser descrita fenomenologicamente por uma função da pressão,

$$n_{ad} = f_T(P) \quad (1.2)$$

onde n_{ad} é a densidade de átomos adsorvidos e o índice T denota que a temperatura da superfície é mantida constante.

Existem vários modelos dos quais obtém-se uma forma funcional para a função $f_T(P)$ conhecida com função de adsorção, sendo os principais modelos: a isotérmica de Langmuir (Langmuir 1918) e a isotérmica de BET, onde a sigla corresponde ao nome dos idealizadores do modelo, **B**runauer, **E**mmett e **T**eller (Brunauer *et al.* 1938). Nos gráficos da Figura 1.2 apresentamos as principais formas da função de adsorção que são comuns nos experimentos.

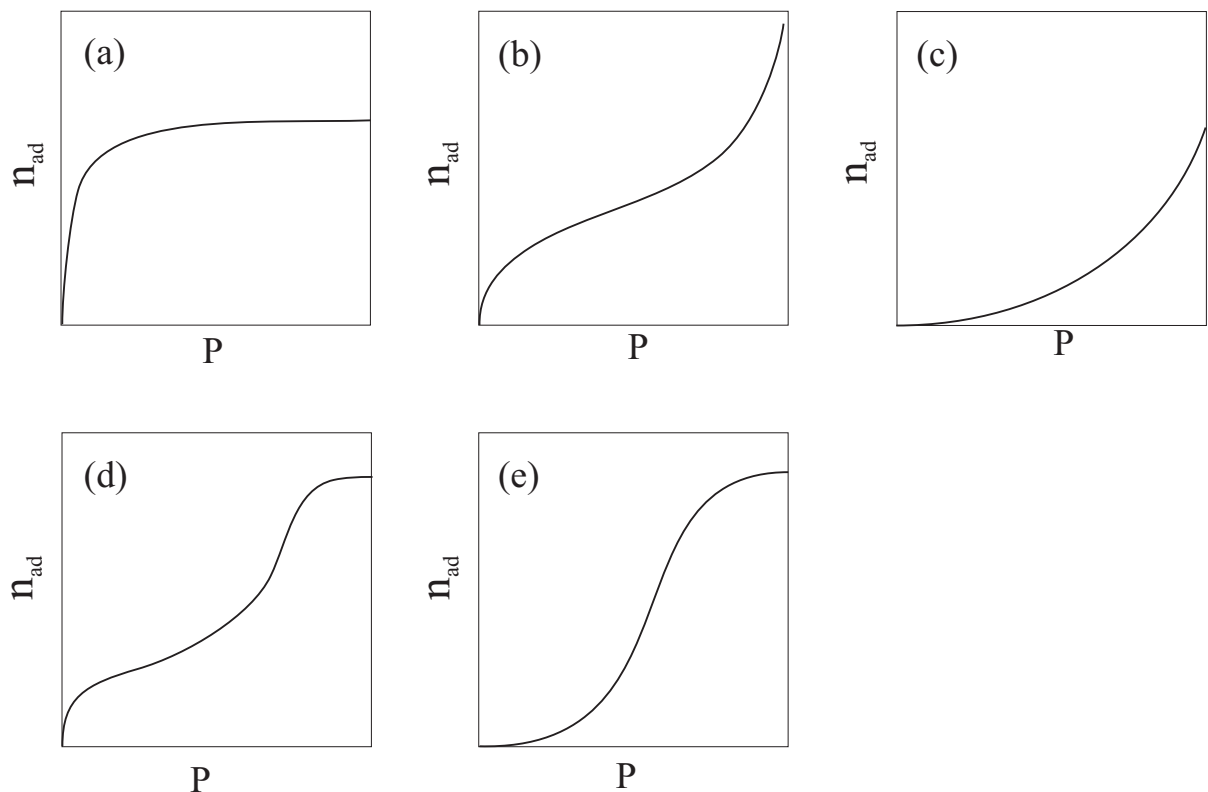


Figura 1.2 – Tipos de isotérmicas de adsorção mais comuns observadas em experiências, onde n_{ad} é a densidade de partículas adsorvidas e P é a pressão do vapor ou gás. (a) Isotérmica de Langmuir, (b)-(c) Isotérmicas de BET, (d) Isotérmica Degraau, e (e) Isotérmica Sigmoidal.

A curva (a) é característica em processos de adsorção química que são limitados a uma única camada. Nessas curvas observamos que a densidade de adsorvato tende a uma constante que corresponde a formação da monocamada. Essa curva é conhecida como isotérmica de Langmuir sendo descrita pelo modelo deduzido em 1918 por Langmuir (Duong 1998).

As curvas (b) e (c) da Figura 1.2 são comuns no caso de adsorção física não limitadas a apenas uma camada. Essas duas curvas podem ser descritas pelo modelo de BET que é uma extensão do modelo de Langmuir que será apresentado com maior detalhes no próximo tópico. O que distingue as duas curvas (b) e (c) é a diferença de energia de adsorção do adsorvato na primeira camada e nas demais camadas. A curva (b) é típica em processos que a energia de adsorção da primeira camada é maior que a segunda. Isso é evidenciado pela mudança de curvatura. Interpreta-se essa mudança como a passagem da primeira camada para a segunda. Assim, o ponto de inflexão corresponde a densidade de átomos para completar a primeira camada. A curva (c) descreve processos em que diferença de energia de adsorção do adsorvato na primeira camada e nas demais camadas são comparáveis.

A curva (d) e (e), conhecidas respectivamente como degrau e sigmoideal, são características de adsorção em meios porosos, tendo limite superior para o número de partículas sorvidas. A principal diferença entre as curvas e o efeito da interação entre as partículas adsorvidas que é considerado na curva e. Essas isotérmicas podem ser obtidas teoricamente através da modificação do modelo de BET introduzindo-se no modelo a interação entre as partículas adsorvidas e o limite no número de partículas sorvidas.

Isotérmica de adsorção

Discutiremos agora os principais modelos usados para tratar problemas de adsorção no equilíbrio. Antes de 1914 não havia nenhum modelo teórico usado para interpretar as isotérmicas de adsorção. Usava-se, sem nem uma justificativa teórica, a isotérmica de Freundlich, equação empírica proposta por Bemmelen em 1888 (Drabrowski 2001)². Ajustavam-se os dados experimentais em função de parâmetros sem nenhuma conexão com o sistema físico.

² Freundlich atribuiu grande importância a equação proposta por Bemmelen, popularizando seu uso, o que a tornou conhecida como isotérmica de Freundlich.

A equação de Freundlich tem a forma

$$n_{ad} = KP \left(\frac{1}{n} \right) \quad (1.3)$$

onde n_{ad} é densidade de adsorvato, P é a pressão do gás ou vapor, K e n são os parâmetros usados para ajustar os dados experimentais. Observações experimentais mostram que os parâmetros K e n geralmente dependem da temperatura, sendo o parâmetro n usualmente maior que a unidade, responsável pelo carácter não linear da equação 1.3. Embora a isotérmica de Freundlich seja uma equação empírica, após as ideias propostas por Langmuir conseguiu-se deduzir essa equação a partir de alguns pressupostos, obtendo-se uma teoria para o processo de adsorção (Duong 1998).

De 1914 a 1918, foram propostas duas descrições independentes do processo de adsorção, derivando-se equações a partir de pressupostos, fazendo-se a conexão entre teoria e as isotérmicas de adsorção. Esses primeiros modelos foram obtidos por Langmuir, Eucken e Polanyi (Drabrowski 2001). Destacaram-se as ideias apresentadas por Langmuir (Langmuir 1918), considerada como a primeira proposta teórica coerente para o processo de adsorção. O modelo proposto por Langmuir ainda é amplamente usado, sendo o precursor no desenvolvimento de outros modelos mais elaborados como, por exemplo, as isotérmicas de BET.

Há duas abordagens para a construção do modelo de Langmuir. A primeira baseia-se em uma abordagem cinética do processo de adsorção e a segunda é obtida a partir da mecânica estatística. Apresentaremos apenas a abordagem cinética.

Dedução cinética do modelo de Langmuir

Esta dedução do modelo de Langmuir baseia-se no princípio cinético de que no equilíbrio a taxa de adsorção é igual a taxa de dessorção, sendo fundamentada em um conjunto de hipóteses sobre a dinâmica de adsorção. Langmuir considera as seguintes condições:

1. A superfície é homogênea. Ou seja, todos os sítios de adsorção são equivalentes;
2. Não há interação entre as partículas adsorvidas, de forma que o átomo adsorvido fica confinado em um único sítio, não havendo migração para sítios vizinhos;
3. Toda adsorção ocorre através do mesmo mecanismo;

4. Cada sítio pode conter apenas uma partícula adsorvida. Limita-se a adsorção a uma única camada.

Com as hipóteses acima e considerando-se uma superfície com S sítios dos quais S_1 são ocupados e $S - S_1$ são livres, podemos admitir que a taxa de dessorção é proporcional ao número de sítios ocupados,

$$[\text{Taxa de dessorção}] = k_1 S_1 \quad (1.4)$$

Por outro lado, a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios livres e à pressão P da fase gasosa do adsorvato.

$$[\text{Taxa de adsorção}] = k_2 P(S - S_1) \quad (1.5)$$

Nas duas equações acima, 1.4 e 1.5, k_1 e k_2 são constantes de proporcionalidade que podem ser obtidas da teoria cinética dos gases. Discutiremos primeiro a constante k_2 , ligada à taxa de adsorção.

A adsorção ocorre quando uma partícula que colide com a superfície é confinada na direção transversal à superfície. Há dois fatores que determinam a taxa de partículas que são confinadas:

- O número de colisões das partículas com a superfície;
- A fração dessas partículas que são confinadas.

Para se obter a taxa de colisão por unidade de área, usamos a teoria cinética dos gases (Reif 1965). Considerando-se um gás confinado em um recipiente fechado, onde as partículas do gás colidem constantemente com as paredes do recipiente, obtém-se que o fluxo de partículas r_c aumenta linearmente com a pressão P do gás e é dada por:

$$r_c = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (1.6)$$

onde T é a temperatura da paredes do recipiente (superfície), m é a massa das partículas e k_B é a constante de Boltzmann.

Para se obter uma ordem de grandeza da taxa de colisão por unidade de área, consideramos, por exemplo, uma gota de césio em um recipiente fechado onde a temperatura das

janelas são mantidas a 25°C . Na Tabela 1.1, apresentamos valores calculados do fluxo de partículas e da taxa de colisões em uma das faces do recipiente de 2 cm de diâmetro em função da pressão de vapor³, P_v . Esse resultado mostra uma grande taxa de colisões entre as partículas do gás e as paredes do recipiente.

$P_v(\text{Pa})$	$r_c(\text{m}^{-2}\text{s}^{-1})$	Taxa (s^{-1})
$1,7 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{18}$	$1,4 \times 10^{15}$
$1,8 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{19}$	$1,5 \times 10^{16}$
$7,5 \times 10^{-2}$	10^{21}	$6,3 \times 10^{17}$

Tabela 1.1 – Valores dos fluxos de partículas e a taxa de colisões em uma das faces de um recipiente de 2 cm de diâmetro para alguns valores da pressão de vapor de césio.

Estimado o número típico de colisões (em nossos experimentos) usando a equação 1.6, discutiremos os processos que determinam a fração dessas partículas que são adsorvidas na superfície. Vamos analisar a seguir, os processos de interação átomo-superfície nas colisões (ver ilustração na Figura 1.3). (i) O átomo pode sofrer espelhamento elástico. Nessa situação, não há uma transferência de energia átomo-superfície. (ii) O átomo pode sofrer espalhamento inelástico, ocorrendo uma das três situações:

1. Espalhamento direto;
2. O átomo pode ser confinado na direção transversal à superfície podendo mover-se paralelo a ela, processo conhecido na literatura como “trapping”. Nesse caso, não há necessariamente perda de energia e o átomo pode ser transitoriamente armadilhado na superfície transferindo energia do movimento transversal para o longitudinal. Assim, o átomo pode sair da superfície sem precisar ganhar energia.
3. O átomo pode colar na superfície, processo conhecido na literatura como “stick”. Nesse caso, o átomo perde energia sendo preso pelo potencial de interação átomo-superfície;

Os dois últimos processos inelásticos determinam a porcentagem de partículas que são adsorvidas. Assim, definimos um parâmetro α que é a probabilidade do átomo ser adsorvido, conhecido como coeficiente de adesão (stick). Multiplicando a equação 1.6 pelo coeficiente de

³Pressão de equilíbrio entre a transição do estado líquido vapor.

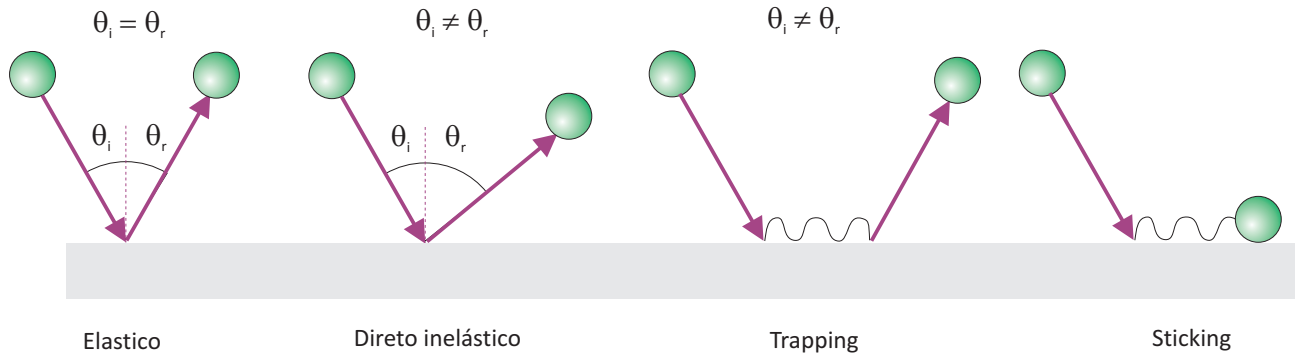


Figura 1.3 – Ilustramos quatro processos que podem decorrer da colisão átomo-superfície.

adesão, obtemos a taxa de adsorção. Da hipótese 4 formulada por Langmuir, consideramos que a taxa de adsorção diminui à medida que a quantidade de sítios disponíveis são ocupados, indo a zero quando todos os sítios estão ocupados. Assim, a taxa de adsorção deve depender do número de sítios livres, $(S - S_1)$ e podemos formular a equação,

$$[\text{Adsorção}] = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{2\pi mkT}} \right) P(S - S_1). \quad (1.7)$$

Comparando a equação 1.7 com a equação 1.5, obtemos o valor de $k_2 = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi mkT}}$.

Discutiremos agora a constante k_1 , ligada à taxa de dessorção. A taxa de dessorção é proporcional ao tempo em que a partícula fica adsorvida. Se não existir uma força de atração entre as partículas e a superfície, esse tempo de residência seria tipicamente o tempo de trânsito de um átomo com velocidade térmica média que afasta-se da superfície por uma distância igual a sua dimensão. Estima-se esse tempo como sendo da ordem de 10^{-13} segundos. Quando há uma força de atração esse tempo aumenta, pois apenas as partículas que têm energia maior que a energia de ligação são dessorvidas.

Considerando-se uma partícula adsorvida em um poço de potencial quadrado de profundidade em energia ϵ_0 , do formalismo de ensemble canônico sabe-se que a probabilidade de encontrar uma partícula com energia ϵ é proporcional à exponencial

$$p(\epsilon) \propto \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (1.8)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura da superfície e o produto kT é a energia térmica média da partícula do vapor. Para obter-se a probabilidade de encontrar

uma partícula com energia maior que ϵ_0 , devemos integrar a equação 1.8 de ϵ_0 a infinito,

$$\begin{aligned} p(\epsilon > \epsilon_0) &\propto \int_{\epsilon_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon \\ &\propto \exp\left(-\frac{\epsilon_0}{kT}\right). \end{aligned} \quad (1.9)$$

Obtemos assim que a probabilidade diminui exponencialmente com o aumento da energia de adsorção. É razoável admitir que o tempo de vida médio τ de uma partícula adsorvida é inversamente proporcional a essa probabilidade. Assim, obtemos que o tempo de vida médio da partícula adsorvida é dado por

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right) \quad (1.10)$$

onde τ_0 é o tempo de adsorção quando a temperatura da superfície é infinita (Duong 1998). O inverso da equação 1.10 vezes o número de partículas adsorvidas, S_1 , dá a taxa de dessorção,

$$[\text{Taxa de dessorção}] = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{-\epsilon_0}{kT}\right) S_1. \quad (1.11)$$

Comparando-se a equação 1.11 com a 1.4, obtemos $k_1 = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{-\epsilon_0}{kT}\right)$.

Usando-se o princípio cinético de que a taxa de adsorção é igual a taxa de dessorção, igualamos as equações 1.7 e 1.11,

$$\left(\frac{\alpha}{\sqrt{2\pi mkT}}\right) P(S - S_1) = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{-\epsilon_0}{kT}\right) S_1. \quad (1.12)$$

Para simplificar a equação 1.12, definimos o parâmetro b ,

$$b \equiv b_0 \exp\left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right) \quad (1.13)$$

onde $b_0 = \left(\frac{\alpha\tau_0}{\sqrt{2\pi mkT}}\right)$. Obtemos,

$$\begin{aligned} bP(S - S_1) &= S_1 \\ bPS &= S_1(1 + bP) \\ \frac{S_1}{S} &= \frac{bP}{1 + bP}, \end{aligned} \quad (1.14)$$

dá definição do grau de cobertura equação 1.1, $\theta = \frac{S_1}{S}$. Dessa forma, obtemos a expressão da isotérmica de Langmuir em termos do grau de cobertura da superfície,

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}. \quad (1.15)$$

onde parâmetro b é conhecido como constante de Langmuir e é dado pela equação 1.13. Esse parâmetro é função da temperatura da superfície e depende dos parâmetros ϵ_0 , τ_0 e α , definidos na 10. Ele é uma medida de quão forte o adsorvato está ligado à superfície.

O grau de cobertura pode ser escrito como a razão entre a densidade de partículas adsorvidas e a densidade de partículas quando todos os sítios são ocupados, $\theta = n/n_m$. Podemos escrever a equação 1.15 em termos da densidade de partículas adsorvidas, que é a forma mais prática no tratamento de dados.

$$n = n_m \frac{bP}{1 + bP}. \quad (1.16)$$

Na Figura 1.4, apresentamos o comportamento da isotérmica de Langmuir para diferentes valores do parâmetro b . Quando a pressão é suficiente alta, a quantidade de adsorvato atinge

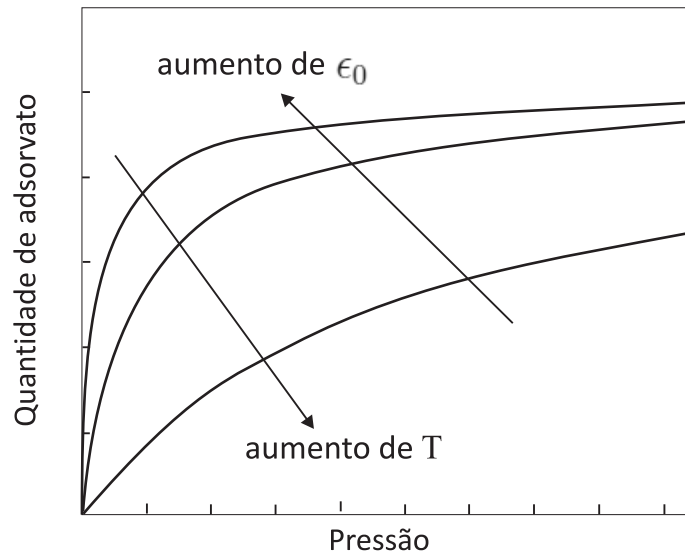


Figura 1.4 – Comportamento da isotérmica de Langmuir.

a saturação, o que corresponde a completa cobertura dos sítios disponíveis, produzindo uma monocamada. Ou seja, no limite $bP \gg 1$ a equação 1.4 tende a n_m , que é a densidade de átomos adsorvidos para formar uma única camada.

1.2 Adsorção de metais alcalinos em superfícies metálicas e dielétricas

Nessa seção, discutiremos a adsorção de metais alcalinos em superfícies metálicas e dielétricas. O interesse no estudo de adsorção de metais alcalinos sobre superfície metálicas,

deve-se em parte a sua importância em aplicações tecnológicas (catálise, aumento da emissão de elétrons, conversores termoiônicos de energia etc), mas também ao interesse nos aspectos fundamentais da interação do adsorvato com a superfície (Gauyacq *et al.* 2007). O mais impressionante efeito da adsorção de alcalinos sobre uma superfície metálica é a mudança drástica da função trabalho da superfície. Tipicamente, no regime de baixa cobertura (fração de uma monocamada) a função trabalho cai rapidamente, atingindo um mínimo, permanecendo a poucos eV abaixo do valor da função trabalho da superfície limpa (Diehl & McGrath 1996) e com um valor menor do que se a superfície estivesse completamente coberta com o metal alcalino.

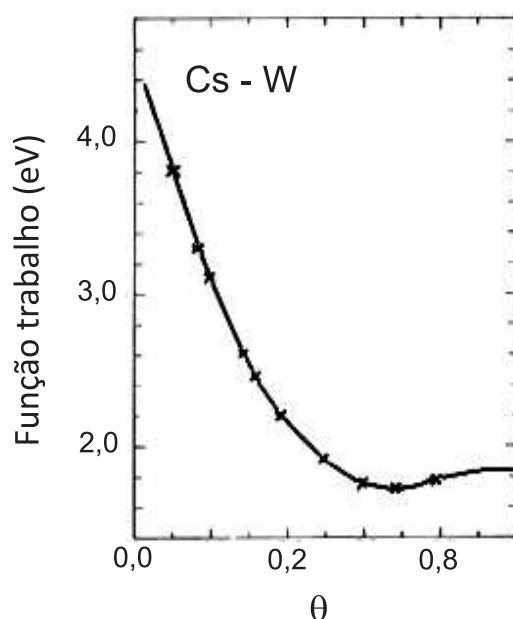


Figura 1.5 – Diminuição da função trabalho de uma superfície de tungstênio em função do grau de cobertura de átomos de césio adsorvidos. O mínimo do gráfico corresponde a um valor de energia menor do que a função trabalho do césio puro, que é de 1,81 eV.

A primeira observação desse efeito foi realizada por Taylor e Langmuir em 1933 (Taylor & Langmuir 1933), mostrando que a adsorção de césio sobre uma superfície metálica de tungstênio (Cs/W) causa a diminuição da função trabalho da superfície com o aumento do número de átomos adsorvidos, Figura 1.5. No regime de baixa cobertura, quase todos os átomos de césio desorvidos deixam a superfície ionizados, mostrando então um processo de troca de carga átomo-superfície.

A primeira interpretação desse efeito foi dada por Gurney (Gurney 1935), explicando

que quando a energia de ionização do metal alcalino for menor que a função trabalho da superfície limpa, os primeiros átomos alcalinos adsorvem como íons positivos, doando um elétron para o substrato. Se o átomo estiver próximo o suficiente da superfície, ocorre uma superposição da função de onda do átomo e dos elétrons da estrutura de bandas do metal (Figura 1.6), induzindo a uma transição ressonante através da barreira de potencial entre o átomo e a superfície (van Wunnik & Los 1983). Assim, o átomo pode perder o seu elétron, adsorvendo como um íon.

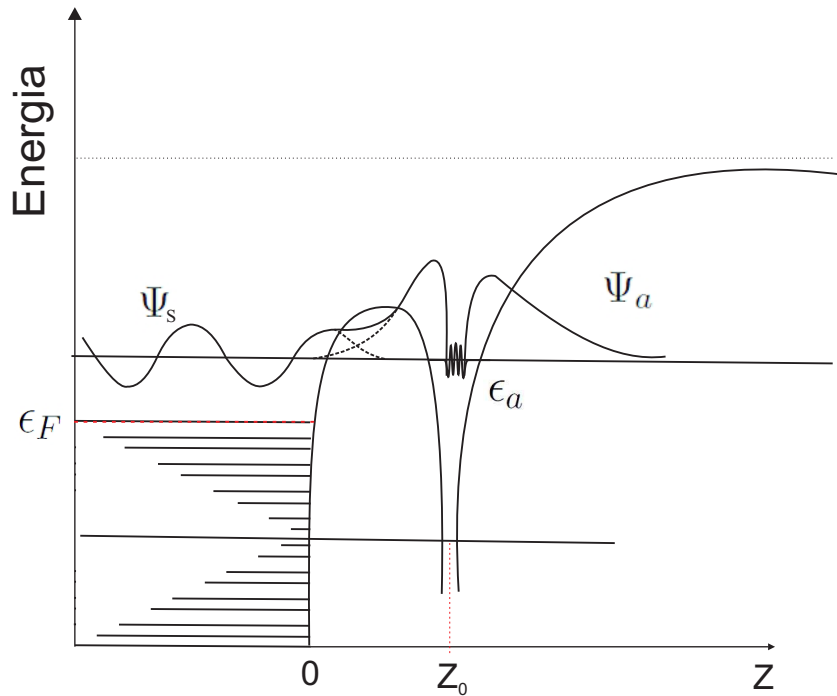


Figura 1.6 – Representação da interação entre o átomo e a superfície metálica. Na ilustração vemos que há uma superposição entre a função de onda do átomo Ψ_a e a função de onda dos elétrons da estrutura de banda do metal, podendo ocorrer a transição ressonante entre o elétron do átomo para a estrutura de bandas da superfície [Figura adaptada da referência (Gadzuk 1967)].

A taxa de transição de um nível atômico para um nível da estrutura de bandas da superfície é dada pelos elementos de matriz,

$$T_{\vec{k}a} = \langle \vec{k} | V | a \rangle \quad (1.17)$$

onde $|\vec{k}\rangle$ é um estado da superfície metálica, $|a\rangle$ é a função de onda do átomo e V é o potencial de interação com a superfície. A taxa total de transição do nível atômico para os estados da superfície é então obtida pela soma da probabilidade da transição para todos os

níveis da superfície ressoantes com o nível atômico,

$$\begin{aligned} W_{\vec{k}a} &= \sum_{\vec{k}} |T_{\vec{k}a}|^2 \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_a) \\ &= \sum n(\epsilon) |T_{\vec{k}a}|^2 \end{aligned} \quad (1.18)$$

onde $n(\epsilon)$ é a densidade de estados da superfície na posição do nível atômico do átomo. Esse processo de interação do átomo com a superfície é também acompanhado por um descolamento em frequência, assim como por um alargamento do nível atômico devido à interação com a superfície (Gadzuk 1967).

O íon positivo adsorvido na superfície induz então uma carga imagem na superfície. Para pequenas distâncias pode ser visto como um dipolo adsorvido, levando então à formação de uma camada dipolar na superfície (Figura 1.7). A camada dipolar dá origem a um campo

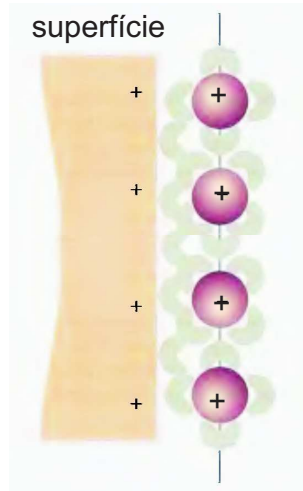


Figura 1.7 – Representação da camada dipolar formada na superfície devido à adsorção de íons positivos.

elétrico na superfície que induz uma mudança na função trabalho da superfície $\Delta\Phi$. Um dos primeiros modelos, formulado por Helmholtz, mostrando que a função trabalho varia linearmente com o grau de cobertura da superfície,

$$\Delta\Phi = -\frac{\mu}{\varepsilon_0} \theta \quad (1.19)$$

onde μ é o momento de dipolo da interação do íon com a superfície, ε_0 é a permissividade do vácuo e θ é o grau de cobertura da superfície (Ortega *et al.* 1987). Esse modelo é obtido considerando-se que os dipolos formados na superfície são distribuídos uniformemente e ignorando-se os efeitos da interação entre os átomos adsorvidos.

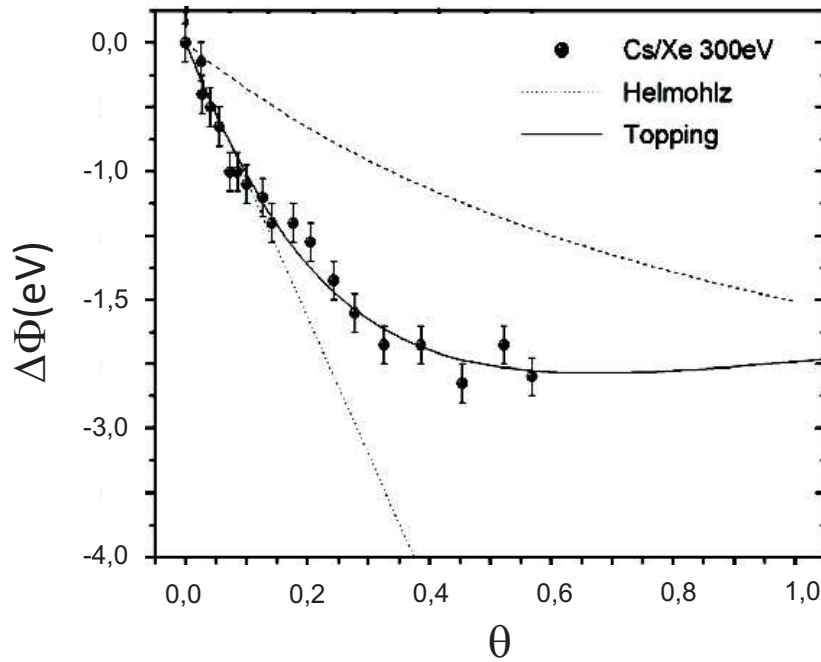


Figura 1.8 – Mudança da função trabalho em função do grau de cobertura de cézio adsorvido em uma superfície de silício. Figura retirada da referência (Brison *et al.* 2007).

Um modelo mais realista do processo de adsorção de alcalinos em superfícies metálicas, foi desenvolvido por J. Topping considerando o efeito da interação entre os átomos adsorvidos. Topping mostrou que a interação entre os dipolos adsorvidos causa um processo de despolarização na camada dipolar com aumento do grau de cobertura da superfície. Esse efeito de despolarização é observado como uma saturação da mudança da função trabalho, dada por

$$\Delta\Phi = \frac{-\frac{\mu}{\epsilon_0} n_m \theta}{\left[1 + \frac{9\alpha}{4\pi\epsilon_0} (n_m \theta)^{3/2}\right]} \quad (1.20)$$

onde α é a polarizabilidade do átomo adsorvido e n_m é a densidade de átomos em uma monocamada (Topping 1927). Na Figura 1.8, apresentamos um gráfico da medida experimental da variação da função trabalho de uma superfície de silício em função do grau de cobertura por átomos de cézio adsorvidos. Com o ajuste da equação 1.20 aos dados experimentais, obtém-se o momento de dipolo induzido no átomo adsorvido $\mu = 1,22 \times 10^{-29}$ Cm e a polarizabilidade $\alpha = 1,9 \times 10^{-39}$ Cm²/V (Brison *et al.* 2007).

Embora o modelo de Gurney tenha sido inicialmente formulado para superfície metálicas, alguns poucos experimentos foram realizados com superfície dielétricas (Brause *et al.* 1997) e mostram que o essencial desses conceitos pode ser usado na descrição da interação de

átomos (íons) alcalinos com superfície dielétricas como o quartzo e safira. Na Figura 1.8 apresentamos a variação da função trabalho em uma superfície semicondutora o silício, que apresenta um comportamento semelhante aos dos metais na diminuição da função trabalho.

Interação de átomos de um vapor com radiação coerente

No capítulo 1, apresentamos aspectos conceituais ligados à interação átomo-superfície. Neste capítulo, tratamos a interação entre átomos e a radiação laser. O capítulo é dividido em três seções. Iniciaremos com a apresentação dos átomos como **(i)** sistemas de dois níveis interagindo com uma radiação monocromática. Trataremos o processo de ionização de átomos alcalinos apresentando conceitos básicos sobre **(ii)** taxa de ionização por absorção múltipla de fótons. Finalmente, discutiremos com alguns detalhes os **(iii)** efeitos de coerência na absorção múltipla de fótons. Essas discussões constituem-se na base para analisarmos os mecanismos de ionização que levam à adsorção de átomos em superfícies dielétricas.

Na primeira seção, descreveremos a interação entre o átomo e a radiação monocromática optando pelo tratamento semi-clássico. Nele, a radiação é tratada classicamente enquanto o átomo é tratado quanticamente, restringindo-se a um sistema de dois níveis. Na segunda seção, discutiremos mais especificamente o processo de absorção de dois e três fótons. Apresentaremos o tratamento perturbativo e o não perturbativo para calcular taxas de ionização.

2.1 Sistemas de dois níveis interagindo com uma radiação monocromática

Consideramos o caso mais simples de um átomo visto como um sistema de dois níveis de energia E_1 e E_2 interagindo com um campo externo oscilante de frequência ω , como esquematizado na Figura 2.1. O hamiltoniano desse sistema pode ser escrito como a soma de dois termos,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (2.1)$$

onde o operador $\hat{H}_0$ descreve o átomo livre e o termo $\hat{V}(t)$ descreve a interação do átomo com o campo externo, chamado de termo de acoplamento.

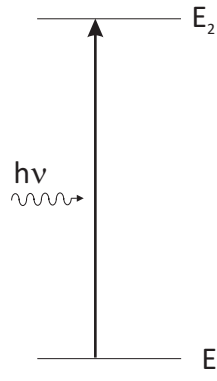


Figura 2.1 – Sistema quântico de dois níveis de energias E_1 e E_2 em presença de radiação ressonante de frequência ω .

Considerando inicialmente o átomo livre, podemos resolver a equação de Schrodinger aplicada a $\hat{H}_0$ obtendo as autofunções e autovalores. A equação de Schrodinger dependente do tempo é dada por

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.2)$$

para a qual obtemos a solução estacionária para o nível n dada por,

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n^0(\mathbf{r}) e^{-iE_n/\hbar} \quad (2.3)$$

onde n é restrito a dois valores $n = 1, 2$ que correspondem aos dois estados de energia do sistema. A parte espacial da função de onda $\psi_n^0(\mathbf{r})$ satisfaz a equação de Schrodinger

independente do tempo, tal que

$$\begin{aligned}\hat{H}_0\psi_1^0 &= E_1\psi_1^0 \\ \hat{H}_0\psi_2^0 &= E_2\psi_2^0\end{aligned}$$

com autovalores E_1 e E_2 , e autovetores ψ_1^0 e ψ_2^0 . Assim, obtemos uma base formada pelos autovetores do átomo livre $\{\psi_1(\mathbf{r}, t), \psi_2(\mathbf{r}, t)\}$ dados pela equação 2.3.

Na descrição semi-clássica a radiação, incidente no sistema atômico é considerada como uma onda plana monocromática de frequência ω , propagando-se na direção z ,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - kz) \quad (2.4)$$

com amplitude E_0 e polarização $\hat{\mathbf{e}}$. Comparando-se com o comprimento de onda no visível, (tipicamente $\lambda = 600 \text{ nm}$) com as dimensões atômicas tomando o raio do átomo da ordem do raio de Bohr $a_0 \approx 0,05 \text{ nm}$, podemos desprezar a variação espacial do campo considerando apenas a dependência temporal,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \quad (2.5)$$

O principal termo de interação entre átomo e o campo é a interação dipolar, que é o produto escalar do momento de dipolo atômico definido como $\boldsymbol{\mu} = -e\mathbf{r} = -e\sum_j \mathbf{r}_j$, onde $\mathbf{r}_j$ é a distância do núcleo aos elétrons do átomo, e o campo externo $\mathbf{E}$,

$$\hat{V} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E} \quad (2.6)$$

onde momento de dipolo clássico é substituído pelo operador dipolar, $\boldsymbol{\mu} \rightarrow \hat{\boldsymbol{\mu}}$.

Tratamos agora o hamiltoniano completo do sistema. Podemos escrever a função de onda do sistema completo, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ como uma combinação linear da base formada pelos autovetores do átomo livre. Adotando a notação de Dirac,

$$\begin{aligned}\psi_n^0(\mathbf{r}) &\rightarrow |n\rangle \\ \psi_n(\mathbf{r}, t) &\rightarrow e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle = e^{-i\omega_n t} |n\rangle \\ \Psi(\mathbf{r}, t) &\rightarrow |\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle\end{aligned}$$

onde $\omega_n = E_n/\hbar$. Obtemos o autovetor do sistema completo,

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-i\omega_n t} |n\rangle \quad (2.7)$$

onde o somatório na equação 2.7 é sobre os dois estados do sistema. Obtemos assim a função de onda completa do sistema,

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle = c_1(t)|1\rangle e^{-i\omega_1 t/\hbar} + c_2(t)|2\rangle e^{-i\omega_2 t/\hbar} \quad (2.8)$$

onde $|c_n(t)|^2$ é a probabilidade do sistema se encontrar no estado $|n\rangle$. Da normalização da função de onda $|\langle\psi(\mathbf{r}, t) | \psi(\mathbf{r}, t)\rangle|^2 = 1$ obtemos a condição,

$$|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1 \quad (2.9)$$

Estabelecidas as autofunções do sistema, usaremos agora o formalismo da matriz densidade para obter um conjunto de equações que descrevem a dinâmica de um “ensemble” atômico acoplado com o campo externo. Essas equações são conhecidas como equações óticas de Bloch. Nesse tratamento inicial, não serão considerados mecanismos dissipativos (emissão espontânea). Primeiro definimos o operador densidade em termos da função de onda do hamiltoniano completo do sistema dado por,

$$\tilde{\rho}(t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle \langle\Psi(\mathbf{r}, t)|. \quad (2.10)$$

O passo seguinte é escrever na representação matricial o operador densidade definido acima. Optamos pela base formada pelo autovetores de $\hat{H}_0$ independentes do tempo $\{|n\rangle\}$. Substituindo-se 2.7 na equação 2.10 e usando os índices k e j para representar os autovetores de $\hat{H}_0$, obtém-se a equação,

$$\tilde{\rho}(t) = \sum_{kj} c_k c_j^* e^{-i(\omega_k - \omega_j)t} |k\rangle \langle j|. \quad (2.11)$$

Usando-se a equação 2.11 e calculando-se o elemento de matriz $\langle m | \tilde{\rho}(t) | n \rangle$ do operador densidade, obtemos

$$\begin{aligned} \langle m | \tilde{\rho}(t) | n \rangle &= \sum_{kj} c_k c_j^* e^{-i(\omega_k - \omega_j)t} \langle m | k \rangle \langle j | n \rangle \\ \tilde{\rho}_{mn} &= c_m c_n^* e^{-i(\omega_m - \omega_n)t} \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde adotamos a notação $\langle m | \tilde{\rho}(t) | n \rangle = \tilde{\rho}_{mn}$. Para um sistema de dois níveis, o operador densidade é dado por uma matriz 2×2 ,

$$\begin{bmatrix} \tilde{\rho}_{11} & \tilde{\rho}_{12} \\ \tilde{\rho}_{21} & \tilde{\rho}_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* e^{i\omega_0 t} \\ c_2 c_1^* e^{-i\omega_0 t} & c_2 c_2^* \end{bmatrix}$$

onde $\omega_0 = \omega_2 - \omega_1$. Definindo que $\rho_{mn} = c_m c_n^*$, obtemos a relação:

$$\tilde{\rho}_{mn} = \rho_{mn} e^{-i(\omega_m - \omega_n)t} \quad (2.13)$$

que na representação matricial,

$$\begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* \end{bmatrix}$$

Os termos não diagonais são chamados de termos de coerência e representam a resposta dinâmica do sistema atômico ao campo externo. Já os termos da diagonal são chamados de termos de população, cada um representando a probabilidade de encontrar o sistema em um dos estados.

A evolução temporal do operador densidade é dada pela equação de Liouville (Sakurai & Tuan 1985),

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\tilde{\rho}(t), \hat{H}] \\ &= \frac{i}{\hbar} [\tilde{\rho}(t), \hat{H}_0 + \hat{V}(t)] \end{aligned} \quad (2.14)$$

da qual obtemos a distribuição de um “ensemble” de estados quânticos sujeitos ao hamiltoniano $\hat{H}$. O próximo passo é escrever a equação de Liouville na representação matricial. Da equação 2.14 temos,

$$\begin{aligned} \langle m | \frac{d\tilde{\rho}(t)}{dt} | n \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle m | [\tilde{\rho}(t), \hat{H}_0 + \hat{V}(t)] | n \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle m | [\tilde{\rho}(t), \hat{H}_0] | n \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle m | [\tilde{\rho}(t), \hat{V}(t)] | n \rangle \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde $|m\rangle$ e $|n\rangle$ são autovetores de $\hat{H}_0$. Desenvolvendo o primeiro termo do lado direito da equação 2.15, temos que

$$\begin{aligned} \langle m | [\tilde{\rho}(t), \hat{H}_0] | n \rangle &= \langle m | \tilde{\rho}(t) \hat{H}_0 | n \rangle - \langle m | \hat{H}_0 \tilde{\rho}(t) | n \rangle \\ &= (E_n - E_m) \tilde{\rho}_{mn} \end{aligned} \quad (2.16)$$

onde adotamos a notação $\langle m | \tilde{\rho} | n \rangle = \tilde{\rho}_{mn}$.

Desenvolvendo agora o segundo termo da equação 2.15 temos,

$$\begin{aligned} \langle m | [\tilde{\rho}(t), \hat{V}(t)] | n \rangle &= \langle m | \tilde{\rho}(t) \hat{V}(t) | n \rangle - \langle m | \hat{V}(t) \tilde{\rho}(t) | n \rangle \\ &= \sum_k \langle m | \tilde{\rho}(t) | k \rangle \langle k | \hat{V}(t) | n \rangle - \langle m | \hat{V}(t) | k \rangle \langle k | \tilde{\rho}(t) | n \rangle \\ &= \sum_k \tilde{\rho}_{mk} \langle k | \hat{V}(t) | n \rangle - \langle m | \hat{V}(t) | k \rangle \tilde{\rho}_{kn} \end{aligned} \quad (2.17)$$

onde usamos a identidade $\hat{1} = \sum_k |k\rangle \langle k|$. Substituindo as equações 2.16 e 2.17 na equação 2.15, obtemos

$$\frac{d\tilde{\rho}_{mn}}{dt} = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)\tilde{\rho}_{mn} + \frac{i}{\hbar} \sum_k \tilde{\rho}_{mk} \langle k | \hat{V}(t) | n \rangle - \langle m | \hat{V}(t) | k \rangle \tilde{\rho}_{kn} \quad (2.18)$$

onde $\tilde{\rho}_{mn}$ é dado pela equação 2.13.

A equação 2.18 depende dos elementos de matriz do acoplamento do átomo com o campo. Usando-se as equações 2.5 e 2.6, obtemos

$$\begin{aligned} \hat{V}(t) &= -\hat{\mu} E_0 \cos(\omega t) \\ &= e\hat{r} E_0 \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde $\hat{r}$ é o operador posição. Calculamos então os elementos de matriz,

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{V}(t) | n \rangle &= \langle m | e\hat{r} | n \rangle E_0 \cos(\omega t) \\ V_{mn} &= \mu_{mn} E_0 \cos(\omega t). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Note que o operador dipolar $\hat{\mu}$ da tem paridade ímpar com relação das coordenadas do vetor posição dos elétrons e portanto os elementos de matriz μ_{11} e μ_{22} são nulos. Restam apenas os elementos não diagonais μ_{12} e μ_{21} , que são determinados da equação 2.20,

$$V_{12}(t) = \mu_{12} E_0 \cos(\omega t) \quad (2.21)$$

onde definimos $\mu_{12} = e r_{12}$ e podemos ver que $V_{21} = V_{12}^*$. Por conveniência, definimos

$$\Omega_0 = \frac{\mu_{12} E_0}{\hbar} \quad (2.22)$$

onde Ω_0 é chamada de frequência de Rabi. Assim, a equação 2.21 é reescrita como

$$V_{12}(t) = V_{12}^*(t) = \frac{\hbar \Omega_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (2.23)$$

onde o cosseno foi escrito na sua forma complexa.

Determinados os elementos do acoplamento átomo-campo, podemos obter um conjunto de equações que descrevem o comportamento do sistema atômico. Lembrando-se que o conjunto completo de autovetores de $\hat{H}_0$ são apenas dois vetores: $|1\rangle$ e $|2\rangle$, usando-se 2.18

obtemos as equações de evolução temporal do conjunto de elementos da matriz,

$$\begin{aligned}
\frac{d\tilde{\rho}_{11}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} (\tilde{\rho}_{12}V_{21} - \tilde{\rho}_{21}V_{12}) \\
\frac{d\tilde{\rho}_{22}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} (\tilde{\rho}_{12}V_{21} - \tilde{\rho}_{21}V_{12}) \\
\frac{d\tilde{\rho}_{12}}{dt} &= i\omega_0\tilde{\rho}_{12} + \frac{i}{\hbar}V_{12}(\tilde{\rho}_{11} - \tilde{\rho}_{22}) \\
\frac{d\tilde{\rho}_{21}}{dt} &= -i\omega_0\tilde{\rho}_{21} + \frac{i}{\hbar}V_{21}(\tilde{\rho}_{11} - \tilde{\rho}_{22})
\end{aligned} \tag{2.24}$$

onde definimos $\omega_0 = (E_2 - E_1)/\hbar$. Uma inspeção rápida nos permite ver que as equações são bastante simétricas e satisfazem as relações:

$$\begin{aligned}
\frac{d\tilde{\rho}_{11}}{dt} &= -\frac{d\tilde{\rho}_{22}}{dt} \\
\frac{d\tilde{\rho}_{12}}{dt} &= \left(\frac{d\tilde{\rho}_{21}}{dt}\right)^*
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Desta forma, precisamos apenas determinar uma equação dos termos de população e outra para os termos de coerência e usando-se as relações 2.25 obtemos o conjunto completo de equações que descreve a evolução do sistema.

Da equação 2.13, obtemos as relações

$$\begin{aligned}
\tilde{\rho}_{11} &= \rho_{11} \\
\tilde{\rho}_{22} &= \rho_{22} \\
\tilde{\rho}_{12} &= \tilde{\rho}_{21}^* = \rho_{12}e^{i\omega_0 t}
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Substituindo as relações 2.26 e a equação 2.23 na primeira equação de 2.24, onde admitimos que $\Omega_0 = \Omega_0^*$ e $\omega_0 \approx \omega$, obtemos

$$\begin{aligned}
\frac{d\tilde{\rho}_{11}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} (\tilde{\rho}_{12}V_{21} - \tilde{\rho}_{21}V_{12}) \\
\frac{d\rho_{11}}{dt} &= \frac{i\Omega_0}{2} (\rho_{12}e^{i\omega_0 t} - \rho_{21}e^{-i\omega_0 t}) (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \\
&= \frac{i\Omega_0}{2} [\rho_{12} (e^{i2\omega t} - e^{-i(\omega-\omega_0)t}) - \rho_{21} (e^{i(\omega-\omega_0)t} - e^{-i2\omega t})].
\end{aligned}$$

Usando-se a aproximação da onda girante, os termos com frequência $\pm 2\omega$ são desprezados obtendo-se assim a equação:

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = -\frac{d\rho_{22}}{dt} = -\frac{i\Omega_0}{2} (\rho_{21}e^{i\Delta\omega t} - \rho_{12}e^{-i\Delta\omega t}). \tag{2.27}$$

onde $\Delta\omega = \omega - \omega_0$. Procedendo da mesma forma para a terceira equação de 2.24, obtemos o conjunto de equações

$$\begin{aligned}\frac{d\rho_{11}}{dt} &= -\frac{d\rho_{22}}{dt} = -\frac{i\Omega_0}{2} (\rho_{21}e^{i\Delta\omega t} - \rho_{12}e^{-i\Delta\omega t}) \\ \frac{d\rho_{12}}{dt} &= \left(\frac{d\rho_{21}}{dt}\right)^* = \frac{i\Omega_0}{2} e^{i\Delta\omega t} (\rho_{11} - \rho_{22})\end{aligned}\quad (2.28)$$

que descreve a evolução temporal dos elementos da matriz densidade. Esta é a primeira forma das equações óticas de Bloch, não incluindo termos dissipativos. Esse conjunto de equações foi obtido na representação de interação na qual a evolução temporal do sistema depende apenas da parte do hamiltoniano que depende do tempo, nesse caso o termo de acoplamento $\hat{V}(t)$.

Podemos escolher uma transformação que resulta em uma simplificação das equações 2.28. Definimos então as transformações nos coeficientes c_1 e c_2 tal que,

$$\begin{aligned}\bar{c}_1 &= c_1 e^{-i\Delta\omega t/2} \\ \bar{c}_2 &= c_2 e^{i\Delta\omega t/2}\end{aligned}\quad (2.29)$$

e lembrando que os elementos do operador densidade estão relacionados aos coeficientes c_1 e c_2 pelas relações,

$$\begin{aligned}\rho_{11} &= c_1 c_1^* \\ \rho_{22} &= c_2 c_2^* \\ \rho_{12} &= \rho_{21}^* = c_1 c_2^*\end{aligned}$$

podemos agora obter os elementos de matriz nessas novas variáveis. Para os elementos de população, temos

$$\begin{aligned}\bar{\rho}_{11} &= \bar{c}_1 \bar{c}_1^* \\ &= c_1 c_1^* e^{-i\Delta\omega t/2} e^{i\Delta\omega t/2} \\ \bar{\rho}_{11} &= \rho_{11}\end{aligned}\quad (2.30)$$

da mesma forma, obtemos $\tilde{\rho}_{22} = \rho_{22}$. Vemos que a transformação nos coeficientes não altera

os termos de população. Da mesma forma, para os termos de coerência,

$$\begin{aligned}
 \bar{\rho}_{12} &= \bar{\rho}_{21}^* = \bar{c}_1 \bar{c}_2^* \\
 &= c_1 c_2^* e^{-i\Delta\omega t/2} e^{-i\Delta\omega t/2} \\
 &= \rho_{12} e^{-i\Delta\omega t}
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

e obtemos assim como os elementos de matrizes se transformam. Substituindo-se essas transformações no conjunto de equações 2.28, obtemos as equações de Bloch nessas novas variáveis ¹

$$\begin{aligned}
 \frac{d\bar{\rho}_{11}}{dt} &= -\frac{d\bar{\rho}_{22}}{dt} = \frac{i\Omega_0}{2} (\bar{\rho}_{21} - \bar{\rho}_{12}) \\
 \frac{d\bar{\rho}_{12}}{dt} &= \left(\frac{d\bar{\rho}_{21}}{dt} \right)^* = -i\Delta\omega \bar{\rho}_{12} + \bar{\rho}_{12} \frac{i\Omega_0}{2} (\bar{\rho}_{11} - \bar{\rho}_{22}).
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

Podemos escrever as equações de Bloch em uma forma matricial, como apresentado abaixo

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \bar{\rho}_{11} \\ \bar{\rho}_{12} \\ \bar{\rho}_{21} \\ \bar{\rho}_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\hbar\Omega_0}{2} & -\frac{\hbar\Omega_0}{2} & 0 \\ \frac{\hbar\Omega_0}{2} & -\hbar\Delta\Omega & 0 & -\frac{\hbar\Omega_0}{2} \\ -\frac{\hbar\Omega_0}{2} & 0 & \hbar\Delta\Omega & \frac{\hbar\Omega_0}{2} \\ 0 & -\frac{\hbar\Omega_0}{2} & \frac{\hbar\Omega_0}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\rho}_{11} \\ \bar{\rho}_{12} \\ \bar{\rho}_{21} \\ \bar{\rho}_{22} \end{bmatrix} \tag{2.33}$$

ou como um produto vetorial. A representação vetorial permite uma visualização geométrica dos estados do sistema que, como veremos, cada estado do sistema de dois níveis é representado por um ponto em uma esfera de raio unitário, chamada de esfera de Bloch.

Para escrever as equações na representação vetorial, primeiro reescrevemos as equações 2.32 usando as mudanças de variáveis

$$\begin{aligned}
 u &= \bar{\rho}_{12} + \bar{\rho}_{21} \\
 v &= -i(\bar{\rho}_{12} - \bar{\rho}_{21}) \\
 w &= \bar{\rho}_{11} - \bar{\rho}_{22}
 \end{aligned}$$

¹A primeira equação de 2.28 é facilmente reescrita nas novas variáveis, porém a segunda equação deve-se ter cuidado no termo com a derivada, onde temos que

$$\begin{aligned}
 \bar{\rho}_{12} &= \rho_{12} e^{-i\Delta\omega t} \rightarrow \rho_{12} = \bar{\rho}_{12} e^{i\Delta\omega t} \\
 \frac{d\rho_{12}}{dt} &= i\Delta\omega \bar{\rho}_{12} e^{i\Delta\omega t} + e^{i\Delta\omega t} \frac{d\bar{\rho}_{12}}{dt}
 \end{aligned}$$

obtendo um conjunto compacto de equações,

$$\begin{aligned}\dot{u} &= \Delta\omega v \\ \dot{v} &= -\Delta\omega u + \Omega_0 w \\ \dot{w} &= -\Omega_0 v.\end{aligned}\tag{2.34}$$

A variável w representa a diferença de população entre os dois níveis e as variáveis u e v são interpretadas calculando-se o valor esperado do operador dipolar $\hat{\mu}$,

$$\langle \hat{\mu} \rangle = \text{Tr}(\tilde{\rho} \hat{\mu})\tag{2.35}$$

$$= \mu_{12}(\tilde{\rho}_{12} + \tilde{\rho}_{21})\tag{2.36}$$

usando as relações dadas na equação 2.26 e equação 2.31, obtemos

$$\langle \hat{\mu} \rangle = \mu_{12}(\bar{\rho}_{12}e^{i\omega t} + \bar{\rho}_{21})e^{-i\omega t}\tag{2.37}$$

$$= 2\mu_{12}(u \cos \omega t - v \sin \omega t)\tag{2.38}$$

mostrando que os componentes u e v são relacionados ao valor esperado do momento de dipolo do átomo em fase e quadratura de fase com o campo incidente.

Antes de discutirmos a representação vetorial das equações de Bloch, resolveremos o conjunto de equações 2.34 para as condições de contorno,

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_{11} &= 1 \\ \tilde{\rho}_{22} &= 0 \\ \tilde{\rho}_{12} &= 0\end{aligned} \longrightarrow \begin{cases} u(0) = 0 & \dot{u}(0) = 0 \\ v(0) = 0 & \dot{v}(0) = \Omega_0 \\ w(0) = 1 & \dot{w}(0) = 0 \end{cases}$$

que corresponde à situação física de todos os átomos no estado fundamental com o campo desligado. Observe que as condições de contorno sobre u, v e w implicam nas condições de contorno sobre a derivada primeira dessas variáveis. A solução é facilmente obtida diferenciando a segunda equação do conjunto de equações 2.34,

$$\ddot{v} = -\Delta\omega\dot{u} + \Omega_0\dot{w}\tag{2.39}$$

$$= -\Delta\omega^2 v - \Omega_0^2 v\tag{2.40}$$

reescrevendo a equação 2.40, temos

$$\ddot{v} + \Omega^2 v = 0\tag{2.41}$$

onde definimos $\Omega^2 = \Delta\omega^2 + \Omega_0^2$. A solução da equação 2.41 é dada por

$$v(t) = a \cos \omega t + b \sin \omega t$$

onde as constantes a e b são determinadas pelas condições de contorno. Obtendo a solução para variável $v(t)$, facilmente obtém-se a solução para as outras duas variáveis $u(t)$ e $w(t)$. Apresentaremos apenas a solução para variável $w(t)$ que dá a diferença de população entre os dois estados,

$$w(t) = 1 - 2 \frac{\Omega_0}{\Omega} \sin^2 \left(\frac{\Omega t}{2} \right). \quad (2.42)$$

Lembrando que $w = \rho_{11} - \rho_{22}$ e que $\rho_{11} + \rho_{22} = 1$, reescrevemos a equação acima em função da população no estado excitado,

$$\begin{aligned} w(t) &= 1 - 2\rho_{22} \\ &= 1 - 2 \frac{\Omega_0}{\Omega} \sin^2 \left(\frac{\Omega t}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.43)$$

da equação acima, obtemos que

$$\rho_{22} = \frac{\Omega_0}{\Omega} \sin^2 \left(\frac{\Omega t}{2} \right). \quad (2.44)$$

Vemos portanto que a população oscila entre os dois estados com a frequência $\Omega = \sqrt{\Delta\omega^2 + \Omega_0^2}$. Quando $\Delta\omega = 0$ o sistema oscila com a frequência de Rabi, equação 2.22, proporcional ao módulo quadrado do campo.

Representação geométrica, esfera de Bloch

As equações 2.34 podem ser escritas como o produto vetorial dado por,

$$\dot{\mathbf{R}} = \mathbf{R} \times \mathbf{\Omega} \quad (2.45)$$

onde definimos os vetores $\mathbf{R}$ e $\mathbf{\Omega}$ dados abaixo,

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= u\hat{\mathbf{i}} + v\hat{\mathbf{j}} + w\hat{\mathbf{k}} \\ \mathbf{\Omega} &= \Omega_0\hat{\mathbf{i}} + \Delta\omega\hat{\mathbf{k}} \end{aligned}$$

onde $\mathbf{R}$ chamado de vetor de Bloch e o vetor $\mathbf{\Omega}$ é chamado de torque.

Das propriedades do produto vetorial, temos que o vetor $\dot{\mathbf{R}}$ é ortogonal aos vetores $\mathbf{R}$ e $\boldsymbol{\Omega}$. Isto implica,

$$\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{R} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (\mathbf{R} \cdot \mathbf{R}) = 0 \quad (2.46)$$

de modo que $|\mathbf{R}|^2$ é constante. Tomando-se as condições iniciais $u = 0$, $v = 0$ e $w = 1$, que correspondem a situação física de todos os átomos no estado fundamental, temos que $|\mathbf{R}|^2 = 1$. Assim, vemos que o vetor de Bloch corresponde a pontos em uma esfera de raio unitário, Figura 2.2 (a). Da mesma forma,

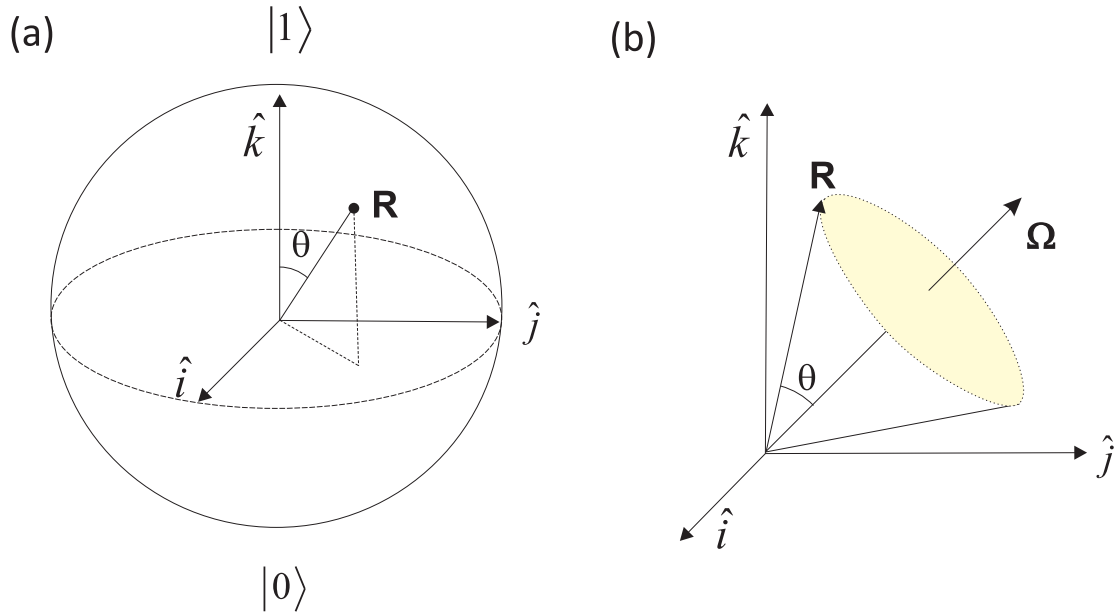


Figura 2.2 – (a) Esfera de Bloch. A posição do vetor $\mathbf{R}$ sobre a esfera representa os estados do sistema de dois níveis. (b) Mostra a precessão do vetor de Bloch em torno do vetor $\boldsymbol{\Omega}$.

$$\dot{\mathbf{R}} \cdot \boldsymbol{\Omega} = \frac{d}{dt} (\mathbf{R} \cdot \boldsymbol{\Omega}) = 0 \quad (2.47)$$

de modo que $\mathbf{R} \cdot \boldsymbol{\Omega} = R \Omega \cos \theta$ é constante, que implica que o vetor de Bloch moves entorno de um cone de ângulo θ , Figura 2.2 (b).

2.2 Taxa de ionização por absorção de múltiplos fótons

Um átomo com energia de ionização E_i pode ser ionizado por fótons de energia $\hbar\omega \ll E_i$ se houver a absorção de N fótons, tal que $N\hbar\omega$, seja da ordem da energia de ionização. Uma característica desse processo de absorção de múltiplos fótons é que as transições dos fótons

não ocorrem necessariamente através de níveis reais do átomo, mas podem ocorrer através de estados virtuais induzidos pelo laser (Demtröder 2002).

Distinguimos duas situações: **(i)** quando há níveis atômicos ressonantes ou quase-ressonantes entre as transições de múltiplos de fótons, Figura 2.3 (a), que apresenta um nível quase-ressonante com uma transição virtual (linha horizontal tracejada), com uma diferença ΔE de energia entre o nível virtual e real e **(ii)** quando a transição ocorre apenas por transições virtuais, Figura 2.3 (b).

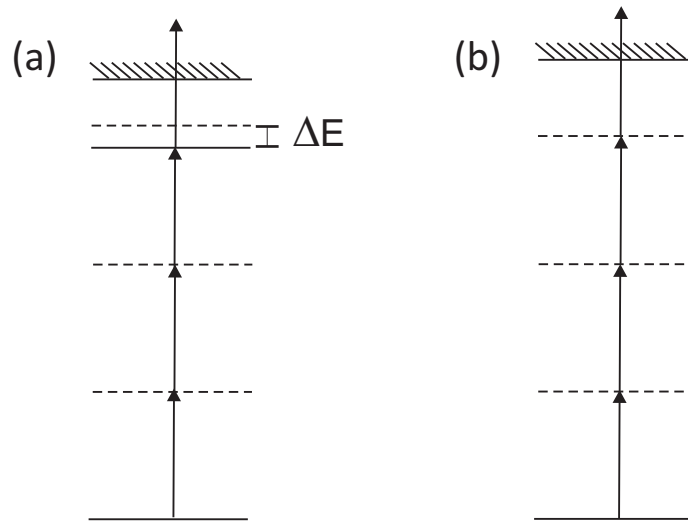


Figura 2.3 – Esquema do processo de ionização pela absorção de quatro fótons. As retas horizontais tracejadas e cheias representam respectivamente os estados virtuais induzido pelo laser e o estados atômicos reais e as flechas verticais indicam as transições de quatro fótons do estado fundamental para o contínuo. (a) apresenta um estado atômico real entre as transições virtuais e (b) ionização através de transições virtuais.

Os estados virtuais são localizados em múltiplos inteiros da energia do fóton e atuam como estados atômicos, porém com o tempo de vida muito menor que o de um estado atômico real, da ordem de 10^{-15} s. Logo, o fluxo de fótons tem que ser suficientemente alto para ocorrerem as múltiplas transições em um tempo menor que 10^{-15} s (Faisal 1987).

Quando há um nível atômico real próximo ao nível virtual, Figura 2.3 (a), o tempo de vida desse estado pode ser determinado pela diferença de energia dos dois estados, sendo proporcional a $1/\Delta E$. Assim, com o aumento do tempo de vida há um aumento significativo na taxa de ionização (Chin 1984).

A probabilidade de ionização P da absorção de múltiplos fótons por unidade de tempo

pode ser calculada usando-se teoria de perturbação, obtendo-se que

$$P = \sigma_\eta I^\eta \quad (2.48)$$

onde I é a intensidade do laser, η é o número de fótons, σ_η é a secção de choque generalizada da absorção de η fótons, dada por

$$\sigma_\eta = \frac{2}{\hbar} \left(\frac{2}{c\varepsilon_0} \right)^\eta \times \sum_\varepsilon \left(\sum_{i,l..k} \frac{\langle g | \mu | i \rangle \langle i | \mu | j \rangle \dots \langle k | \mu | \varepsilon \rangle}{(E_g + \hbar\omega - E_i)(E_g + 2\hbar\omega - E_j) \dots (E_g + (N-1)\hbar\omega - E_k)} \right) \quad (2.49)$$

onde $|g\rangle$ é o estado inicial, μ é o momento de dipolo atômico, $|i\rangle, |j\rangle \dots$ são todos os estados atômicos intermediários e $|\varepsilon\rangle$ é o estado contínuo (átomo ionizado). Assim, a ionização pela absorção de múltiplos fótons segue uma lei de potência, cujo o expoente é o número de fótons. Podemos então obter a taxa de ionização W multiplicando a equação 2.48 pelo número de átomos no estado inicial N temos

$$W = \sigma_\eta I^\eta N. \quad (2.50)$$

As discussões apresentadas nesse capítulo e no anterior serviram como base para a formulação de um modelo para explicar o processo de adsorção induzida. Como mostraremos nessa tese, a adsorção por luz está ligada ao processo de absorção de múltiplos fótons que causa a ionização do cézio próximo a superfície. Portanto, entender a interação átomo superfície e os processos de ionização do vapor são importante para compreender o mecanismos envolvidos.

Lasers

Nesse capítulo, nos restringimos à discussão do princípio de funcionamento dos lasers semicondutores, devido à importância do uso desses lasers em nossos experimentos, particularmente do processo de adsorção induzida. Faremos uma breve apresentação sobre lasers, detalhando sobre os diversos trabalhos de instrumentação na estabilização em frequência desse tipo laser desenvolvidos durante essa tese.

Esse capítulo é dividido em duas seções. Iniciaremos a primeira seção com uma breve introdução histórica do desenvolvimento dos lasers e seus elementos básicos. A seguir, discutiremos o princípio de funcionamento dos lasers semicondutores apresentando seus elementos básicos: meio de ganho, mecanismo de bombeio e cavidade ótica. Discutiremos o uso de cavidades externas como forma de reduzir a largura de linha dos laser semicondutores, o que nos permite realizar espectroscopia de alta resolução em vapores atômicos.

Na segunda seção, apresentaremos três técnicas de estabilização de lasers de diodo. A primeira é a técnica conhecida na literatura como DAVLL, acrônimo para “Dichroic Atomic Vapor Laser Locking”. Apresentaremos a implementação dessa técnica explorando a linha D_2 do césio, particularmente mostrando uma inovação técnica que consiste em aplicar o sinal de realimentação no controle de temperatura do laser. Desenvolvemos duas novas técnicas, completamente originais, baseadas no efeito não-linear da propagação do feixe laser em um vapor atômico. A primeira versão da técnica chamamos de ANGELLS, acrônimo para “Atomic Non-linearly GEnenerated Laser Locking Signal” e a segunda versão chamamos de ANGELLS saturado, pois emprega uma montagem semelhante a uma absorção saturada.

3.1 Laser semiconductor

A palavra laser é o acrônimo para “**l**ight **a**mplification by **s**timulated **e**mission of **r**adiation”, ou seja, amplificação da luz por emissão estimulada da radiação. O conceito de emissão estimulada, princípio físico básico de operação dos lasers, foi introduzido por Einstein em 1917. O primeiro dispositivo baseado emissão estimulada surgiu em 1954, quarenta anos depois da introdução do conceito de emissão estimulada, inventado por Gordon, Zeiger e Townes (Gordon *et al.* 1954), conhecido como *maser* por operar na faixa de micro-ondas.

Em 1958, Schawlow e Townes publicaram o primeiro artigo descrevendo como o princípio do *maser* poderia ser estendido para o espectro visível (Schawlow & Townes 1958), e dois anos depois (1960), surgiu o primeiro laser, o laser de rubi, construído por T. Maiman operando em regime pulsado (Maiman 1960). Em 1961, surge o laser *He-Ne* operando num regime contínuo e no mesmo ano o conceito do laser semiconductor foi introduzido por Basov, sugerindo que a emissão estimulada poderia ocorrer em materiais semicondutores pela recombinação de portadores de carga (Basov *et al.* 1959). Dois anos depois, vários grupos relatam a operação dos primeiros lasers semicondutores (Hall *et al.* 1962), (Nathan *et al.* 1962).

De forma geral, os lasers são constituídos de três componentes básicos. O *meio ativo* ou *meio de ganho* amplifica a radiação eletromagnética incidente. O *bombeio* é o mecanismo que gera a inversão de população no meio de ganho. Por exemplo, a transferência de átomos para um estado de maior energia onde a população sofre uma inversão, tal que a população no estado E_i torna-se maior que do estado E_j onde $E_i > E_j$. E a *cavidade* ou *ressonador ótico*, que é um sistema de realimentação ótico que confina a radiação emitida pelo meio de ganho nos modos permitidos pela cavidade, fazendo com que essa radiação passe várias vezes pelo meio de ganho, tornando o processo de emissão estimulada predominante em relação à emissão espontânea (Demtröder 2002).

Conceitos gerais sobre laser semiconductor

O laser semiconductor ou laser de diodo tornou-se uma das principais fontes de radiação coerente usadas em laboratórios de física atômica, particularmente substituindo os antigos lasers de corante. São fontes sintonizáveis de radiação coerente de relativo baixo custo, acessíveis a pequenos laboratório de pesquisas. Esses lasers compactos são produzidos em

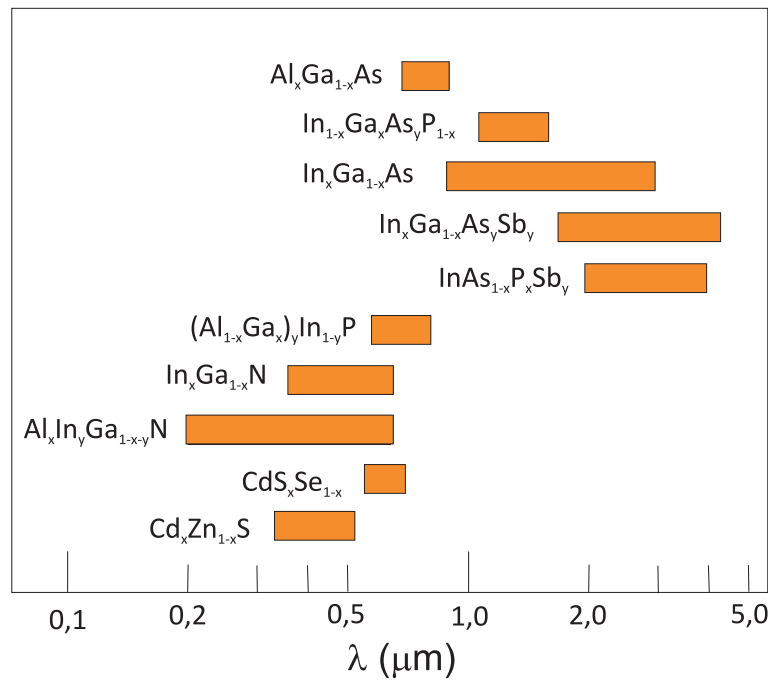


Figura 3.1 – Materiais usados na fabricação de lasers semicondutores e os respectivos intervalos de comprimento de onda de emissão. Os índices x e y representam a fração molar de cada componente dos materiais na composição do meio de ganho.

uma variedade de comprimentos de onda de emissão no infravermelho, no visível e mesmo no ultra-violeta e com largura de linha que variam de centenas de kHz à dezenas de MHz (Wieman & Hollberg 1991). Na Figura 3.1, mostramos um gráfico com principais materiais semicondutores usados na fabricação desses dispositivos. Nele também mostramos a faixa de emissão desses materiais.

O princípio de funcionamento desses dispositivos é baseado na estrutura de banda do material semiconductor. A emissão laser nesses dispositivos ocorre pelo processo de recombinação direta elétron-buraco na junção do par semiconductor. Um elétron na banda de condução recombina-se com um buraco na banda de valência emitindo um fóton de energia igual à diferença de energia entre essas bandas, E_g , como ilustrado na Figura 3.2 (a).

No laser de diodo, o meio de ganho é um material semiconductor interposto entre duas camadas de materiais semicondutores dopados, do tipo p e n, como mostrado na Figura 3.2 (b), conhecida como heteroestrutura. Os primeiros dispositivos lasers semicondutores possuíam uma estrutura formada apenas pela junção de dois materiais semicondutores dopados do tipo p e n, estrutura conhecida como homojunção, Figura 3.2 (c).

Nesses dispositivos, o bombeio é realizado pela injeção de corrente na junção p-n do

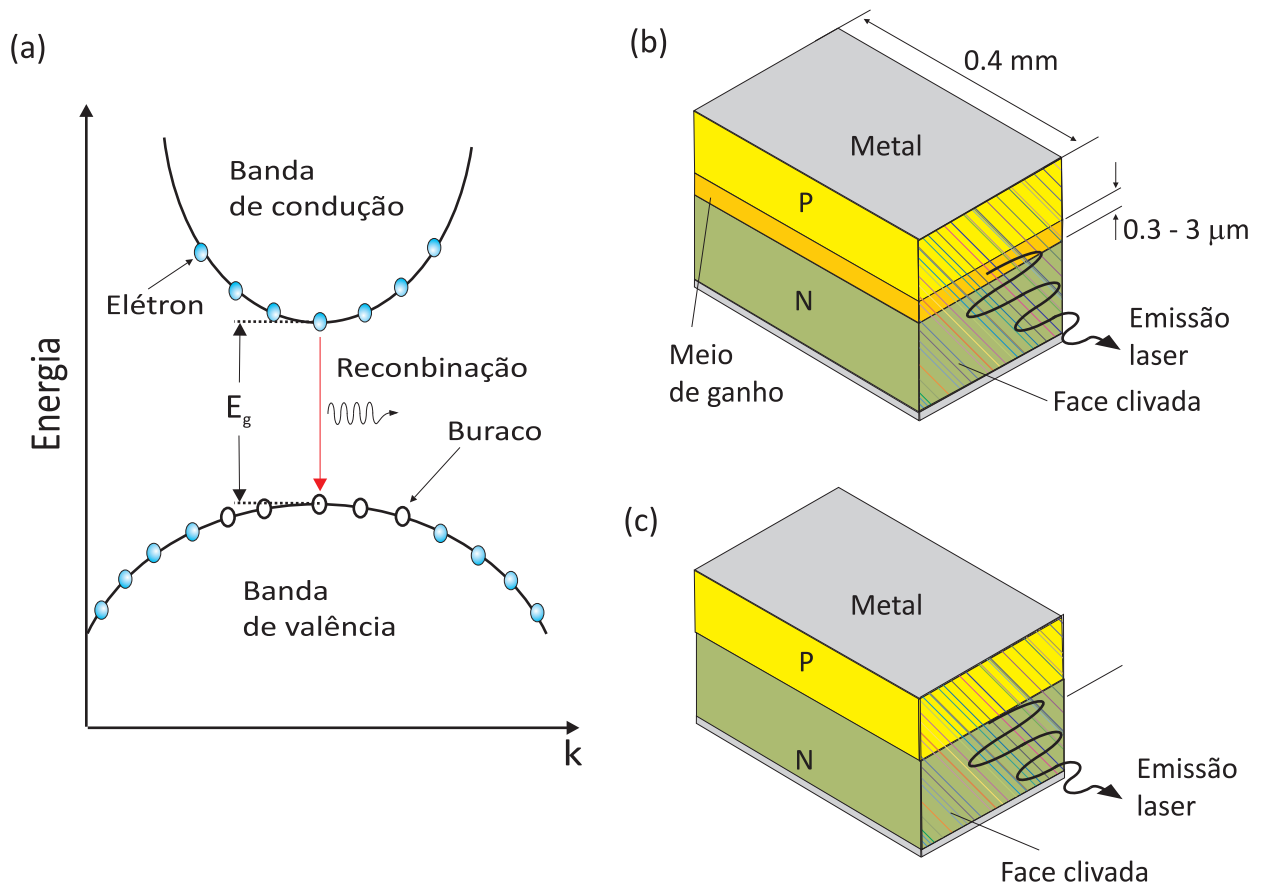


Figura 3.2 – Esquema da estrutura de laser semiconductor. (a) Estrutura de banda de uma material semiconductor mostrando processo de recombinação radiativa direta que ocorre no centro da banda, (b) heteroestrutura formada por dois materiais dopados do tipo p e n e (c) homojunção.

laser. A injeção de corrente, induz um processo de difusão dos portadores dentro do meio de ganho aumentando a densidade de elétrons e de buracos, causando inversão de população dos portadores. Ou seja, cria-se uma alta densidade de elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência. Na Figura 3.3, mostramos o que ocorre na junção do material semiconductor, do tipo homojunção, quando há injeção de corrente.

Na Figura 3.3 (a), mostramos o esquema simplificado da estrutura de banda de ambos os materiais dopados, do tipo p e n. A linha tracejada indica o nível de Fermi de cada material. Na Figura 3.3 (b), mostramos estrutura de banda quando ocorre a junção dos dois materiais, p e n. O nível de Fermi é igualado (Ashcroft & Mermin 1981), aparecendo uma barreira de potencial V_0 entre os dois materiais. Na Figura 3.3 (c), conectamos uma fonte de corrente na junção com uma diferença de potencial V_F . Essa diferença de potencial dá origem a inversão de população aumentando a densidade de portadores, criando uma alta

densidade de elétrons na banda de condução e uma alta densidade de buracos na banda de valência.

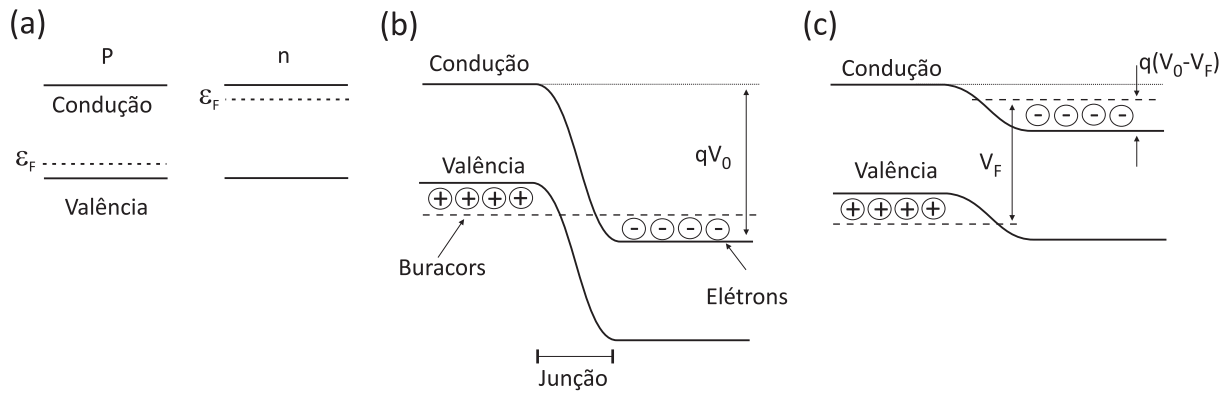


Figura 3.3 – (a) Estrutura de banda de cada material semiconductor, tipo p e n. (b) Junção p-n e a modificação da estrutura de bandas. (c) Conexão de uma fonte de corrente, na junção p-n, com uma diferença de potencial V_F .

Descrevemos acima dois dos elementos básicos do laser diodo, o meio de ganho e o processo de bombeio. Discutiremos agora sobre a cavidade desses dispositivos. A cavidade desses dispositivos lasers é formada pelas faces clivadas do material semiconductor (Figura 3.2 (c)), cuja a refletividade é tipicamente de 30%. Apesar da pequena refletividade, esses dispositivos possuem um alto ganho que compensa as fortes perdas na cavidade, fazendo que o dispositivo emita coerentemente.

A faixa de comprimento de onda de emissão do diodo laser é determinada pela curva de ganho do semiconductor e pelos modos da cavidade laser. Na Figura 3.4, mostramos a curva de ganho típica dos materiais semicondutores sobreposta com os modos da cavidade. Devido as pequenas dimensões da cavidade do laser semiconductor, o intervalo espectral livre é muito grande, para um comprimento longitudinal de $0,4 \text{ mm}$ e índice de refração do meio $n \approx 3$ temos o intervalo espectral livre $\delta\nu \approx 125 \text{ GHz}$

O comprimento de de onda de emissão desses dispositivos pode ser variado mudando-se parâmetros que alteram a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução ou alterando-se os modos da cavidade. A mudança tanto da temperatura como da corrente na junção p-n são as duas formas frequentemente usadas para variar o comprimento de onda. Essa variação do comprimento de onda de emissão não ocorre continuamente para grandes variações de temperatura ou corrente. Ocorrem saltos de modo, que são causados

pelo deslocamento desigual da curva de ganho e dos modos da cavidade (Demtröder 2002). Assim, em aplicações que requerem o laser sintonizado em um comprimento de onda bem específico, é necessária uma boa estabilidade de corrente e da temperatura nesses dispositivos.

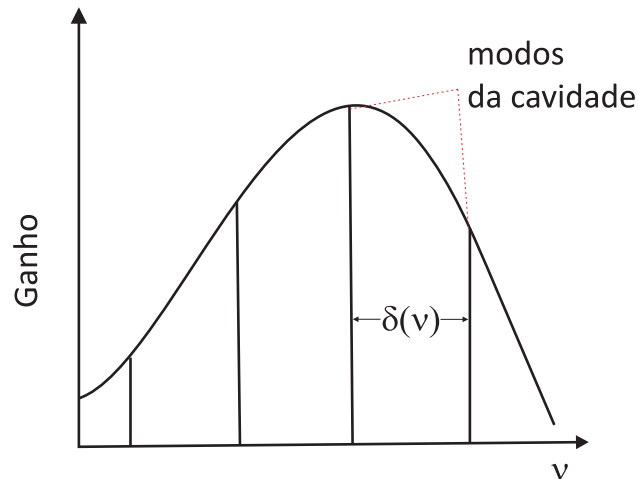


Figura 3.4 – Modos da cavidade dentro da curva de ganho.

Uma forma de realizar uma varredura contínua em um grande intervalo (dezenas ou centenas de GHz) é através do uso de uma cavidade externa, que além de propiciar essa varredura contínua, causa uma redução na largura de linha nesses dispositivos lasers. Tipicamente, lasers semicondutores sem cavidade externa têm largura de linha de dezenas de MHz; com a cavidade externa, obtêm-se larguras de alguns MHz. A seguir, discutiremos a construção de uma configuração com uma grade externa e um laser com tratamento anti-refletor.

Cavidade externa

Diversas técnicas, tanto óticas quanto eletrônicas, foram desenvolvidas para estreitar a largura de linha e controlar a frequência central dos lasers de diodo. Métodos de cavidade externa utilizam elementos óticos seletivos em frequência (redes de difração ou cavidades Fabry-Perot) para enviar uma pequena fração do feixe de saída de volta ao laser de diodo.

A ideia por trás dessas técnicas consiste em aumentar (mesmo por ordens de grandeza) o fator de qualidade global do laser, seja passando de uma cavidade de uma fração de milímetros para uma cavidade de alguns centímetros fechada por um elemento seletivo, uma

grade de difração, seja utilizando um Fabry-Perot externo, transferindo a seletividade desse elemento para o sistema laser acoplado.

3.2 Técnicas de estabilização

Durante o desenvolvimento desse trabalho de tese, implementamos e desenvolvemos várias técnicas de travamento ativo (via realimentação eletrônica) da frequência dos lasers semicondutores em uma transição atômica. A principal característica dessas técnicas de estabilização em frequência dos lasers semicondutores é a geração de um sinal de referência também conhecido como sinal de erro, de preferência um sinal com uma forma dispersiva, associado a uma transição atômica. Esse sinal é então usado para indicar em que sentido a frequência do laser está derivando, e portanto, o sentido em que deve ser corrigida para compensar flutuações externas que modifiquem a frequência do laser.

Na literatura, existem várias técnicas de estabilização que utilizam diferentes métodos para obter um sinal dispersivo. Desde técnicas que empregam modulação em frequência e detecção homodina (Bjorklund 1980) a técnicas que geram diretamente um sinal dispersivo. A seguir, descreveremos uma técnica conhecida na literatura como DAVLL, acrônimo para “Dichroic Atomic Vapor Laser Locking”, que usa o dicroísmo do vapor atômico, causado pela aplicação de um campo magnético uniforme externo, para gerar diretamente o sinal dispersivo (Yashchuk *et al.* 2000). Discutiremo modificações que fizemos nessa técnica implementando um sistema com *feedback* eletrônico, diretamente no controle da temperatura (Martins *et al.* 2010).

Em seguida, descreveremos uma técnica completamente original para se gerar um sinal de erro para estabilização ativa da frequência de emissão laser. Nessa técnica, exploramos o efeito não-linear da propagação do feixe laser no vapor atômico, um meio do tipo Kerr (Queiroga *et al.* 2012). O aprimoramento dessa técnica, com incremento na resolução da estabilização, foi feito com auxílio de uma configuração do tipo absorção saturada, permitindo travar a frequência do laser, em qualquer transição hiperfina ou crossover do césio (Martins *et al.* 2012).

3.2.1 DAVLL

O princípio de operação desse sistema de estabilização é baseado na geração de um sinal dispersivo empregando o dicróismo circular de um vapor atômico em um campo magnético estático. O dicróismo circular é a diferença de energia entre a absorção de um feixe polarizado circularmente σ^+ e σ^- , causado pelo efeito Zeeman. Consideremos o caso da transição hiperfina isolada $F = 1 \rightarrow F' = 0$, representada na Figura 3.5. Incide-se um feixe laser

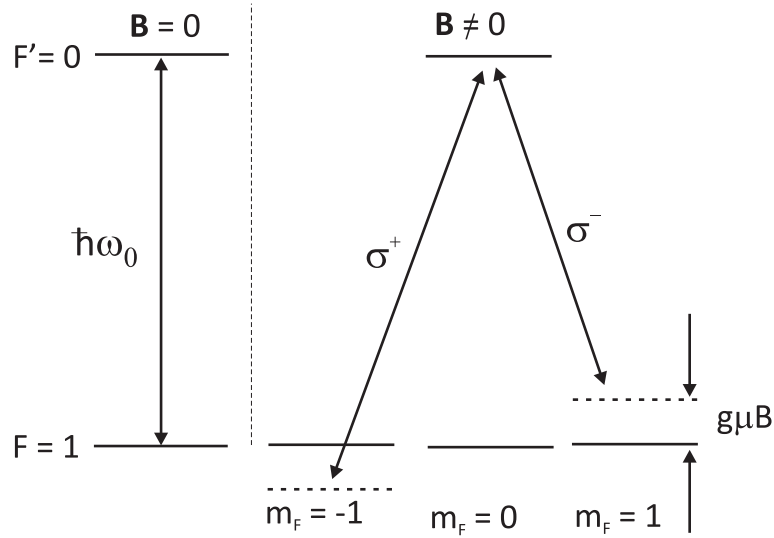


Figura 3.5 – Representação esquemática da transição do nível $F = 1 \rightarrow F' = 0$. Na presença de um campo magnético longitudinal, os subníveis Zeeman de $m_F = -1$ e $m_F = 1$ sofrem um deslocamento de energia de $\mp g\mu B$ respectivamente. Isso leva a diferença na frequência de ressonância para as duas polarizações circulares σ^+ e σ^- .

linearmente polarizado, que pode ser visto como a combinação linear de duas polarizações circulares σ^+ e σ^- . Na ausência do campo magnético, os níveis Zeeman $|m_F = \pm 1\rangle$ são degenerados e a frequência de ressonância dessa duas transições coincidem. Quando o campo magnético é aplicado, o efeito Zeeman leva a uma diferença na frequência de ressonância entre as duas polarizações circulares de $2g\mu B/\hbar$, onde g é o fator de Landé e μ magneton de Bohr.

Na Figura 3.6, mostramos o que ocorre na absorção do feixe para cada polarização circular, nos dois casos, com e sem o campo magnético. Com o campo magnético, as duas absorções χ^+ e χ^- são deslocadas em frequência por um valor proporcional ao campo magnético aplicado. Podemos óticamente separar a detecção das duas absorções e em seguida subtrair os dois sinais eletronicamente, gerando o sinal dispersivo, como mostrado na Figura 3.7. O sinal “dispersivo” obtido pode então ser usado como um sinal de erro, para o sistema

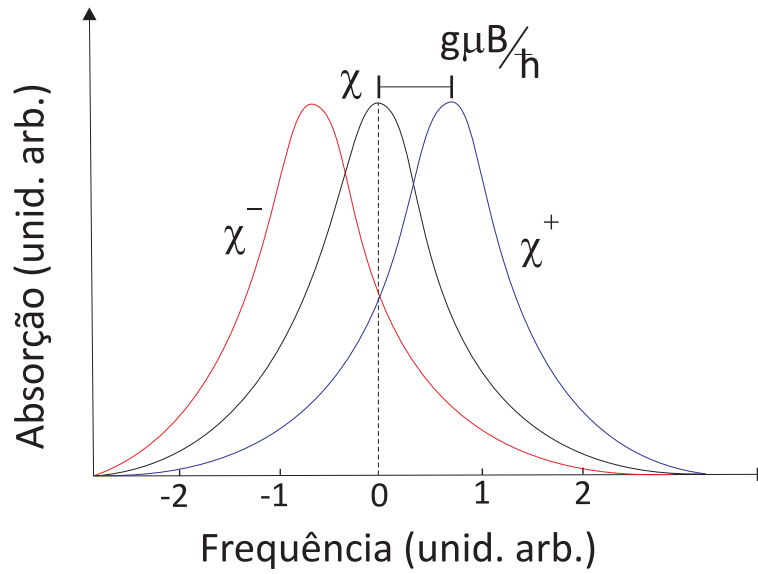


Figura 3.6 – Dependência da absorção em função da frequência. Curva χ sem o campo magnético e as curvas χ^+ e χ^- com o campo magnético, correspondendo respectivamente às absorções das polarizações σ^+ e σ^- . Consideramos nesse caso os átomos parados com um perfil de absorção lorentziano.

de realimentação negativa, controlando alguma variável que regule a frequência do laser, usualmente a corrente ou o controle da posição da grade de difração (lasers com cavidade externa), corrigindo-se assim as flutuações em frequência.

Discutiremos agora a implementação experimental que fizemos no laboratório, usando o dicroísmo circular de um vapor de césio em campo magnético estático gerado por um par de ímãs permanentes. Exploramos a linha D_2 alargada Doppler, para gerar o sinal dispersivo. Nesse nosso sistema, a realimentação negativa é feita no controle de temperatura, que é o diferencial em relação as outras implementações da técnica. A frequência de emissão laser depende da temperatura da junção do semiconductor, sendo as variações térmicas uma das maiores fontes de flutuações e deriva da frequência desses lasers, sendo necessária uma estabilização de $\Delta T/T = 10^{-4}$.

O arranjo experimental usado para estabilizar o laser é mostrado na Figura 3.8. Nós usamos um laser SDL-5722, emitindo em 852 nm. O feixe é dividido no divisor de feixe (BS) e apenas uma pequena parte da intensidade é usada para o sistema de estabilização. O feixe passa por um filtro ótico (FO) reduzindo intensidade, de forma a não saturar o vapor atômico. Ele passa através da célula, submetida ao campo magnético estático homogêneo de

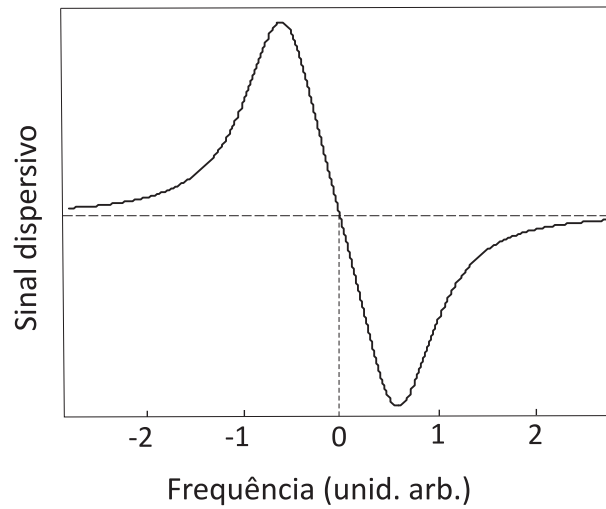


Figura 3.7 – A curva mostra a diferença entre as absorções χ^+ e χ^- , feita eletronicamente, que dá origem ao sinal dispersivo.

≈ 140 G, que causa o deslocamento dos níveis atômicos, dando origem à diferença de energia entre as absorções das polarizações σ^+ e σ^- .

O sinal passa por uma lâmina $\lambda/4$, que transforma as duas polarizações circulares em duas polarizações lineares que são separadas pelo polarizador **P**, detectando assim separadamente cada absorção. O sinal de erro é então obtido subtração dos dois sinais eletrônicos, o que é feito pelo circuito detector (**CD**).

O sistema de realimentação é composto de 3 blocos:

- circuito detector (detectores e amplificadores);
- circuito proporcional-integrador-derivador (PID);
- circuito de corrente (circuito de potência para o atuador térmico).

O circuito detector é composto basicamente por dois fotodetectores conectados em paralelo de forma a produzirem uma fotocorrente proporcional a diferença entre as intensidades dos feixes incidentes. Essa implementação simplifica o circuito por demandar apenas um amplificador para os dois fotodetectores e compensa as flutuações por usar apenas um amplificador, Figura 3.9.

Utilizamos um circuito clássico de realimentação tipo PID (proporcional-integrador-derivador) para gerar o sinal de correção para controlar a temperatura do diodo laser. O circuito de corrente aciona o TEC (thermoelectric cooler) que está em contato térmico com o diodo laser.

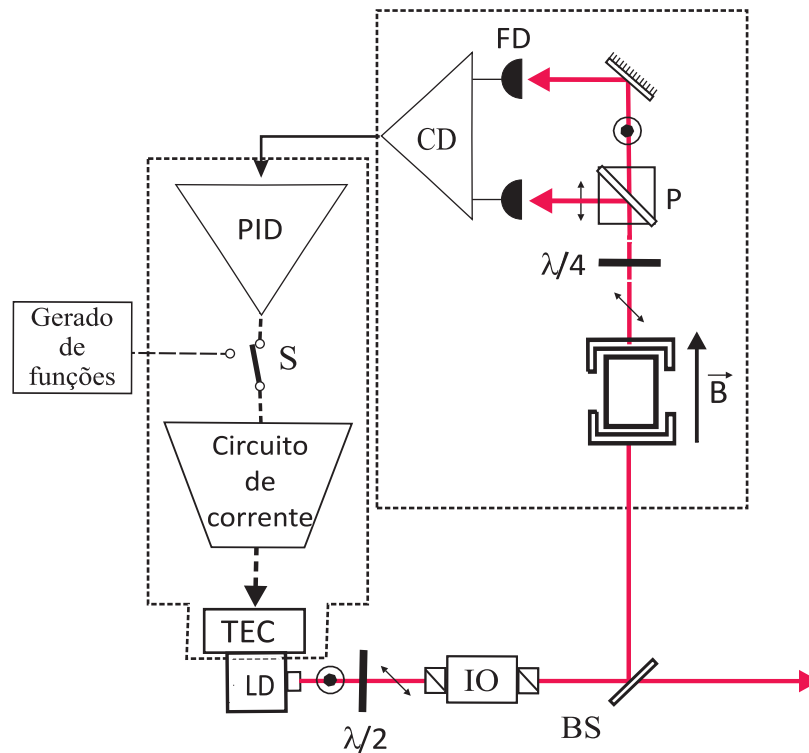


Figura 3.8 – Arranjo experimental. **LD** - laser diodo, (**BS**) - em inglês, beam splintter, ($\lambda/2$) - lâmina de atraso de fase, $\vec{B}$ - campo magnético, (**PID**) - proporcional integrador derivador, **S** - chave, (**P**) - cubo polarizador, (**TEC**) - (thermoelectric cooler).

Esse atuador térmico pode ser operado manualmente para alterar a temperatura da junção laser e, consequentemente, sua frequência. O objetivo é manter o sinal de erro nulo, ou seja, conservar o laser em ressonância com o vapor de césio. Esse circuito possui uma entrada de modulação que é acionada pela chave **S** ou por um gerador de função, para se varrer livremente a frequência do laser, ou ainda, invertendo-se a chave **S**, o controlador PID, para se travar o laser na frequência desejada.

Para se obter o travamento devemos seguir alguns procedimentos: Primeiro o gerador de funções é ligado à entrada de modulação do circuito por uma chave **S**, varrendo a frequência do laser. Com o controle manual do circuito e da corrente do laser ajustam-se os valores de corrente e temperatura para que o laser entre em ressonância com o vapor, observando-se em um osciloscópio o sinal de erro e o sinal de absorção linear. Ajusta-se o offset eletrônico do circuito detector para que o sinal de erro tenha um o nível DC igual a zero. Finalmente desliga-se o gerador de função, e então a chave **S** é colocada na outra posição, fechando-se o circuito e travando-se o laser no máximo da absorção. O ponto de travamento também pode

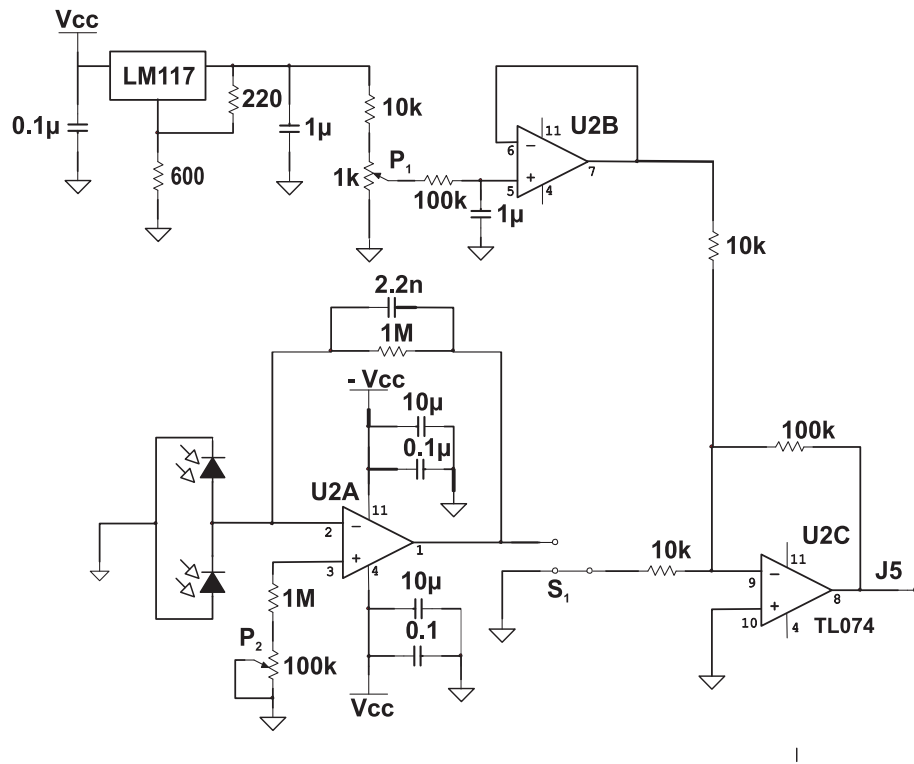


Figura 3.9 – Esquema do circuito eletrônico, usando para gerar o sinal dispersivo, pela subtração eletrônica das duas absorções circulares.

ser ajustado modificando-se o offset do circuito detector.

Um fator importante para se obter um bom travamento é uma boa dinâmica em temperatura do sistema. Apenas montagens que propiciam uma rápida troca de calor entre o TEC e o laser apresentam bons resultados. O laser usado foi um SDL-5722, emitindo em 852 nm. Nesse laser, o elemento TEC está montado junto a base do semicondutor e atua diretamente na junção.

3.2.2 ANGELLS

Nós desenvolvemos uma técnica para gerar diretamente um sinal de erro dispersivo explorando a dependência do índice de refração do vapor atômico com a intensidade do laser, devido ao processo não linear de terceira ordem (χ^3). Desenvolvemos duas versões dessa técnica, uma que gera um sinal dispersivo, com largura Doppler, e uma outra versão, empregando o efeito de saturação do índice de refração do vapor atômico, permite gerar um sinal com resolução sub-Doppler, usando-se um segundo feixe laser para saturar o vapor. Nós chamamos esses método de estabilização de ANGELLS, acronimo para “Atomic Non-linearly

Generated Laser Locking Signal” (Queiroga *et al.* 2012).

A mudança do índice de refração do vapor atômico com a intensidade do laser é um efeito já bem explorado, sendo devido ao processo não linear de terceira ordem. Para altas intensidades, o meio atômico comporta-se como o meio tipo *Kerr*, cujo o índice de refração varia com a intensidade (C. F. McCormick & R. Y. Chiao 2004),

$$n = n_0 + n_2 I. \quad (3.1)$$

onde n_0 é a parte não linear do índice de refração e n_2 é a parte não linear proporcional à χ^3 . Então, se enviarmos através do vapor atômico um feixe com um gradiente de intensidade, por exemplo um feixe perfil Gaussiano,

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma^2}\right) \quad (3.2)$$

o índice de refração do vapor será modulado de acordo com esse perfil de intensidade do laser, “imprimindo” no vapor um gradiente no índice de refração

$$n = n_0 + n_2 I_0 \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma^2}\right). \quad (3.3)$$

que altera a própria propagação do feixe, atuando como uma lente, Figura 3.10. Assim,

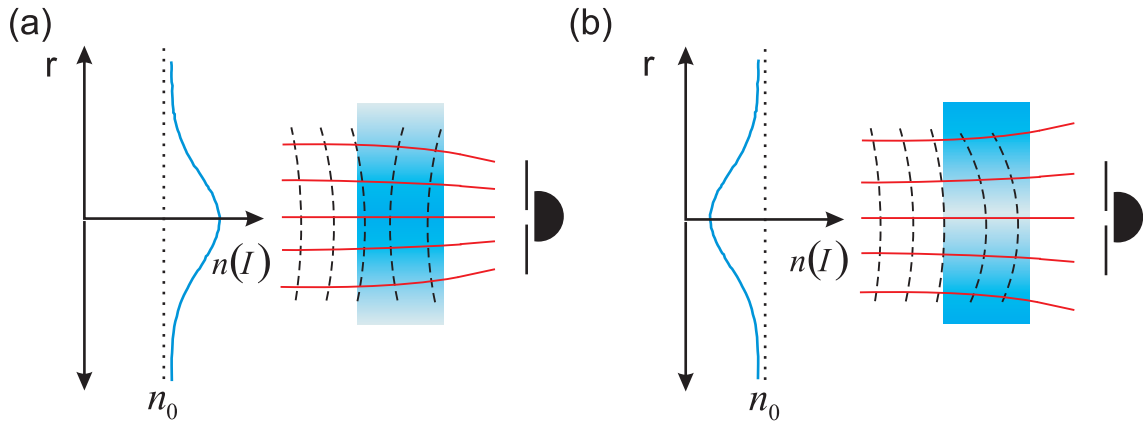


Figura 3.10 – Processo não linear de auto-focalização e auto-desfocalização.

dependendo do sinal de n_2 , que pode ser alterado mudando-se a dessintonização do laser em relação a linha atômica, podemos focalizar ou desfocalizar o feixe, efeito conhecido como auto-focalização ou auto-desfocalização. Usando-se então um filtro espacial na detecção podemos então detectar esse efeito, assim ao varremos o laser o sinal gerado terá uma forma dispersiva, causada por essa mudança no índice de refração.

Na Figura 3.11, mostramos a montagem experimental usada para gerar o sinal dispersivo com resolução sub-Doppler. Nas medidas usamos um laser semiconductor com grade externa. Foram realizadas medidas no vapor atômico de césio e de rubídio. Apenas uma pequena

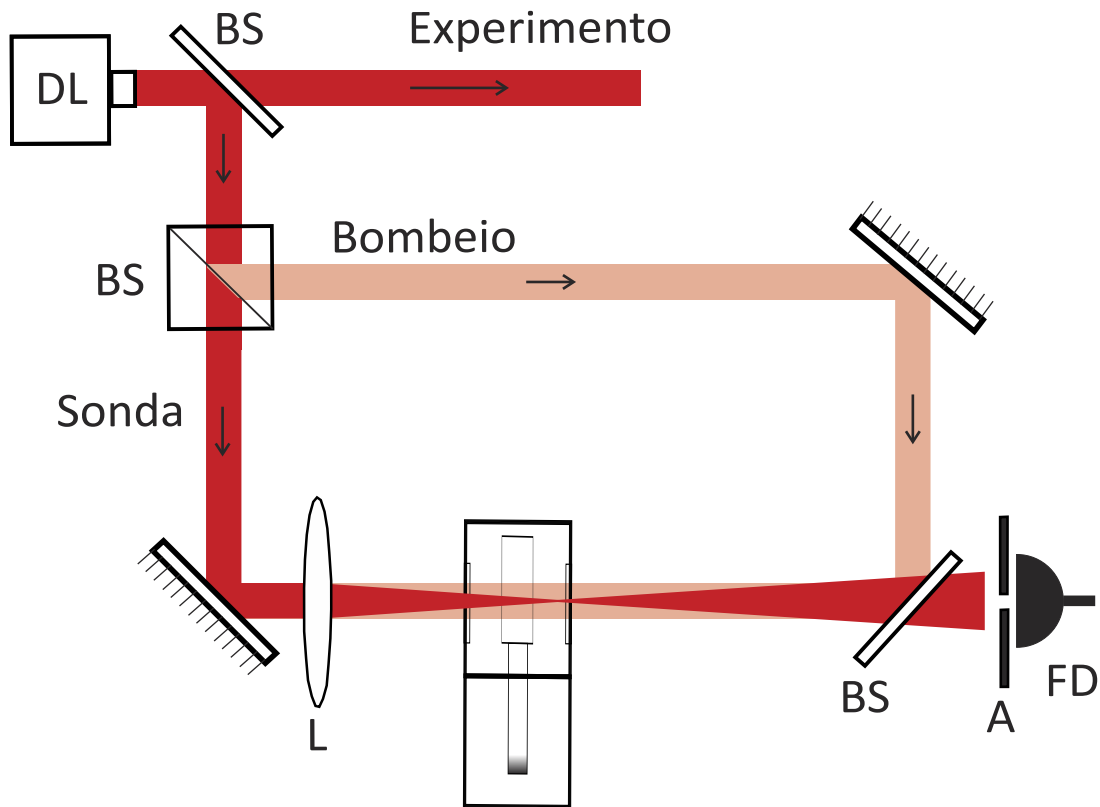


Figura 3.11 – Montagem experimental do sistema de estabilização com resolução sub-Doppler. **BS** - divisor de feixe, **L** - lente de 100 mm de distância focal, **C** - célula de 1 mm de espessura contendo o vapor atômico, **A** - abertura de 2 mm de diâmetro, usada como filtro espacial na detecção e **FD** - fotodetector.

fração da potência do laser ($\approx 1 - 2 \text{ mW}$) é usada no sistema de estabilização. A potência usada no sistema de estabilização é então dividida em um divisor de feixe (50/50) em um feixe sonda e um feixe de bombeio. O feixe sonda é focalizado por uma lente de 100 mm, passando através da célula de 1 mm de espessura, contendo o vapor atômico de rubídio (ou césio). A célula é colocada 20 mm antes do ponto focal do feixe e o feixe transmitido é detectado após passar por uma abertura de 2 mm de diâmetro, fazendo então a filtragem espacial. A focalização do feixe no vapor aumenta o efeito não linear, assim como diminui a absorção do feixe por efeito de saturação. Usando apenas o feixe sonda podemos gerar o sinal dispersivo com largura Doppler. Incidindo então, um segundo feixe(bombeio) contra-propagante ao

feixe sonda, obtemos então um sinal dispersivo sub-Doppler para cada transição e crossover do vapor atômico.

Na Figura 3.12, mostramos um dos resultados do sinal dispersivo Doppler e sub-Doppler explorando a linha D_2 do vapor atômico de rubídio, quando varremos a frequência do laser

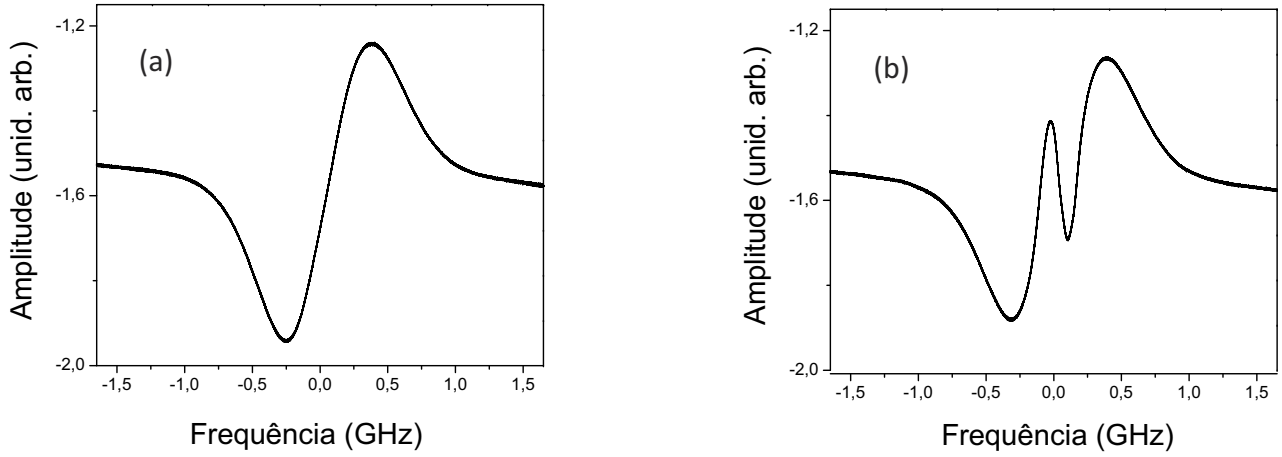


Figura 3.12 – Transmissão do feixe sonda através do vapor varrendo o laser entorno da transição $5S_{1/2} (F = 2) \rightarrow 5S_{1/2} (F = 1, 2, 3)$. (a) sinal obtido sem o feixe de bombeio com largura Doppler e (b) sinal com largura sub-Doppler.

entorno da transição $5S_{1/2} (F = 2) \rightarrow 5S_{1/2} (F = 1, 2, 3)$. Na Figura 3.12 (a) mostramos o sinal obtido sem o feixe de bombeio com largura Doppler e na (b) o sinal sub-Doppler aparece quando incidimos o bombeio que podem então ser usados para o travamento da frequência do laser.

Aparato experimental

Estudamos a interação de um vapor atômico de césio denso (densidades superiores a 10^{14} átomos/ cm^3) com uma superfície dielétrica transparente (safira ou quartzo) na presença de uma radiação laser sintonizada na linha D_2 do césio. Observamos, nessas condições, a formação de um filme metálico de césio na interface vapor-dielétrico, cuja espessura segue o perfil de intensidade do feixe laser. Esse processo de formação do filme metálico foi inicialmente observado por Balikin (Afanasiev *et al.* 2007), com um vapor de rubídio em uma célula com janelas de YAG ($Y_3Al_5O_{12}$). Observamos a formação de um filme com vapor de césio em janelas de safira e quartzo e decidimos então investigar detalhadamente o mecanismo de formação.

Para sondar o crescimento do filme metálico, usamos duas técnicas óticas. A principal técnica consiste em medir a variação da transmissão e da reflexão de um laser de $He-Ne$, não ressonante com o vapor atômico, em função do tempo de iluminação da interface pelo laser de bombeio, ressonante com o vapor atômico, que induz a formação do filme. A absorção do laser $He-Ne$ é uma função da espessura do filme atravessado pelo feixe; através da medida da absorção do laser $He-Ne$ obtemos a espessura e a taxa de crescimento do filme.

Usamos também a técnica de reflexão seletiva (Ducloy & Fichet 1991), que é sensível: à formação do filme metálico na interface vapor-dielétrico (Chevrollier *et al.* 2001), ao potencial de interação átomo-superfície (van der Waals) e as colisões atômicas próximas à superfície (Gorris-Neveux *et al.* 1997). Para caracterizar o vapor ressonante próximo à superfície, medimos ainda o espectro de retro-fluorescência dos átomos nesta região, obtendo informação sobre os processos de colisão entre átomos e entre átomos e a superfície.

O aparato experimental usado para estudar esse processo de interação laser-átomo-superfície consiste então essencialmente de uma célula ótica com vapor atômico de césio, um laser de bombeio ressonante para induzir o processo e outro laser não ressonante para sondar a formação do filme. Um monocromador é usado para se analisar o espectro de fluorescência emitido pelo vapor excitado pela radiação e uma câmera CCD é usada para medir o perfil do feixe. Para a aquisição dos dados e automação das medidas, usamos um osciloscópio e uma placa de aquisição.

Dividimos o capítulo em quatro seções. Na primeira seção, preparação das células, descrevemos as etapas de preparação de dois tipos de células usados nos experimentos, uma célula com corpo de vidro e janelas de quartzo e outra com corpo de aço inox e janelas de safira. Abordamos detalhes da construção da célula metálica. Descrevemos importantes etapas do processo de limpeza das células e do processo de transferência do césio. Apresentamos também um resumo das características das superfícies usadas (safira e quartzo) e do vapor atômico de césio.

Na segunda seção, descrevemos os lasers e os elementos óticos empregados para manipular os feixes lasers. Na terceira seção, discutiremos as duas técnicas óticas usadas para sondar o crescimento do filme e a detecção do espectro de retro-fluorescência e por fim, na quarta seção descrevemos o sistema de aquisição de dados e de automação do experimento.

4.1 Preparação das células com vapor atômico

Em grande parte dos experimentos em física atômica é necessária a preparação de uma célula para conter e isolar o sistema atômico de interesse. Essas células com vapor atômico têm sido usadas por décadas para estudos fundamentais da interação matéria-radiação. Na maioria desses experimentos, usam-se metais alcalinos, sendo as principais razões para se optar por esse sistema atômico a simplicidade estrutural com um único elétron na camada de valência e a disponibilidade de lasers emitindo nas principais linhas espectrais desses átomos.

Nos nossos experimentos, as células são usadas como células de prova para medir o processo de adsorção induzida por laser e como células de referência de frequência para os

lasers semicondutores. Nos experimentos foram usada uma célula com corpo de vidro e janelas de quartzo (Figura 4.1 (a)) e outra com corpo de aço inox e janelas de safira (Figura 4.1 (b)). Essas duas células são basicamente constituídas de duas partes: o reservatório,

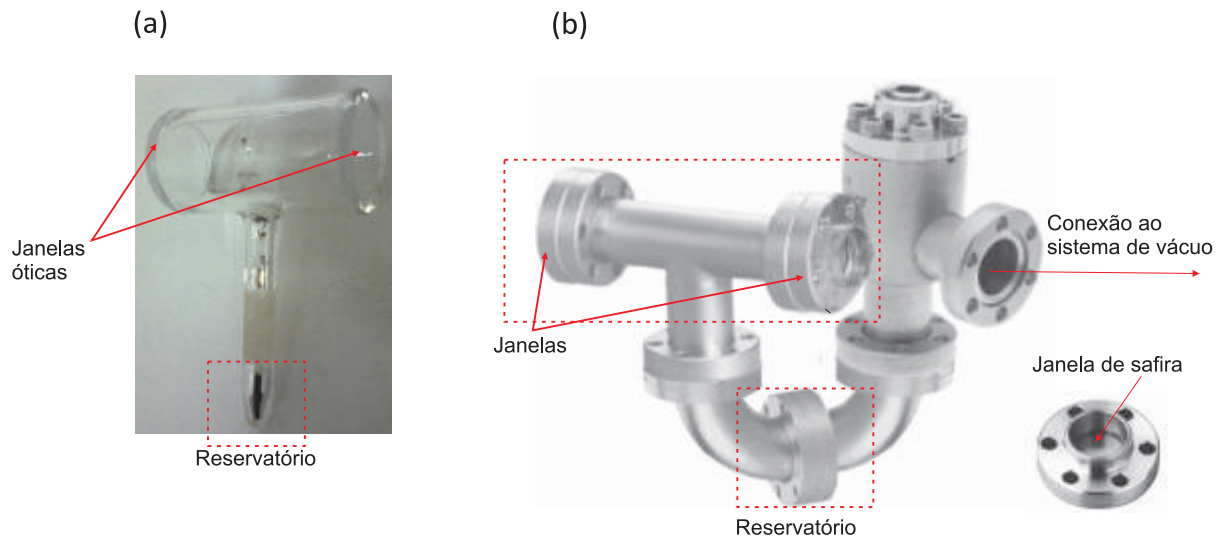


Figura 4.1 – Células usadas nos experimentos. (a) Célula com o corpo de vidro e janelas de quartzo. (b) Célula com o corpo metálico e janelas de safira.

onde colocamos o céσιο, e a região que contém as janelas óticas, como apresentado na Figura 4.1.

Nessas células, a temperatura do reservatório determina a densidade do vapor atômico enquanto a temperatura da região das janelas determina a distribuição de velocidades dos átomos. No Apêndice 7, detalhamos o cálculo da densidade do vapor atômico a partir da temperatura do reservatório. Nos experimentos, é importante manter sempre um gradiente maior ou igual a 15 °C das janelas em relação ao reservatório. Verificamos experimentalmente que, para gradientes menores, ocorre a condensação do vapor na região das janelas, o que interfere nas medidas do processo de adsorção induzida. Na preparação das células, é necessário seguir um rigoroso procedimento de limpeza antes de colocar a gota de céσιο no interior das mesmas, sujeiras nas paredes internas da célula desgaseificam, contaminando o vapor de céσιο e dando origem a uma pressão residual.

Montagem, limpeza e transferência do céσιο

Nos experimentos, usamos uma célula comercial de quartzo (Hellma) e uma célula como o corpo metálico e janelas de safira. Para a construção da célula com o corpo metálico,

usamos um conjunto de peças de aço inox adquiridas da Varian: uma válvula de 3/4 de polegada; duas janelas óticas de safira de aproximadamente 1,5 mm de espessura, intervalo de transmissão ótico de 0,25 – 5,5 μm ; uma transição em forma de “T” e dois “joelhos” (ver Figura 4.1 (b)).

A célula construída com essas peças satisfaz requisitos importantes para a realização dos experimentos. Os materiais usados suportam temperaturas de até 450 °C, necessário para o processo de desgaseificação e as janelas são de safira (cristalinas), menos susceptíveis ao ataque dos alcalinos (Bouchiat *et al.* 1999). Mesmo o corpo da célula sendo metálico (inox), conseguimos um gradiente de temperatura maior que 15 °C entre a região das janelas e o reservatório, gradiente acima do qual não observamos efeitos de condensação do vapor nas janelas.

A células de quartzo são menos resistentes a temperaturas elevadas (máximo 220°C), porém são mais simples de serem preparadas e são mais duráveis. As células metálicas, devido à grande quantidade de conexões e o uso permanente da válvula, são mais vulneráveis, podendo apresentar problemas de vazamentos que provocam a oxidação do cézio. Discutiremos a seguir o processo de limpeza que dividimos em duas etapas: a limpeza química e o processo de desgaseificação.

Etapa I - Limpeza química

1. Todas as peças são lavadas com água corrente e sabão líquido comum;
2. Preparamos uma solução fraca (1 mol/l) de ácido nítrico (HNO_3) diluído em água destilada e colocamos as peças no ultrassom por um tempo máximo de uma hora. Todas as peças são colocadas nessa solução, à exceção das janelas de safira. Para as janelas, a solução ácida é substituída por uma solução fraca de hidróxido de sódio ($NaOH$) (1 mol/l) e o resto do procedimento é comum. Deve-se ter o cuidado, ao lavar a válvula, de usar a solução apenas na parte interna, evitando o mecanismo de fechamento, posto que essas partes podem ser degradadas. O procedimento adotado é fechar a válvula e apenas as partes não móveis são colocadas na solução;
3. As peças são enxaguadas e colocadas no ultrassom com água destilada durante uma

hora;

4. Finalmente todas as peças são enxaguadas com acetona e depois álcool isopropílico. Essa limpeza é feita aplicando-se jatos de acetona e álcool, usando uma pisseta, com o intuito de remover gorduras e partículas sobre as superfícies. No caso das janelas de safira no final do procedimento, após a secagem, finalizamos a limpeza com um jato de nitrogênio ultra-seco.

Etapa II - Processo de desgaseificação

Desgaseificação é a liberação de partículas (átomos ou moléculas) adsorvidas em uma superfície. Para a preparação da célula é necessária a remoção dessas partículas, para evitar a contaminação do vapor atômico. O procedimento usado para a remoção dessas partículas consiste em aquecer (“bakeout”) a célula, portanto aumentando-se a taxa de desgaseificação enquanto a célula é bombeada por um sistema de alto vácuo. O tempo de bombeio para dessorção de impurezas diminui de forma exponencial em função da temperatura da superfície.

Para o bombeio da célula usamos um sistema de vácuo da Edwards que consiste de uma bomba turbo-molecular mais uma bomba rotatória. Com esse sistema é possível obter pressões de até 10^{-8} Torr. No processo de desgaseificação, a célula metálica foi aquecida a 300 °C, bombeada durante uma semana nessas condições. O aquecimento deve ser feito lentamente, para evitar dilatações bruscas do material, que poderiam causar vazamentos nas conexões, ou mesmo danificar as janelas.

Transferência de césio para a célula sob vácuo

Os metais alcalinos reagem fortemente com o vapor d’água e não podem ser manipulados na atmosfera ambiente. A transferência de um metal alcalino para as células óticas pode ser realizada usando-se uma “capela” com atmosfera neutra. Optamos por uma solução bastante prática, de fácil manipulação: um saco plástico (100×70 cm² e 1 mm de espessura), dentro do qual é mantida uma atmosfera neutra de nitrogênio

O procedimento de transferência é precedido das seguintes etapas: (i) limpeza com álcool de todo o material que será usado; (ii) todos os materiais são colocados no saco plástico, o

qual é fechado usando-se fita adesiva de 5 cm de largura; (iii) executamos um procedimento simples para diminuir a umidade dentro do saco: enchemos com nitrogênio, aquecemos o gás e esvaziamos. Esse procedimento é executado várias vezes até obter-se uma umidade relativa menor ou igual a 18%.

Atingindo-se a condição de baixa umidade dentro do saco, iniciamos o processo de transferência. Escolhemos o local da célula que será aberto para introduzir o césio. O césio é colocado através da conexão aberta e a gota é transferida para o reservatório com auxílio de um aquecedor. A célula é então reconectada à bomba de vácuo fechada e bombeada durante algumas horas, a temperatura ambiente, retirando a atmosfera neutra de nitrogênio.

A qualidade da nova célula é testada através de medidas espectroscópicas. Na Figura 4.2, apresentamos o espectro de absorção saturada da célula de prova à temperatura de 22 °C, juntamente com um espectro de uma célula de referência nas mesmas condições. A

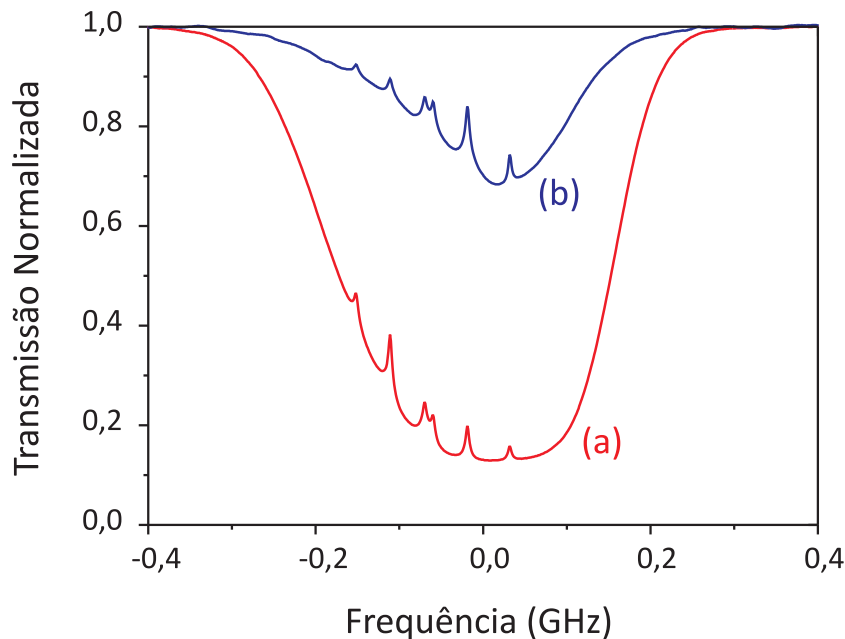


Figura 4.2 – Absorção saturada na transição $F = 4 \rightarrow F' = 3, 4, 5$ para verificar a contaminação do vapor atômico. (a) Célula de prova 6 cm de comprimento, (b) Célula de referência com 2 cm.

boa resolução significa que não há alargamento significativo por pressão devido a impurezas. Particularmente, observamos nesses dois espectros que os picos da transição $F = 4 \rightarrow F' = 4$ e do cruzamento de nível $F = 4 \rightarrow F' = 3, 5$, separados por 25 MHz, são bem resolvidos, indicando que o alargamento por pressão, se houver, é inferior a 25 MHz. A diferença no

nível de absorção observado na Figura 4.2, está relacionada a diferença de comprimento das células. A célula prova tem 6 cm de comprimento, enquanto a célula de referência tem 2 cm.

Construção do Forno

O controle fino da densidade do vapor atômico e da temperatura das janelas da célula exige que a célula esteja colocada em um forno. A construção do forno é então essencial para nossos experimentos por duas razões. Primeiro, porque o processo de adsorção induzida ocorre apenas em um regime de alta densidade. Para a célula de safira, por exemplo, não observamos o processo a densidades inferiores a $3,5 \times 10^{14}$ átomos/cm³, que corresponde aproximadamente a uma temperatura de 160 °C no reservatório da célula. De fato, mostraremos adiante que existe um limiar na densidade para iniciar o mecanismo de adsorção induzida por laser.

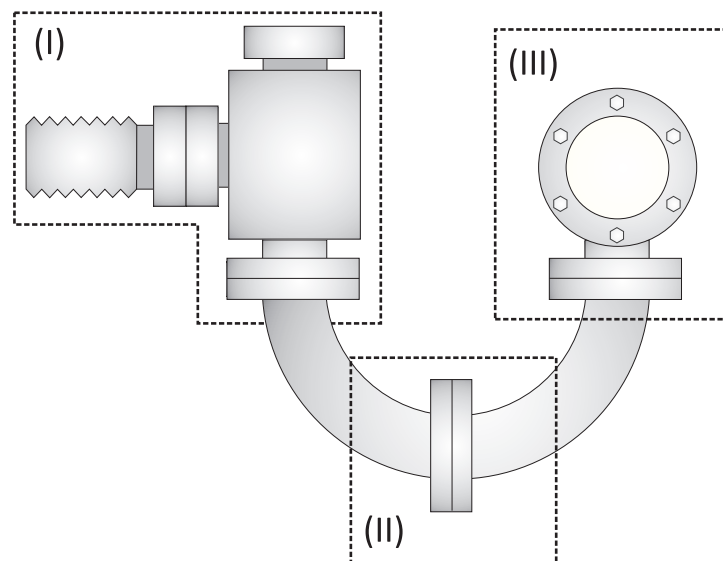


Figura 4.3 – Esquema de montagem do forno. Na figura, os retângulos marcam a posição onde são montados cada forno. (I) válvula mais uma parte da conexão com o sistema de vácuo, (II) reservatório entre a conexão dos dois joelhos e (III) região das janelas.

Por outro lado, após cada medida do processo de adsorção induzida, precisamos recuperar o sistema “limpando” a superfície do filme produzido. O processo de dessorção dos átomos adsorvidos é importante para garantir que, em todas as medidas, estamos sempre partindo das mesmas condições iniciais, podendo desta forma realizar séries de medidas sistemáticas. Fizemos uma série de testes e verificamos que, para a janela de safira com temperatura de

300 °C, conseguimos limpar a superfície em cerca de 2 horas, permitindo assim a realização de mais de uma medida por dia, sem o comprometimento dos resultados.

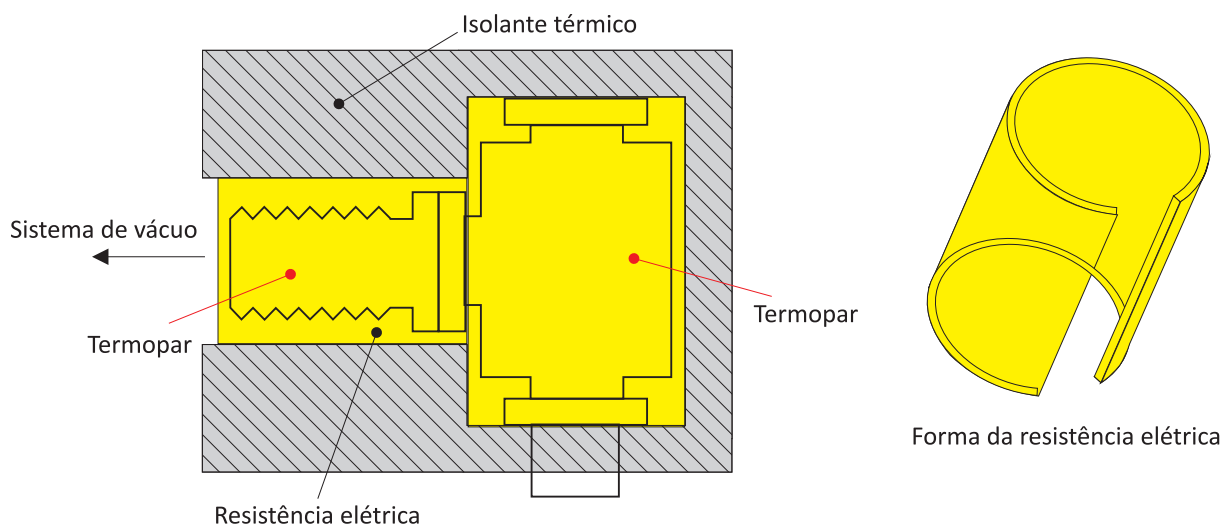


Figura 4.4 – Esquema de isolamento e conexão das resistências elétricas e termopares da parte (I) do forno. Os blocos amarelos são as resistências elétricas que envolvem as conexões da célula. Em cinza é o revestimento isolante e os pontos vermelhos marcam as posições onde colocamos os termopares.

Dividimos a construção do forno em três partes, como esquematizado na Figura 4.3. Cada parte do forno é independente, permitindo o controle de temperatura individual dentro de um certo gradiente de temperatura possível. Na construção do forno, usamos aquecedores elétricos resistivos (adquiridos no comércio local) e lã de vidro para a isolamento térmica. Usamos cinco termopares do tipo J distribuídos entre as janelas, o reservatório e conexões com a bomba de vácuo e fitas de teflon comerciais (material de alta resistência térmica usado para fixação das camadas de lã de vidro e dos termopares). O forno contém duas janelas óticas de 3 mm de espessura e 40 mm de diâmetro, que permitem o acesso dos lasers.

A parte (I) compreende a válvula, e uma parte da tubo de conexão ao sistema de vácuo. São colocadas duas resistências elétricas e dois termopares, como mostrado na Figura 4.4. A parte (II) constitui o reservatório, na junção dos dois joelhos. São usados dois termopares e entre a resistência elétrica e as paredes da células é colocada uma peça de alumínio para melhorar o contato térmico, como mostrado na Figura 4.5.

A parte (III) compreende as janelas, onde são usadas duas resistências elétricas e dois termopares para monitorar a temperatura de cada janela, onde são colocadas as janelas

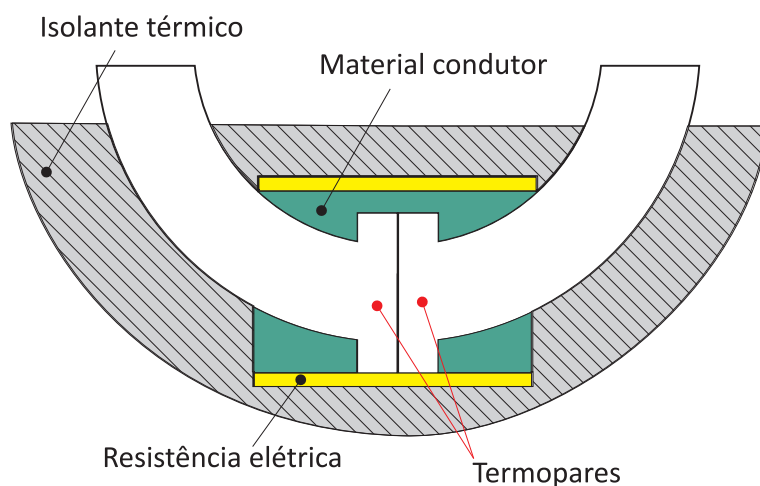


Figura 4.5 – Esquema de isolamento e conexão das resistências e termopares da parte (II) do forno. Em cinza está representado o revestimento isolante e em verde a peça de alumínio para melhorar o contato térmico e em amarelo a resistência elétrica.

externas, como mostrado na Figura 4.6.

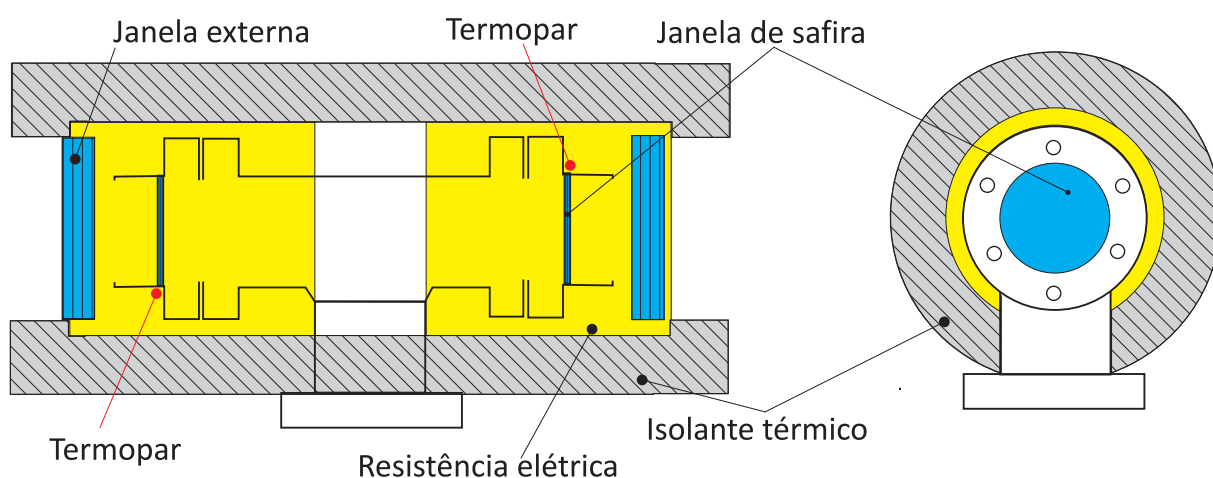


Figura 4.6 – Isolamento e conexão das resistências e termopares parte (III) do forno.

4.2 Montagem experimental

Nos experimentos usamos três lasers, dois lasers semicondutores e um laser de *He-Ne*. Um dos lasers de diodo, que chamamos de laser de bombeio, é usado para induzir a formação do filme metálico. Os outros dois lasers são usados para sondar o processo de adsorção induzida. O segundo laser de diodo é usado na técnica de reflexão seletiva modulada em frequência *RS-FM* (ver seção 4.3.2). Com o laser de *He-Ne*, medimos a transmissão e a reflexão à medida que formamos o filme metálico, obtendo a espessura efetiva do filme, assim como a

sua taxa de crescimento, através da absorção do laser através do filme.

Montagem ótica

Os dois lasers semicondutores (Toptica), têm uma cavidade externa com grade de difração em configuração Littrow e possuem largura de linha de ordem da 1,0 MHz. Um dos lasers passa por um amplificador ótico (Tapered Amplifier), gerando uma potência máxima de saída de 500 mW. Esse laser é usado para induzir o processo de adsorção (laser de bombeio). Na Figura 4.7 estão representados tanto a montagem ótica como o laser de bombeio.

Na saída do diodo laser (aproximadamente 80 mW) é colocado um isolador ótico (60 dB) evitando realimentação ótica que poderia desestabilizar a frequência de emissão. O feixe é dividido por um divisor de feixe, D_1 70/30 (70 % transmissão e 30 % reflexão). A parte refletida é enviada para o amplificador ótico, que possui na entrada um sistema de translação xyz para o ajuste do acoplamento ótico. Na saída do amplificador, o feixe é colimado por duas lentes, uma lente esférica e em seguida uma lente cilíndrica, usada para corrigir a forte divergência do feixe em uma das direções. Depois, coloca-se um isolador ótico (60 dB) para evitar realimentação ótica no amplificador.

Na saída do isolador, o feixe é polarizado perpendicularmente ao plano da mesa ótica. Para controle da potência e polarização usamos uma lâmina de atraso de fase ($\lambda/2$) mais um polarizador Glan-Foucault P_1 (Figura 4.7). O polarizador é alinhado para deixar passar a polarização perpendicular ao plano da mesa. A potência do laser é variada girando-se a lâmina de atraso de fase. Na saída do polarizador colocamos um filtro espacial, composto por uma objetiva de microscópio ($f = 0,5$ mm) um *pinhole* de $25 \mu\text{m}$ e uma segunda lente ($f = 1,5$ cm) para colimar o feixe, que é enviado para a célula de prova. É necessário usar o filtro espacial, pois o perfil do feixe na saída do amplificador apresenta uma série de irregularidades, como buracos.

No divisor de feixe D_1 (Figura 4.7), o feixe transmitido é enviado para duas células de referência e para uma cavidade Fabry-Pérot de intervalo espectral livre 1,5 GHz, usada como escala de frequência e para verificar se o laser está monomodo. Ambas as células de referência são usadas para monitorar a frequência do laser de bombeio. A primeira célula, com 2 cm de comprimento, à temperatura ambiente permite definir a sintonização do laser em torno

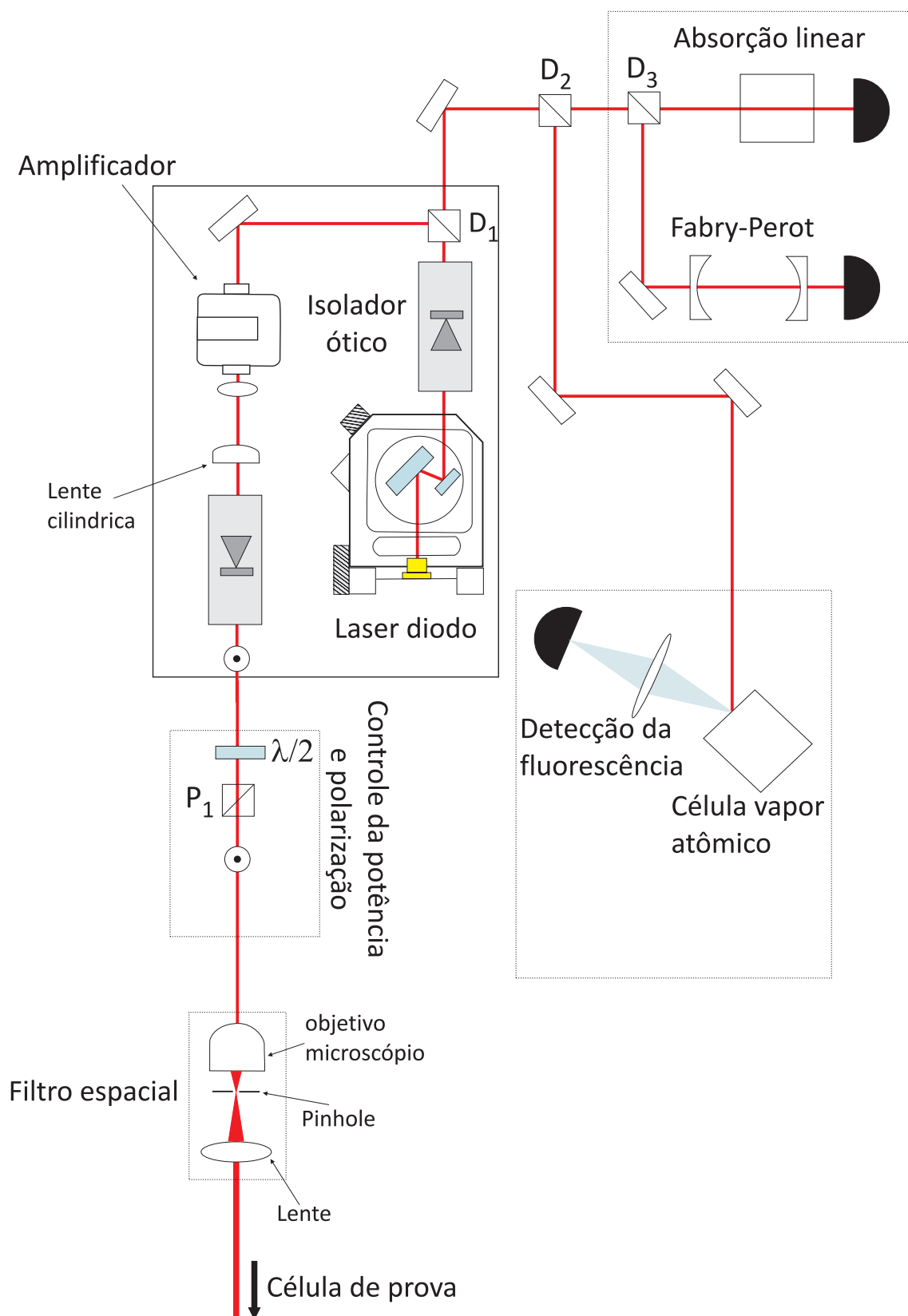


Figura 4.7 – Diagrama da sequência de elementos óticos usados no laser de bombeio.

da linha atômica dentro da largura Doppler (absorção linear).

Na segunda célula, monitoramos a fluorescência induzida no vapor atômico pelo laser. Para isso, é necessário uma alta densidade de vapor. A célula é então colocada em um forno e sua temperatura controlada com um sistema eletrônico. O espectro de fluorescência apresenta um buraco no centro da ressonância atômica, como mostrado na Figura 4.8 e discutido na seção 4.3. Calibramos a separação entre os dois picos laterais em função da densidade

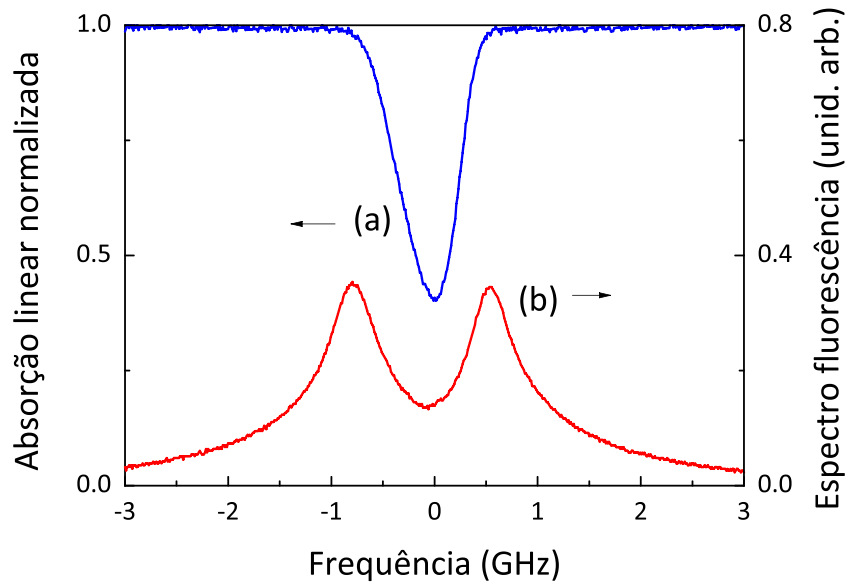


Figura 4.8 – Na figura mostramos, (a) Espectro de absorção linear na célula de referência de 2 cm de comprimento a 22°C e (b) Espectro de fluorescência na célula de referência a 190°C no reservatório e 215°C na parte das janelas.

atômica. Essa separação é da ordem da largura Doppler Γ_D e usamos essa calibração para monitorar a frequência do laser para dessintonizações de até $3\Gamma_D$.

Na Figura 4.9, apresentamos os elementos óticos usados no segundo laser semiconductor usado na técnica de reflexão seletiva. O feixe laser passa por uma lâmina de atraso de fase ($\lambda/2$) que é usada para maximizar a transmissão no isolador ótico. Após o isolador ótico, o feixe é dividido. Uma parte do feixe é usada para monitorar a frequência do laser com um interferômetro Fabry-Perot e uma absorção saturada. A outra parte do feixe, polarizada perpendicularmente ao plano da mesa, é enviada para a célula de prova.

Discutiremos agora os elementos óticos usados no laser *He-Ne* para sondar a formação do filme de césio. Usamos um laser da Melles Griot com uma potência máxima de 15 mW e comprimento de onda de 633 nm. Na Figura 4.10, apresentamos um esquema da montagem

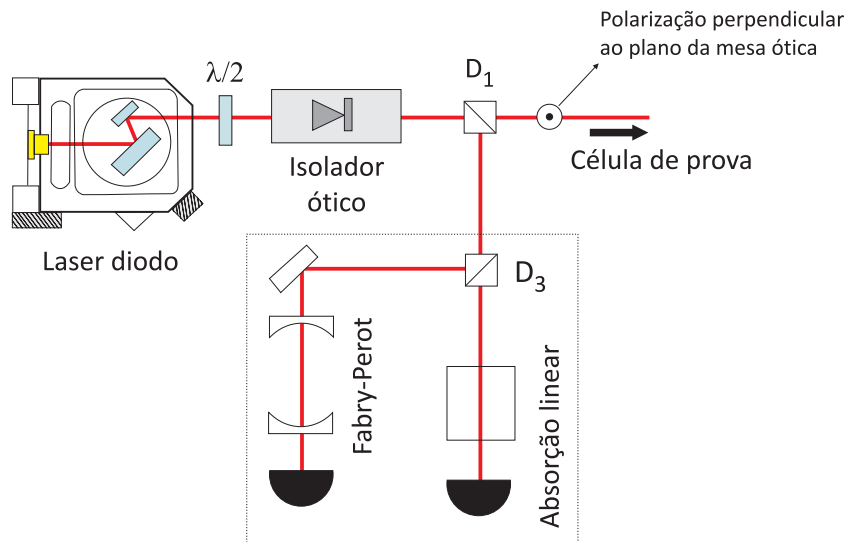


Figura 4.9 – Elementos óticos usados no segundo laser diodo.

experimental .

O laser de *He-Ne* não possui uma polarização bem definida. A polarização flutua lentamente, e para manter sempre a mesma polarização usamos um polarizador Glan-Foucault, P_1 , alinhado para obter uma polarização perpendicular ao plano da mesa ótica. O feixe então é dividido pelo divisor, D_1 (50/50), uma parte do feixe é enviada para a célula de prova e a outra é usada para monitorar a potência do laser. O sinal de monitoração da potência (MP) é usado para normalizar o sinal de transmissão na célula de prova, corrigindo as flutuações de potência do laser. Usamos duas configurações para monitorar a potência do *He-Ne*. Uma é apresentada na Figura 4.10 e a outra o feixe usado para monitorar a potência também passa pela célula de prova em um posição diferente da formação do filme metálico.

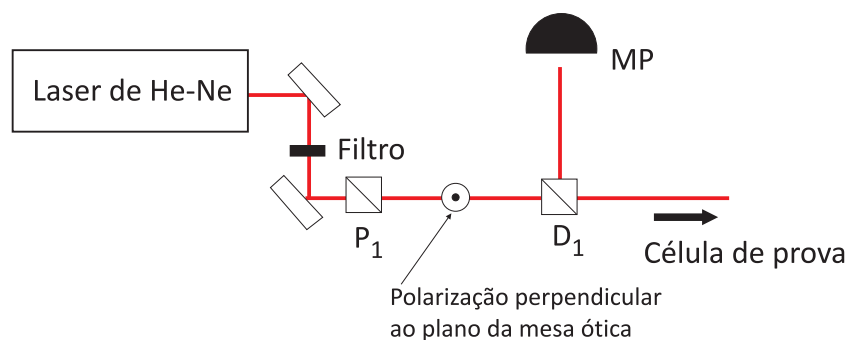


Figura 4.10 – Diagrama da sequência de elementos óticos usados no laser de *He-Ne* para sondar a formação do filme de césio.

Na Figura 4.11, mostramos um esquema simplificado da montagem ótica completa. Os

dois lasers sonda são sobrepostos no divisor de feixe, D_1 (50/50), e incidem perpendicularmente a superfície dielétrica. Detectamos a reflexão e a transmissão do laser de *He-Ne*. Detectamos a reflexão do laser sonda de reflexão seletiva, ressonante com vapor atômico, pois o feixe é totalmente absorvido devido à alta densidade do vapor atômico. O laser de bombeio

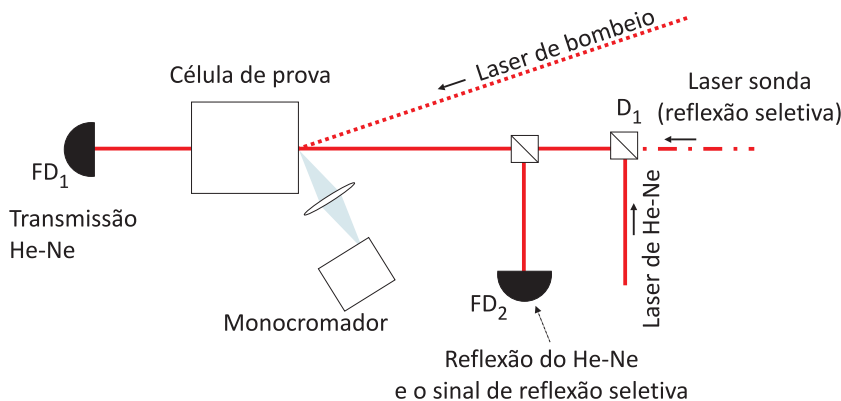


Figura 4.11 – Montagem ótica, FD - fotodetector, DF - divisor de feixe.

incide com um pequeno ângulo na janela da célula e os três lasers são cuidadosamente sobrepostos na interface vapor-dielétrico. A incidência de cada laser na superfície é controlada por shutters, que atuam como multiplexadores. Assim, cada laser pode incidir na superfície em uma janela de tempo separadamente. Na seção 4.4, apresentaremos mais detalhes do sistema de aquisição dos dados e multiplexação. Também detectamos a fluorescência, usando uma lente de 4 cm de diâmetro e 6 cm de comprimento focal, usando um monocromador para resolver o espectro. Detalhes sobre a detecção da fluorescência são apresentados na seção 4.3.

4.3 Técnicas óticas para sondar o processo de adsorção

Nessa seção, discutiremos as duas técnicas óticas usadas para sondar o crescimento do filme. A primeira técnica é a detecção da transmissão e da reflexão de um laser *He-Ne*, explorando-se os efeitos de absorção e espalhamento do laser no filme metálico. A segunda emprega a técnica de reflexão seletiva em uma interface dielétrico-metal-vapor. Também discutiremos a detecção do espectro de retro-fluorescência, permitindo obter informações sobre os processos de colisão próximos à superfície.

4.3.1 Transmissão e reflexão do laser *He-Ne*

Apesar de experimentalmente bastante simples, essa técnica mostrou-se muito eficaz para sondar a formação do filme metálico. Ela mostrou-se extremamente sensível, com resolução sub-nanométrica, tornando-se a principal técnica de diagnóstico do processo de adsorção induzida. O laser de *He-Ne* incide na região de formação do filme metálico, como mostrado na Figura 4.12. Com esse feixe, monitoramos tanto a transmissão quanto a reflexão durante o crescimento do filme.

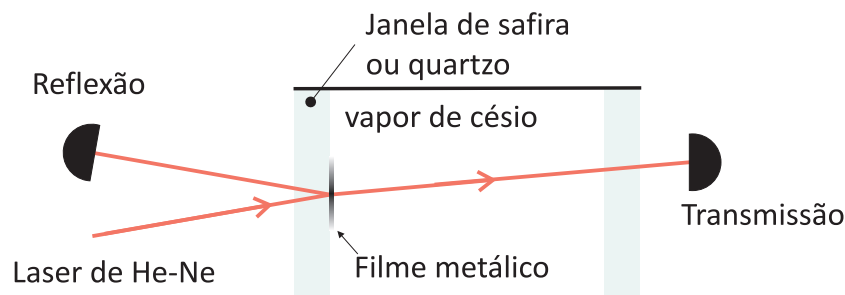


Figura 4.12 – Representação esquemática de detecção do laser sonda não ressonante, onde medimos a transmissão e reflexão na interface onde formamos o filme metálico.

A transmissão e a reflexão do *He-Ne* são sensíveis aos efeitos de espalhamento e de absorção durante a formação do filme metálico. Podemos estimar a espessura efetiva do filme metálico medindo-se a transmissão do feixe laser. Considerando então apenas o efeito de absorção do meio, podemos usar a lei de Beer-Lambert,

$$I = I_0 \exp(-\alpha.L) \quad (4.1)$$

que relaciona a intensidade transmitida I , a intensidade incidente I_0 , a espessura do meio L e o coeficiente de absorção do meio α .

Podemos obter o coeficiente de absorção em função da parte imaginária do índice de refração do filme metálico. A solução da equação de onda em um meio condutor admite uma solução do tipo onda plana (Griffiths & College 1999)

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp \left[-i(\tilde{k}z - \omega t) \right] \quad (4.2)$$

onde $\mathbf{E}$ é o campo elétrico da luz no meio propagando-se na direção z com frequência ω e com um vetor de onda complexo $\tilde{k}$. A relação entre o vetor de onda e o índice de refração

do meio é dada por,

$$\begin{aligned}\tilde{k} &= \frac{2\pi}{\lambda_0} \tilde{n} \\ &= \frac{2\pi}{\lambda_0} (a - ib)\end{aligned}\quad (4.3)$$

onde λ_0 é o comprimento de onda do campo incidente e $\tilde{n}$ é o índice de refração complexo com a a parte real e b a parte imaginária, conhecida como coeficiente de extinção. Substituindo a equação 4.3 em 4.2, obtemos

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-k_0 b L) \exp[-i(k_0 a L - \omega t)] \quad (4.4)$$

onde usamos $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ e L espessura do meio condutor. Tomando o módulo quadrado de 4.4, obtemos

$$I = I_0 \exp\left[-\left(\frac{4\pi}{\lambda_0} b\right) L\right] \quad (4.5)$$

onde $I \approx |\mathbf{E}|^2$ e $I_0 \approx |\mathbf{E}_0|^2$. Comparando a equação acima com a lei de Beer-Lambert (equação 4.1) obtemos que $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda_0} b$.

As medidas foram feitas no regime $\alpha L \ll 1$. Desta forma, podemos expandir a exponencial na equação 4.1 e obter a espessura efetiva do filme em função da transmissão $T = I/I_0$,

$$L = \frac{1}{\alpha} (1 - T). \quad (4.6)$$

Na Figura 4.13 (a), apresentamos uma curva experimental da variação da transmissão do laser de *He-Ne* em função do tempo em que induzimos a formação do filme. Usando os dados, $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ e o coeficiente de extinção do césio metálico $b \simeq 1,28$ (Palik & Ghosh 1998), calculamos a espessura do filme em função do tempo, com a equação 4.6 para $\alpha \approx 0,025 \text{ nm}^{-1}$. A Figura 4.13 (b) mostra o crescimento do filme em função do tempo para a curva de transmissão da Figura 4.13 (a). Note que conseguimos medir espessuras menores que 1 nm.

4.3.2 Técnica de reflexão seletiva

A segunda técnica usada para sondar a formação do filme é a reflexão seletiva, uma técnica espectroscópica que consiste em detectar o campo refletido na interface entre um material transparente e um vapor atômico ressonante (ver Figura 4.14) (Chevrollier 1992).

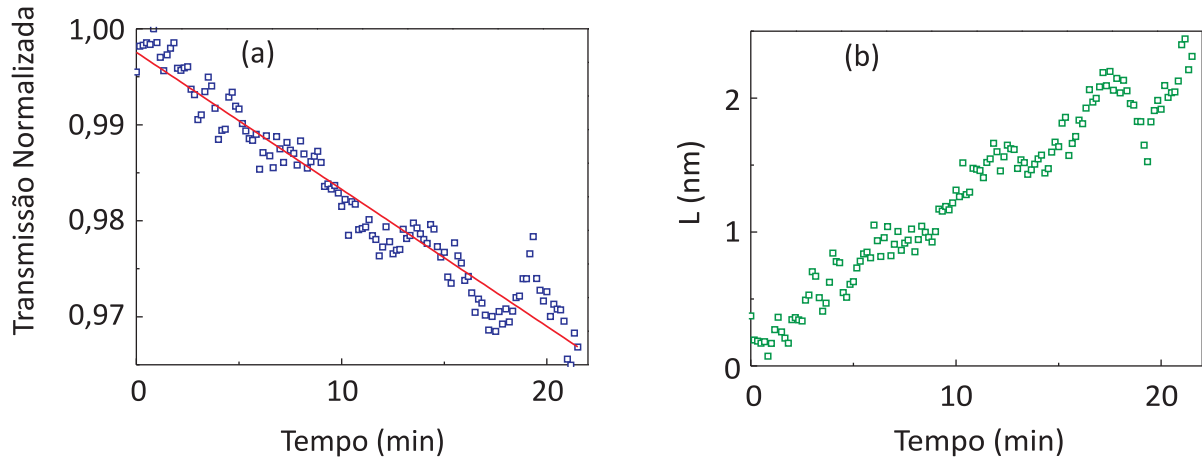


Figura 4.13 – (a) Transmissão do *He-Ne* em função do tempo de iluminação do laser indutor da formação do filme, (b) espessura filme calculada usando-se a equação 4.6.

Essa técnica é usada para sondar as propriedades de um vapor atômico na vizinhança de uma superfície (Sautenkov 2011). Os espectros exibem uma estrutura sub-Doppler sobreposta a um fundo dispersivo alargado por efeito Doppler. A forma de linha sub-Doppler contém informação sobre colisões atômicas e sobre o potencial de interação átomo-superfície (potencial de van der Waals) (Ducloy & Fichet 1991). A resolução da estrutura sub-Doppler pode ser aumentada aplicando-se uma modulação em frequência e usando detecção homodina (Bloch & Ducloy 2005).

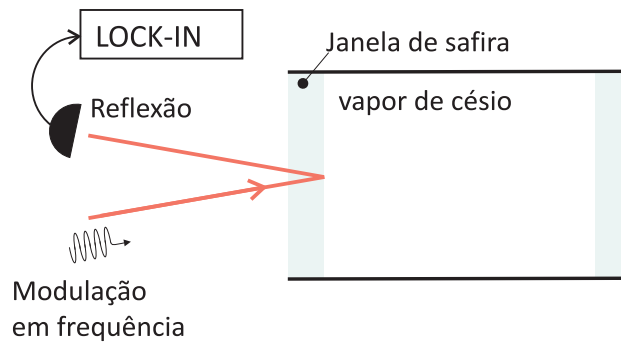


Figura 4.14 – Esquema da técnica de reflexão seletiva modulada em frequência. No campo incidente é introduzida uma pequena modulação em frequência e a reflexão é detectada usando-se um detector síncrono (Lock-in), enquanto o laser é varrido através da ressonância.

Para uma incidência normal na interface, o coeficiente de reflexão $R(\omega) = I_R(\omega)/I_0(\omega)$, onde $I_0(\omega)$ é a intensidade incidente na interface e $I_R(\omega)$ é a intensidade refletida, é dado

pela equação de Fresnel,

$$R(\omega) = \left| \frac{n_d - n_v(\omega)}{n_d + n_v(\omega)} \right|^2 \quad (4.7)$$

onde n_d é o índice de refração do dielétrico e $n_v = 1 + \delta(\omega)$ é o índice ressonante efetivo do vapor atômico. A equação 4.7 pode ser modificada para incluir efeitos de um terceiro meio entre o dielétrico e o vapor, como mostrado na Figura 4.15, obtendo-se o coeficiente de reflexão (Chevrollier *et al.* 2001),

$$r = \frac{(n_v + n_m)(n_m - n_d) + (n_v - n_m)(n_m + n_d)e^{-\phi}}{(n_v + n_m)(n_m + n_d) + (n_v - n_m)(n_m - n_d)e^{-\phi}} \quad (4.8)$$

onde n_m é o índice de refração do metal e ϕ é um termo de fase dado por $\phi = -2in_mkL$, com L a espessura do filme metálico e k o vetor de onda.

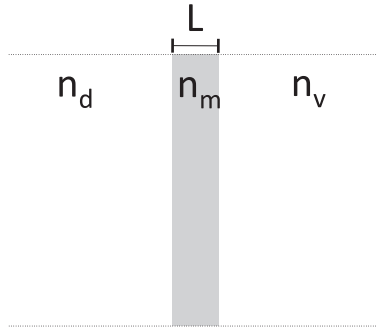


Figura 4.15 – Estrutura de três meios materiais. O primeiro meio é um dielétrico com índice de refração n_d , o segundo um meio metálico com índice n_m e espessura L e o terceiro um vapor atômico com índice n_v .

Admitindo a contribuição do índice de refração do vapor $\delta(\omega) \ll 1$, podemos calcular em primeira ordem em δ a variação ressonante da refletividade $\Delta R(\omega)$ (Chevrollier *et al.* 2001) dada pela expressão

$$\Delta R(\omega) = 2R_0 Re[F\delta(\omega)] \quad (4.9)$$

onde R_0 é dado por $|r(\omega)|^2$ para $n_v = 1$ e F é dado por

$$F = \frac{8n_d n_m^2 e^{-\phi}}{(1 + n_m)^2(n_m^2 - n_d^2) + 2e^{-\phi}(1 - n_m^2)(n_m^2 + n_d^2) + e^{-2\phi}(1 - n_m)^2(n_m^2 - n_d^2)}. \quad (4.10)$$

Na Figura 4.16, apresentamos a forma de linha do sinal de reflexão seletiva modulado em frequência (RS-FM) na interface da janela da célula com o vapor atômico para várias espessuras medidas do filme. Essas medidas foram feitas em uma superfície de safira a

215°C, com densidade do vapor atômico $12,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, intensidade do laser de bombeio $1,0 \text{ W/cm}^2$ e dessintonização -750 MHz do centro da linha de uma absorção linear a temperatura ambiente ($D_2 [F = 4 \rightarrow F' = 3, 4, 5]$). Na Figura 4.16 (a) é o sinal de RS-FM

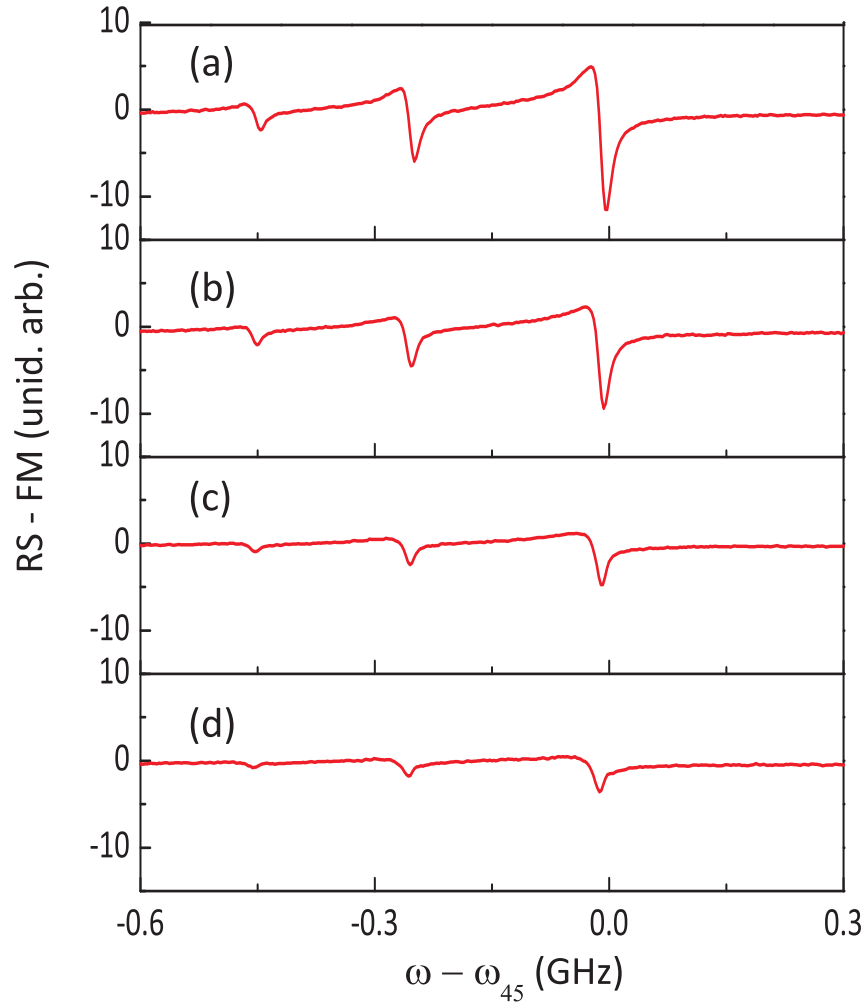


Figura 4.16 – Variação do sinal RS-FM com o tempo de exposição t da interface janela/vapor ao laser de bombeio (espessura do filme aumentando); ver texto para condições experimentais. (a) $t = 0$; $L = 0$. (b) $t = 55 \text{ min}$; $L \approx 2 \text{ nm}$. (c) $t = 115 \text{ min}$; $L \approx 4 \text{ nm}$. (d) $t = 175 \text{ min}$; $L \approx 8 \text{ nm}$.

apenas na interface dielétrico-vapor ($L = 0$). As curvas (b), (c) e (d) são sinais obtidos durante o processo de adsorção induzida para diferentes tempos de exposição. A curva (b) corresponde ao tempo de exposição de 55 min e medimos com o *He-Ne* uma espessura de aproximadamente 2 nm. Na curva (c), o tempo de exposição é de 115 minutos com um filme formado de 4 nm e na curva (d), o tempo de exposição é de 175 minutos e o filme tem 8 nm de espessura. Nessas curvas, observamos a mudança da forma das linhas de dispersiva

para absorciva. Ajustando-se essas curvas experimentais com curvas teóricas, podemos obter informação sobre o crescimento do filme, assim como sobre eventuais mudanças do vapor próximo à superfície (Martins *et al.* 2013).

4.3.3 Espectro de retro-fluorescência

Na Figura 4.17, apresentamos o esquema da montagem para a detecção da fluorescência emitida pelo vapor atômico. Detectamos a fluorescência retro-espalhada e para resolver o espectro usamos um monocromador modelo *CM110* usando fendas de entrada de 0,6 mm. Devido à baixa intensidade do sinal, foi necessário modular a amplitude do feixe do laser de bombeio e usar um Lock-in para amplificar o sinal. Na Figura 4.18, apresentamos um

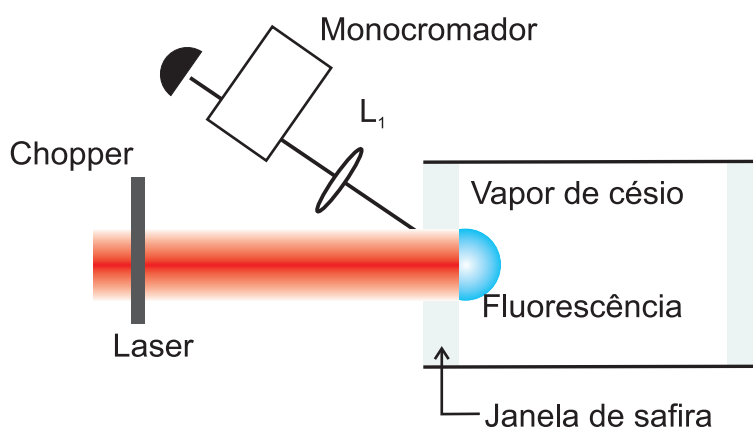


Figura 4.17 – Esquema de detecção da retro-fluorescência. Em azul, representamos o volume da região de fluorescência.

dos espectros assim obtidos. É interessante notar a grande quantidade de níveis que são populados devido, principalmente, a colisões de átomos no estado excitado, que transferem a energia do estado translacional para o estado eletrônico, efeito conhecido como energy pooling (Jabbour *et al.* 1996).

A obtenção desse espectro permite analisar os processos de colisão de átomos no estado excitado que ocorrem próximos à superfície. Analisando a dependência da amplitude dos picos desse espectro em função da intensidade do laser de bombeio e em função da densidade do vapor atômico, podemos analisar o eventual relacionamento de cada um desses mecanismos com o processo de adsorção induzida.

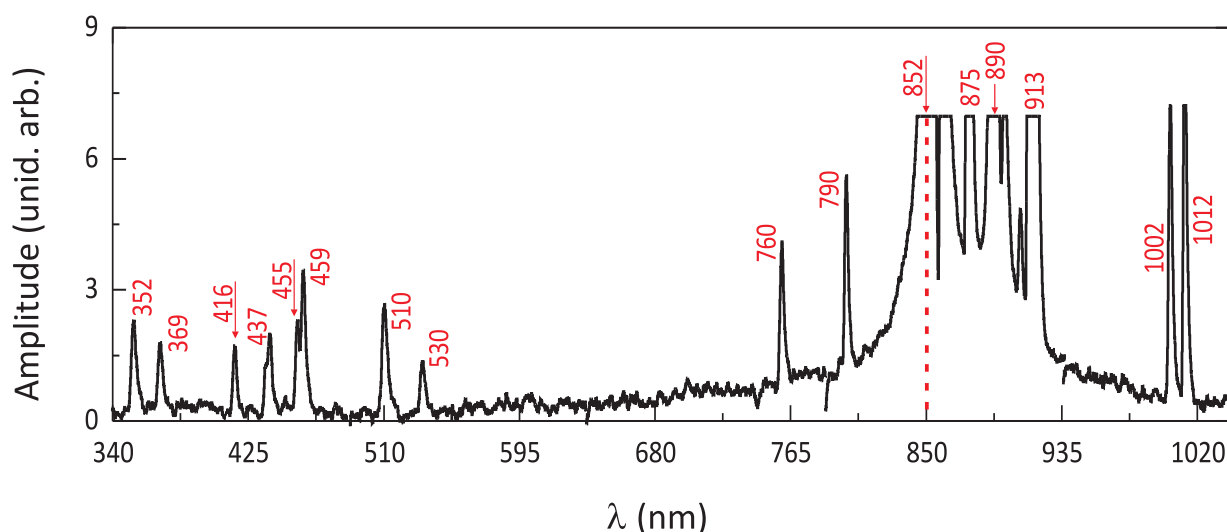


Figura 4.18 – Espectro de retro-fluorescência obtido para uma potência do laser de bombeio de 6 mW , diâmetro do feixe 2 mm , densidade do vapor de $5,3 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ e a temperatura de $215\text{ }^{\circ}\text{C}$ da janela de safira.

4.4 Sistema de aquisição e controle

Para realizarmos as medidas, usamos uma placa de aquisição e um osciloscópio. A placa de aquisição foi usada para o controle de temperatura das células, além da automação e da aquisição dos sinais. Foi também necessário estabilizar a frequência dos lasers semicondutores usados. Assim, desenvolvemos duas técnicas novas de estabilização, baseadas em efeitos não lineares do tipo Kerr da interação vapor-laser.

Sistema de controle de temperatura

Na Figura 4.19 é apresentado o painel *LabView* do controle de temperatura da célula de prova. Esse controle de temperatura é baseado em um sistema do tipo liga-desliga. Ou seja, com a placa de aquisição medimos a temperatura em três pontos da célula, que correspondem aos três gráficos da Figura 4.19. Usando o *LabView*, definimos a lógica de controle da temperatura. Quando a temperatura for menor que a temperatura estabelecida, é acionada uma saída digital da placa de aquisição que controla um relé externo conectado a um fonte de corrente. O relé é conectado à resistência de aquecimento da célula. Assim, quando é atingida a temperatura estabelecida, o relé é desligado, o que resulta no corte da corrente para as resistências de aquecimento.

Para obter um bom controle de temperatura, devemos ajustar dois parâmetros, a corrente e a taxa na qual o controle atua, geralmente de 1 a 2 segundos. A corrente deve ser fixada em um valor que permita ao sistema atingir uma temperatura maior que a desejada. Apesar da aparente simplicidade desse sistema, conseguimos operar com uma precisão melhor que 1 °C.

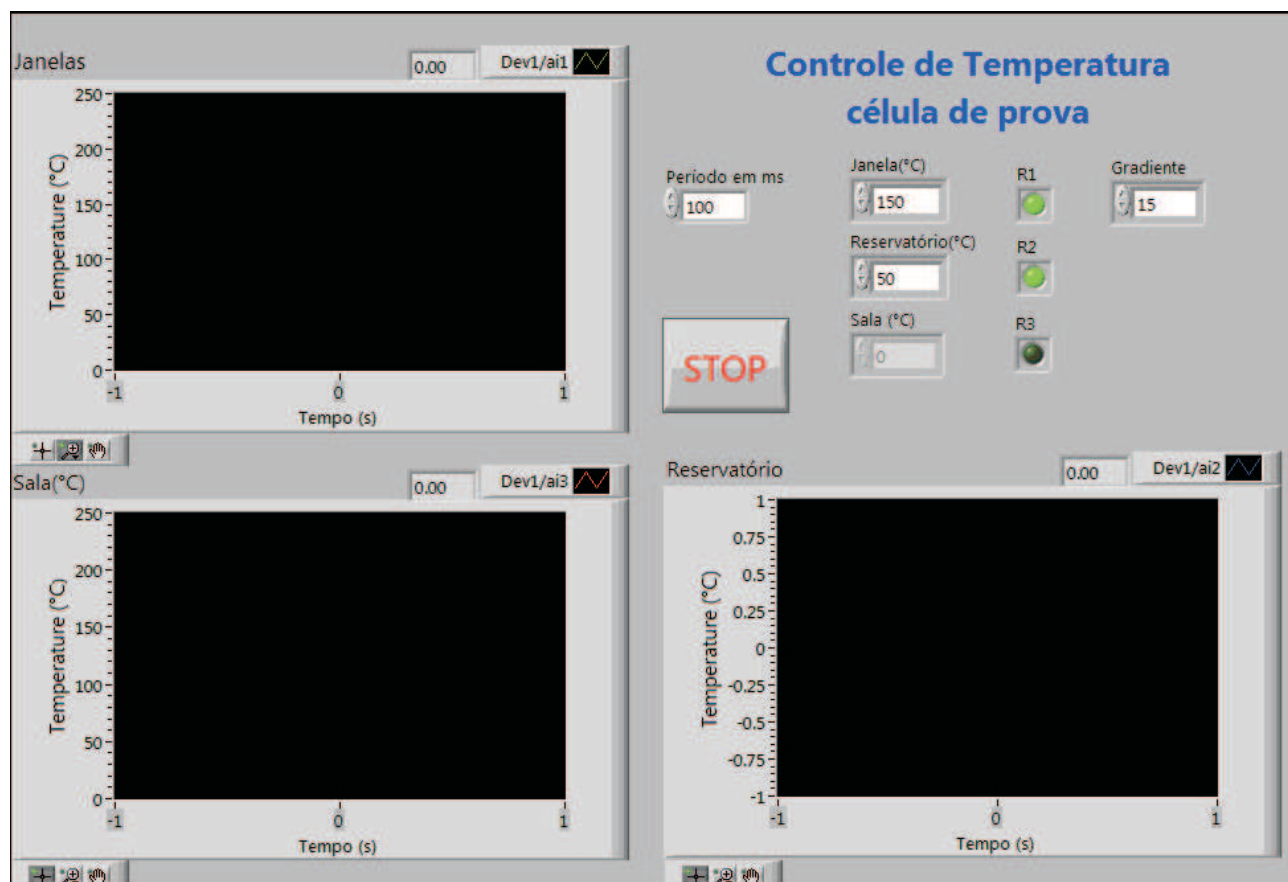


Figura 4.19 – Interface do sistema de controle de temperatura das células desenvolvido usando o *labview*.

Sistema de aquisição

Na Figura 4.20, é apresentado o painel *LabView* do sistema de aquisição. Nesse sistema, usamos o osciloscópio juntamente com a placa de aquisição, integrados através do *LabView*. Usamos três dos quatro canais do osciloscópio para fazer a aquisição da transmissão, da reflexão e do monitoramento da potência (MP) do laser de *He-Ne*. Usamos este último sinal para fazer as correções das flutuações de potência do laser *He-Ne*. Ou seja, esse sinal é usado

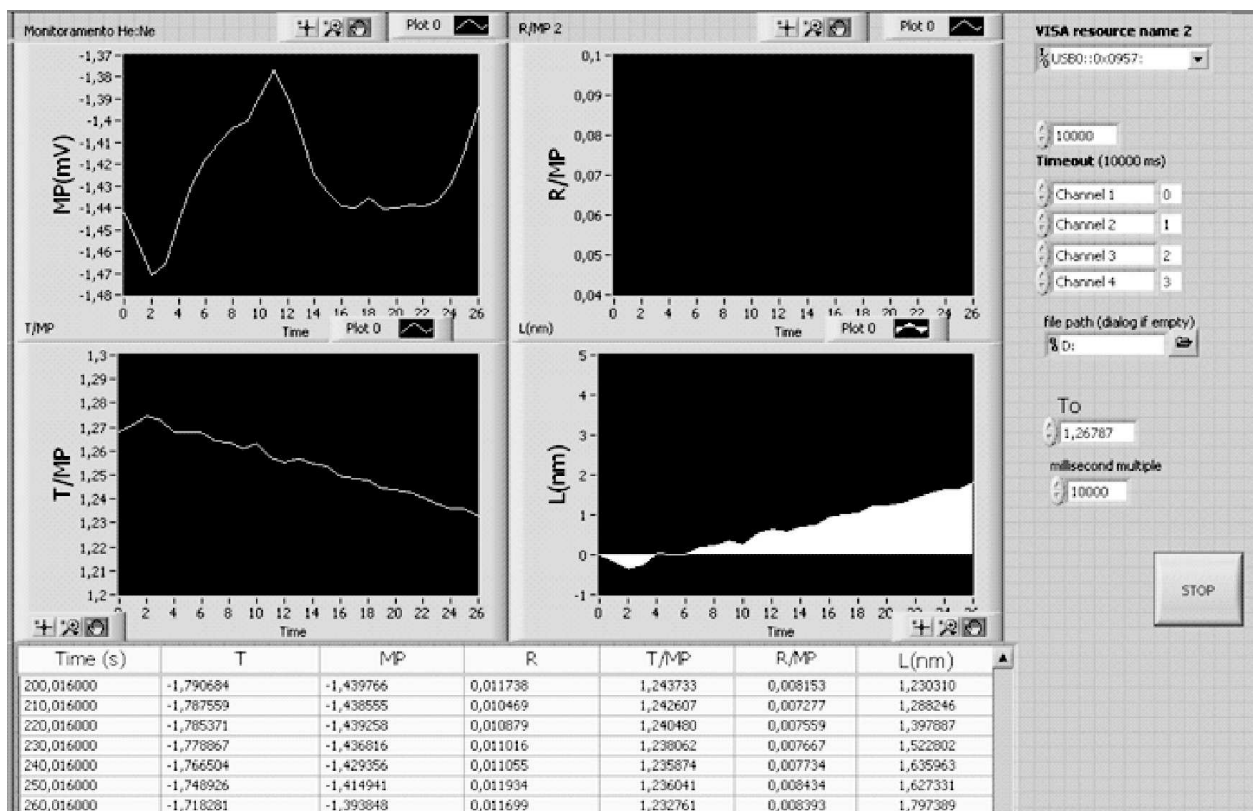


Figura 4.20 – Interface do sistema de aquisição, desenvolvido usando *LabView*. Esse sistema permite monitor em tempo real o crescimento do filme metálico, controlando o tempo no qual cada laser incide na célula, para sondar e induzir o processo de adsorção.

para a normalização dos dois primeiros canais, o de transmissão e o de reflexão. Usamos o quarto canal para monitorar a frequência do laser de bombeio.

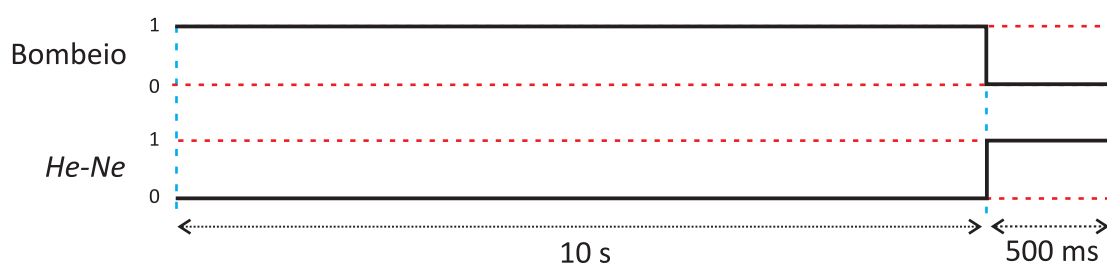


Figura 4.21 – Sequência temporal de atuação dos lasers de bombeio e de sonda (*He-Ne*).

A placa de aquisição é usada para controlar três obturadores. Dessa forma, controlamos as janelas de tempo em que cada laser incide na célula. Na Figura 4.21, apresentamos um diagrama mostrando como o sistema atua para o caso de dois lasers. Durante 10 segundos, o laser de *bombeio* forma o filme e, em seguida, uma janela de 500 ms é usada para sondar o

filme formado. O programa de aquisição realiza a média dos sinais adquiridos, fazendo a normalização em potência e calculando a espessura do filme. Todos os sinais são mostrados em tempo real nos gráficos e na tabela na Figura 4.20.

Resultados e discussões

Nesse capítulo, apresentaremos os resultados obtidos no estudo do processo de adsorção atômica induzida por laser. Dividiremos o capítulo em 4 seções. Na seção 5.1, de medidas preliminares, são discutidas todas as medidas realizadas com o objetivo de estabelecer um regime que torne mais simples a análise dos dados e a modelagem do sistema. Nessa seção, estabelecemos o intervalo de intensidade e de dessintonização do laser de bombeio no qual medimos o processo de adsorção em um regime de não saturação do vapor atômico, assim como estabelecemos a espessura máxima do filme que devemos sondar, evitando processos secundários, que não estão ligados ao mecanismo fundamental de formação do filme como, por exemplo, processos de difusão, dessorção térmica e a absorção do laser de bombeio pelo próprio filme formado. Desta forma, nós nos restringimos a filmes de até 3 nm de espessura.

Na seção 5.2, são apresentados os resultados de uma série de medidas sistemáticas para determinar a dependência da taxa de crescimento do filme em função da densidade do vapor atômico, intensidade e frequência do laser de bombeio. Com esses dados, podemos determinar a dependência do processo de adsorção com o número de átomos e com o número de fótons que participa do processo.

Na seção 5.3, apresentamos as medidas nas quais exploramos o espectro de retro-fluorescência emitido pelos átomos próximos a superfície. Como veremos, o processo de colisão de átomos no estado excitado dá origem à população de um grande número de níveis excitados dos átomos de césio do vapor. A análise do espectro de fluorescência dá informações de quais níveis são populados e, medindo-se a dependência da amplitude de cada pico em função da intensidade do laser ressonante com a linha D_2 do césio, obtemos como a população de um

dado nível varia em função da intensidade do laser de bombeio. Esse resultado complementa a compreensão do processo de adsorção induzida por laser.

Na seção 5.4, são apresentados os resultados das medidas com dois campos de bombeio. Essas medidas permitem distinguir se o mecanismo do processo de adsorção induzida é intermediado por colisões de átomos no estado excitado, ou se o processo é a absorção direta de fótons por um único átomo. Processos que envolvem colisões entre átomos excitados causam a perda de coerência no sistema atômico, sendo portanto independentes em relação à fase dos dois campos. A relação de fase é importante no processo de absorção de múltiplos fótons por um único átomo.

5.1 Medidas preliminares

Uma vez observado o processo de adsorção induzida por laser, caracterizado pela formação de um filme metálico, foi preciso estabelecer condições e métodos experimentais que permitissem extrair informações sistemáticas da formação desse filme, dando subsídio para a construção de um modelo coerente para esses processos de interação átomo-superfície mediado por laser. Discutiremos aqui algumas medidas iniciais que realizamos com objetivo definir as melhores condições para sondar de forma sistemática o processo de adsorção induzida. Os pontos importantes que estabelecemos com essas medidas foram:

1. Conseguimos medir o processo de adsorção induzida em regime não saturado e verificamos que o processo é reversível. Ou seja, podemos formar o filme e depois retirá-lo, simplesmente aumentando a temperatura da superfície e diminuindo a densidade do vapor atômico. Também verificamos a reprodutividade da medida da taxa de adsorção induzida, que é um indicativo que a superfície não se degradou com o processo de formação do filme;
2. As medidas mostram que a formação do filme não é uniforme, ocorrendo inicialmente a formação de clusters;
3. Estabelecemos que devemos sondar o crescimento do filme até o valor médio $3,0\text{ nm}$, evitando-se efeitos secundários, como a absorção do laser no filme metálico, ou o crescimento do filme na superfície já metalizada.

No item 1, temos dois resultados importantes: o primeiro é o fato de conseguirmos realizar medidas em um regime não saturado, o que simplifica a análise dos resultados ¹. Assim fizemos algumas estimativas estabelecendo o intervalo de intensidade e dessintonização do laser de bombeio em que poderíamos realizar os experimentos em um regime linear.

Para estimar a intensidade de saturação, separamos a contribuição do alargamento homogêneo do alargamento inhomogêneo do sistema atômico. A intensidade de saturação depende apenas do alargamento homogêneo do sistema, enquanto o alargamento inhomogêneo não modifica a intensidade de saturação (Demtröder 2002). Para um sistema de dois níveis a intensidade de saturação é dada por ,

$$I_s(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2\sigma(\omega)} A_{21} \quad (5.1)$$

onde A_{21} é a taxa de decaimento espontâneo, $\hbar\omega$ é a energia da transição atômica e $\sigma(\omega)$ é a secção de choque de absorção com um perfil lorentziano. Considerando a estrutura hiperfina do césio, esquematizada na Figura 5.1, tomamos a seção de choque como a soma de três curvas lorentzianas, centradas em cada sub-nível hiperfino. Assim, temos

$$\sigma(\omega) = \left(\frac{\pi c}{\omega_0}\right)^2 A_{21} (L_4^3 + L_4^4 + L_4^5) \quad (5.2)$$

onde o termo $L_F^{F'}$ é o perfil de Lorentz de absorção de cada transição hiperfina ($F = 4 \rightarrow F' = 3, 4$ e 5), dado por:

$$L_F^{F'} = \left(\frac{g_{F'}}{g_F}\right) \left[\frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(\delta - \Delta_F^{F'}) + \Gamma^2/4} \right], \quad (5.3)$$

onde g_F é a degenerescência de cada nível hiperfino; δ é a dessintonização do laser e $\Delta_F^{F'}$ é a diferença de frequência entre os níveis da estrutura hiperfina, tomados em relação à transição $\omega_{45} = (F = 4 \rightarrow F' = 5)$; Γ é a largura homogênea, que escrevemos como a soma da largura natural Γ_N mais o alargamento por colisão $\Gamma_c = k n$ que depende linearmente com a densidade de átomos no estado fundamental n . Desta forma,

$$\Gamma = \Gamma_N + kn. \quad (5.4)$$

Para a linha D_2 do césio, temos $k = (6,7 \pm 1,1) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Jabbour *et al.* 1995).

¹Medidas realizadas em um regime de saturação do vapor atômico apresentam complicações que podem mascarar as informações procuradas, o principal problema sendo a variação não linear da densidade de átomos no estado excitado com a intensidade do laser de bombeio.

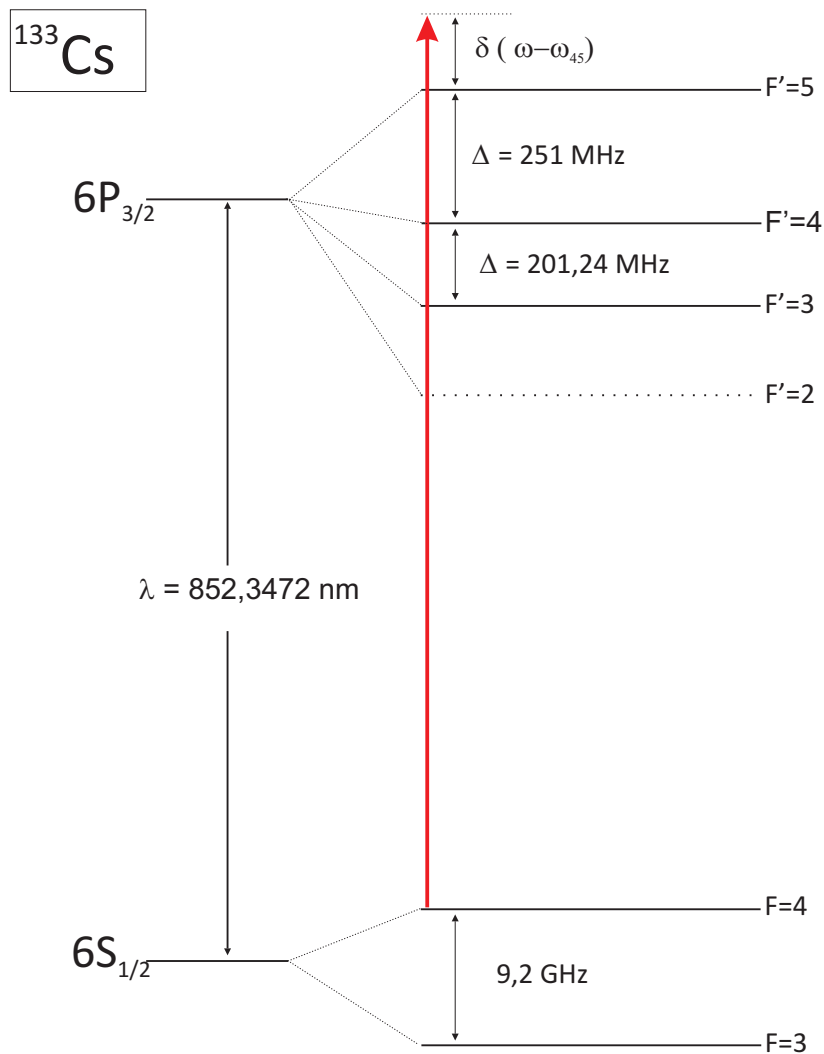


Figura 5.1 – Diagrama de níveis de energia da linha D_2 césio, mostrando a estrutura hiperfina. A seta em vermelho marca a posição em frequência do laser, $\delta(\omega - \omega_{45})$ em relação a transição ($F = 4 \rightarrow F' = 5$) e Δ , dá a diferença de frequência entre os níveis hiperfinos.

O segundo resultado é a reversibilidade do processo de adsorção induzida. A reversibilidade é uma das características dos processos de adsorção do tipo física (fisorção). Ou seja, que ocorre no poço de potencial de superfície de longo alcance devido a uma interação do tipo dipolar entre átomo e superfície. Esse resultado é muito importante, pois permite formar e retirar o filme apenas reduzindo-se a densidade do vapor atômico e aumentando-se a temperatura da superfície. Na Figura 5.2, apresentamos um dos resultados de adsorção induzida, onde formamos um filme na janela de safira a 215°C e depois, reduzindo a densidade de $12 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ para $4,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ e aumentando a temperatura da superfície para aproximadamente 300°C , observamos o processo de dessorção.

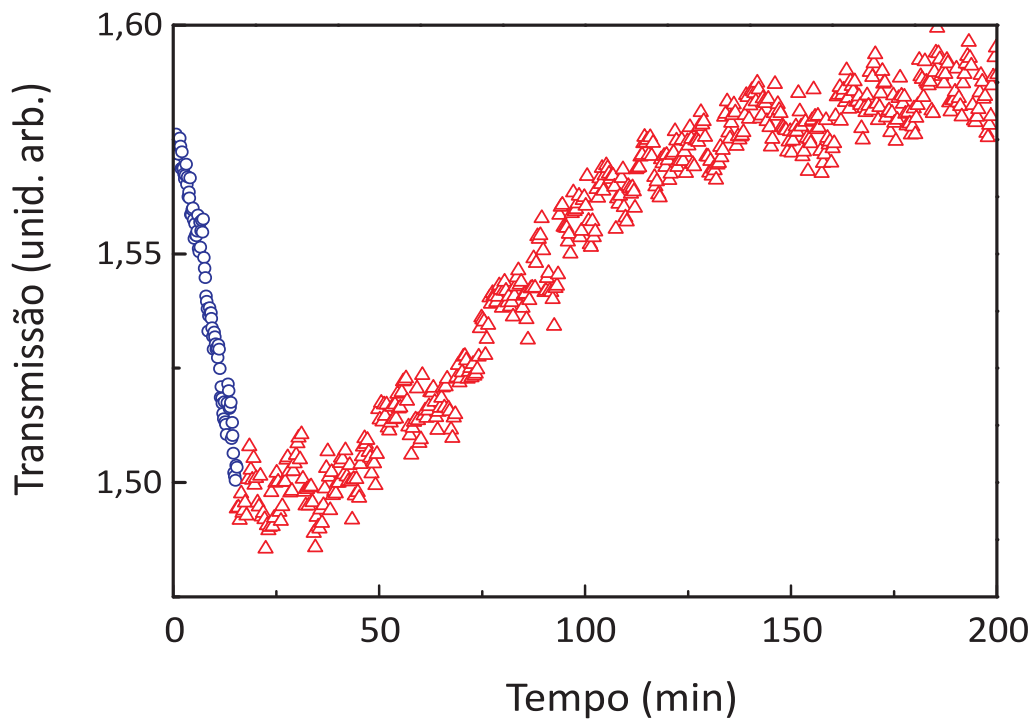


Figura 5.2 – Processo de adsorção induzida (círculos azuis), seguido pelo processo de dessorção (triângulos vermelhos), medido através da transmissão do laser sonda $He-Ne$. O laser de bombeio é desligado em $t = 10$ min.

As observações sobre a inomogeneidade do filme (item 2) são obtidas da análise dos sinais de transmissão e de reflexão do laser sonda não-ressonante, durante a formação do filme metálico. Na Figura 5.3, mostramos como a transmissão e a reflexão do laser sonda variam durante a formação do filme. Para um filme uniforme, espera-se que enquanto o processo de adsorção evoluísse, a reflexão aumentasse, pois estaríamos formando um filme metálico o que aumentaria a reflexão, como um espelho parcial.

Observamos porém que, inicialmente, tanto a transmissão como a reflexão diminuem. Interpretamos a queda da reflexão como sendo devida ao espalhamento da luz em clusters do alcalino depositado na superfície, sugerindo que o processo inicia-se pela formação de clusters. Esses resultados corroboram outros estudos de formação de filmes em superfícies, ainda que por mecanismos diferentes (Bonch-Bruevich *et al.* 1997b) desse presente estudo. Monitorando a reflexão e transmissão poderíamos obter informações de como o número e o tamanho dos clusters variam com o tempo de exposição ao laser de indução da adsorção (Bonch-Bruevich *et al.* 2005). Na Figura 5.3, vemos inicialmente a redução da reflexão do laser sonda (formação de clusters) e podemos observar que após alguns minutos a reflexão

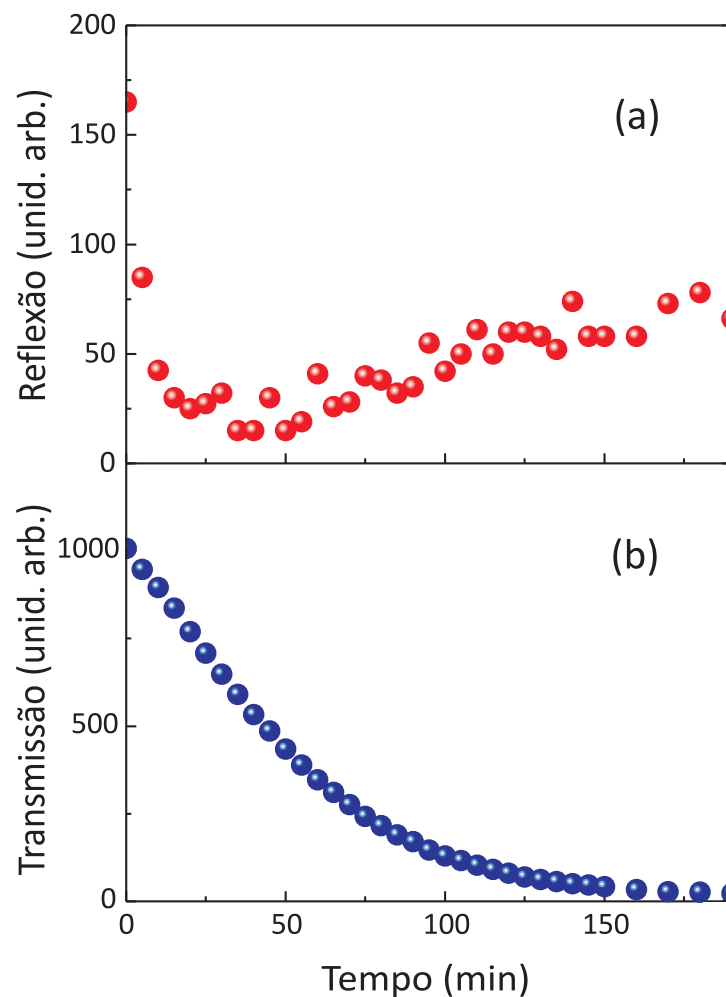


Figura 5.3 – (a) Reflexão e (b) e transmissão do laser sonda. Observamos que inicialmente que o sinal de reflexão diminui até atingir um mínimo e então começa a aumentar.

começa a aumentar, fase em que inicia-se a uniformização do filme. Importantes estudos desse processo de difusão podem ser feitos com essa técnica simples de análise dos sinais transmitidos e refletidos de um laser não ressonante. Esse trabalho deverá ser continuado a médio prazo no laboratório.

No item 3, listado acima, estabelecemos a espessura máxima $L < 3,0 \text{ nm}$ que devemos sondar o crescimento do filme, correspondendo ao estágio inicial do processo de adsorção induzida, com poucos átomos adsorvidos. Discutiremos inicialmente o regime de filmes espessos e em seguida discutiremos os critérios usados para estabelecer o limite $L < 3 \text{ nm}$. Os filmes acima desse limite chamamos de filmes espessos, estágio em que a própria formação do filme começa a interferir no processo de adsorção induzida e outros efeitos tornam-se importantes.

Regime de filme espesso

Analisar o processo de adsorção induzida em um regime de filme espesso apresenta uma série de complicações. Nesse regime, a própria formação do filme interfere no processo de adsorção induzida, devido a absorção do laser de bombeio pelo próprio filme metálico. Desta forma, a potência do laser de bombeio varia durante a formação do filme metálico e não podemos, sem modificações importantes na experiência, fazer medidas mantendo-se a potência constante. Esse efeito pode causar interpretações erradas das medidas da taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio.

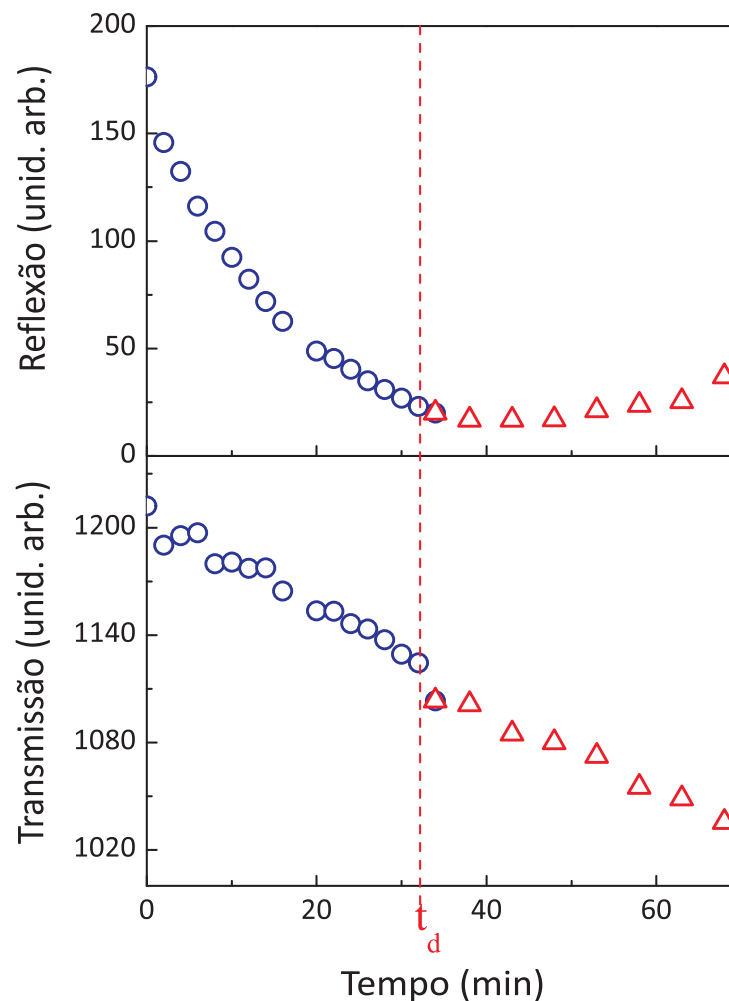


Figura 5.4 – Transmissão e reflexão do laser sonda durante (círculos azuis) e após (triângulos vermelhos) o processo de adsorção induzida. Inicialmente, o laser de bombeio incide na célula de prova, formando o filme metálico e, no instante t_d , aproximadamente 32 minutos, o laser de bombeio é bloqueado. Nesse instante observamos que a transmissão do laser sonda continua diminuindo e a reflexão começa a aumentar.

Nesse regime de espessura do filme, também observamos um processo que denominamos

de adsorção “dark”. Verificamos que, com filmes espessos, mesmo após bloquearmos o laser de bombeio, e portanto interrompendo o processo de adsorção induzida, a transmissão do laser sonda continua diminuindo, e a reflexão começa a aumentar, como mostrado na Figura 5.4. A reta vertical vermelha marca o início do processo de adsorção “dark”.

Nós atribuímos esse fenômeno ao processo de difusão dos átomos adsorvidos. Nesse regime, a interação entre os átomos adsorvidos torna-se relevante, aumentando a difusão. O aumento da difusão resulta na uniformização do filme metálico. O que explica, na Figura 5.4, o aumento do sinal de reflexão e a diminuição da transmissão a partir de $t_d = 32$ minutos, quando o bombeio é desligado.

As discussões acima mostram que analisar o processo de adsorção induzida, nesse regime de filme, torna-se complexo e, de certa forma, pouco informativo. Assim, estabelecemos um regime no qual podemos desprezar grande parte desses efeitos secundários, que não estão ligados aos mecanismos básicos do processo de adsorção induzida que procuramos identificar nesse trabalho.

Filmes com espessuras menores que 3 nm

Para identificar o mecanismos básicos do processo de adsorção induzida precisamos estabelecer até que espessura máxima devemos sondar a formação do filme desprezando efeitos que não são importantes para compreensão do mecanismo básico, como difusão dos átomos adsorvidos e a absorção do laser de bombeio pelo filme formado. Estabelecemos um espessura máxima de 3 nm com base em alguns observações experimentais preliminares e levando em consideração a absorção do laser de bombeio pelo filme.

Dentro desse limite de espessura, a absorção do laser de bombeio pelo filme é desprezível para nossas medidas experimentais, correspondendo a uma variação de $\approx 5\%$ na potência do laser de bombeio, considerando um filme de 2 nm de espessura².

Também realizamos algumas medidas dentro desse limite, formando filmes de aproximadamente 3 nm. Dentro desse limite, observamos experimentalmente sempre uma taxa linear do crescimento do filme em função do tempo, portanto uma taxa constante de crescimento.

²A absorção do laser de bombeio foi calculada usando-se o coeficiente de extinção de um filme césio $b = 1,9$ para o comprimento de onda $\lambda = 852$ nm (Palik & Ghosh 1998).

Verificamos que o efeito de difusão não é observado nesse regime. Na Figura 5.5, formamos um filme de aproximadamente $2,7 \text{ nm}$, e da mesma forma que foi feito nos filmes espessos, analisamos o que ocorre após o processo de adsorção induzida bloqueando o laser de bombeio. Observamos que, diferentemente do outro regime, o filme mantém-se inalterado, não observando o processo de difusão, e que a taxa de dessorção é muito menor que a taxa de crescimento do filme, nas condições de densidade e temperatura da superfície nas quais realizamos as medidas experimentais (densidades maiores que 10^{14} cm^{-3} e temperatura das janelas maiores que 160 °C).

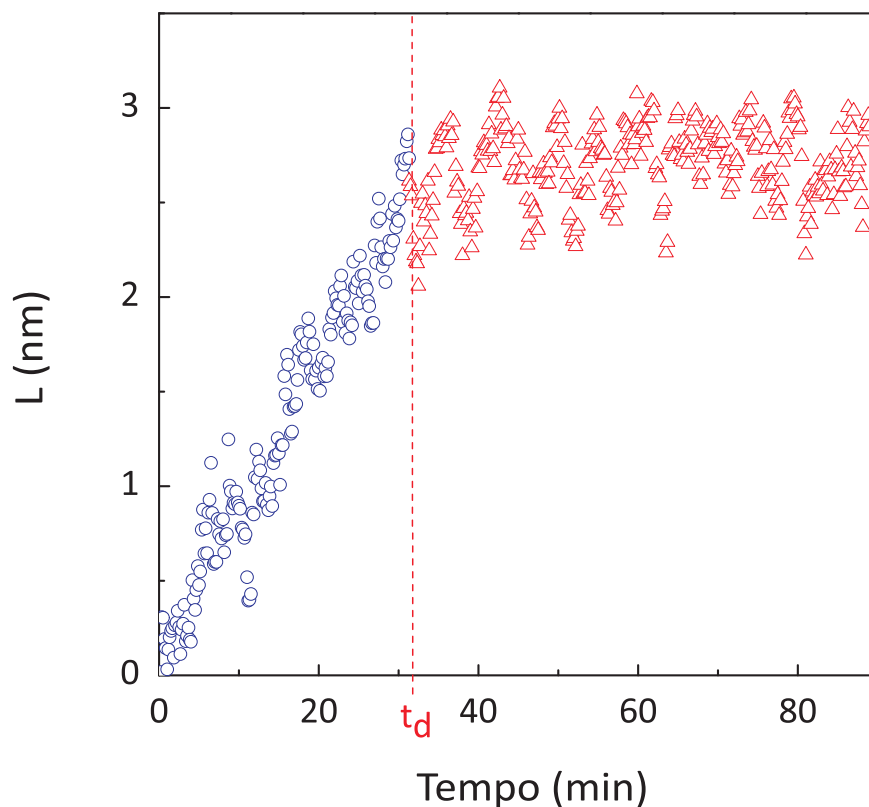


Figura 5.5 – Processo de dessorção no regime de baixa cobertura. Inicialmente crescemos o filme incidindo o laser (círculos azuis), e depois do tempo t_d o laser é desligando, observando-se que o filme permanece inalterado (triângulos vermelhos).

Com essas medidas, estabelecemos as condições em que podemos realizar os experimentos, eliminando efeitos indesejados. Assim, as medidas de caracterização do mecanismo de adsorção induzida por laser são realizadas em um regime de filme fino, cujo o crescimento varia linearmente com o tempo, ou seja, a uma taxa constante de crescimento, e efeitos secundários são desprezíveis.

5.2 Dependência da taxa de crescimento do filme em função de parâmetros do laser e do vapor atômico

Nessa seção, apresentaremos os resultados das medidas sistemáticas, onde procuramos identificar como a taxa de crescimento do filme depende de parâmetros como: a intensidade e dessintonização do laser de bombeio, densidade do vapor atômico, temperatura da superfície e o tipo de superfície usada (safira ou quartzo), com o objetivo de identificar o mecanismo, a nível atômico, do processo de adsorção induzida por laser. As medidas foram realizadas usando-se o aparato experimental descrito na seção 4.11 do capítulo 4. Apresentamos aqui apenas os resultados obtidos usando-se o laser de He-Ne para sondar o processo de adsorção.

As medidas de transmissão são realizadas dentro das condições estabelecidas na seção anterior, 5.1. Espessura máxima do filme de 3 nm, taxa constante de crescimento e no regime de saturação e não saturação do vapor atômico pelo laser. Iniciaremos discutindo as medidas da dependência da taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio.

5.2.1 Dependência da taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio

Com a determinação da dependência da taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio obtemos a dependência do processo de adsorção induzida com relação ao número de fótons que participam do processo. As medidas são realizadas fixando-se: frequência do laser de bombeio, densidade do vapor atômico e temperatura da superfície em cada séries de medidas. Realizamos medidas para diferentes dessintonização do laser de bombeio mantendo-se sempre a mesma densidade do vapor atômico e temperatura da superfície. Foram feitas medidas em uma janela de safira, assim como com uma superfície de quartzo.

Na Figura 5.6, apresentamos quatro resultados obtidos para diferentes dessintonizações do laser de bombeio, medidos em relação ao máximo de uma absorção linear da linha D_2 ($F_4 \rightarrow F' = 3, 4$ e 5) do césio à temperatura ambiente. Medimos a dependência da taxa de crescimento no regime não saturado de intensidade nas dessintonizações:

$\delta(\omega - \omega_0) = -750 \text{ MHz}$ em ambas as superfícies, safira e quartzo e 750 MHz apenas na safira. No regime saturado, medimos em $\delta(\omega - \omega_0) = 0$ (máximo da absorção linear) na superfície de safira. Os parâmetros densidade do vapor e temperatura da superfície são os mesmos para todas as curvas, $T_S = 215^\circ\text{C}$ e $n = 12,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

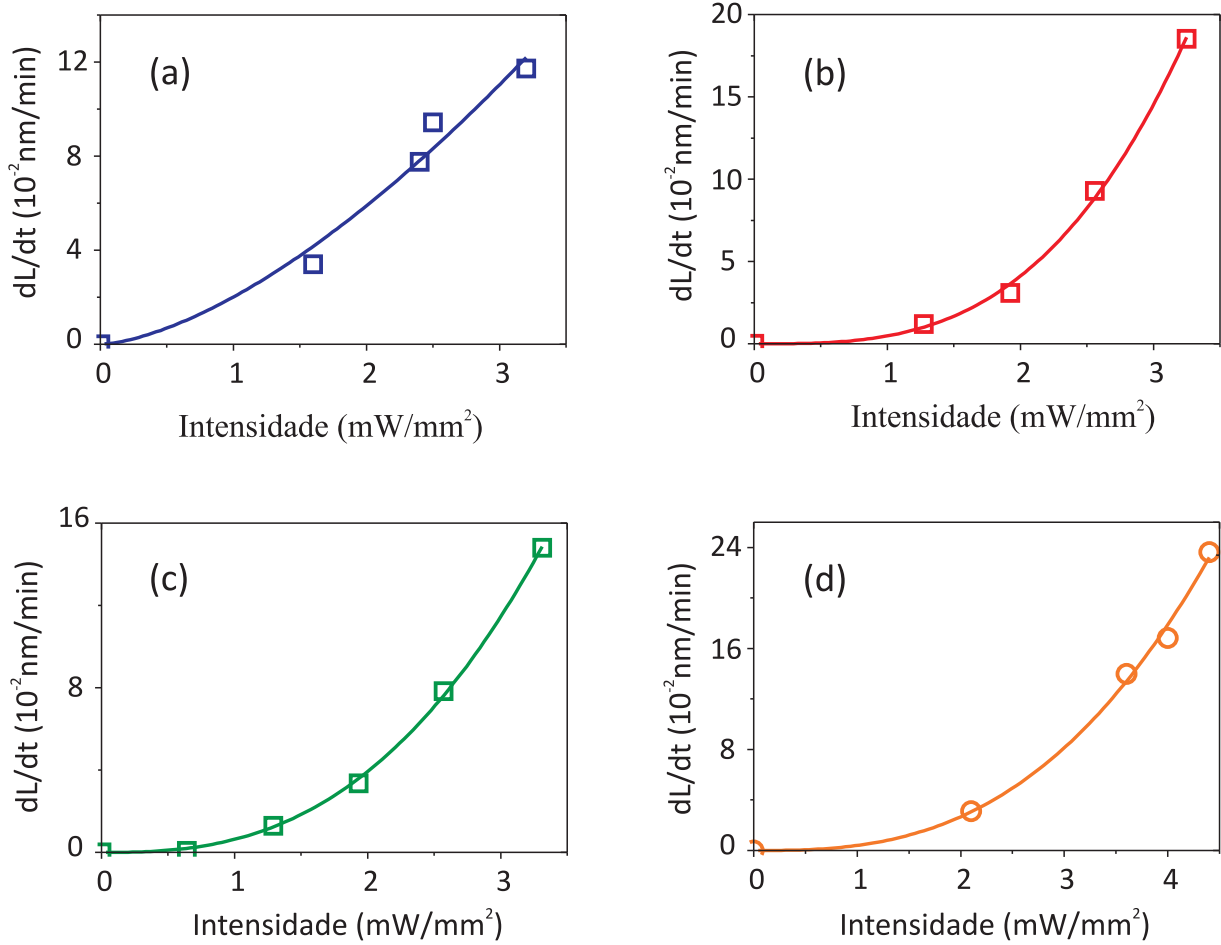


Figura 5.6 – Dependência da taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio. Foram realizadas medidas na superfície de safira (quadrados) e quartzo (círculo). (a) para $\delta(\omega - \omega_0) = 0$, (b) 750 MHz , (c) e (d) para -750 MHz em relação a uma absorção linear linha D_2 do cério a temperatura ambiente. Todas essas medidas foram realizadas com a mesma temperatura da superfície $T_S = 215^\circ\text{C}$ e densidade do vapor atômico $n = 12,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Os gráficos apresentados na Figura 5.6 foram obtidos através da medida da variação da transmissão do laser de *He-Ne* em função do tempo no qual incidimos o laser de bombeio na interface dielétrico-vapor. Na Figura 5.7, apresentamos a medida da variação da transmissão em função do tempo de incidência do laser de bombeio. Apresentamos quatro medidas do crescimento do filme para diferentes potências do laser de bombeio para uma dessintonização de 750 MHz . Essas medidas foram realizadas na janela de safira. Para cada uma das curvas

são traçadas curvas de ajuste, dadas por uma equação linear. Do ajuste, obtemos a taxa de crescimento do filme para cada potência do laser de bombeio e, desta forma, obtemos os pontos dos gráficos na Figura 5.6. Portanto, cada ponto desses gráficos corresponde, tipicamente, a um dia de trabalho no laboratório.

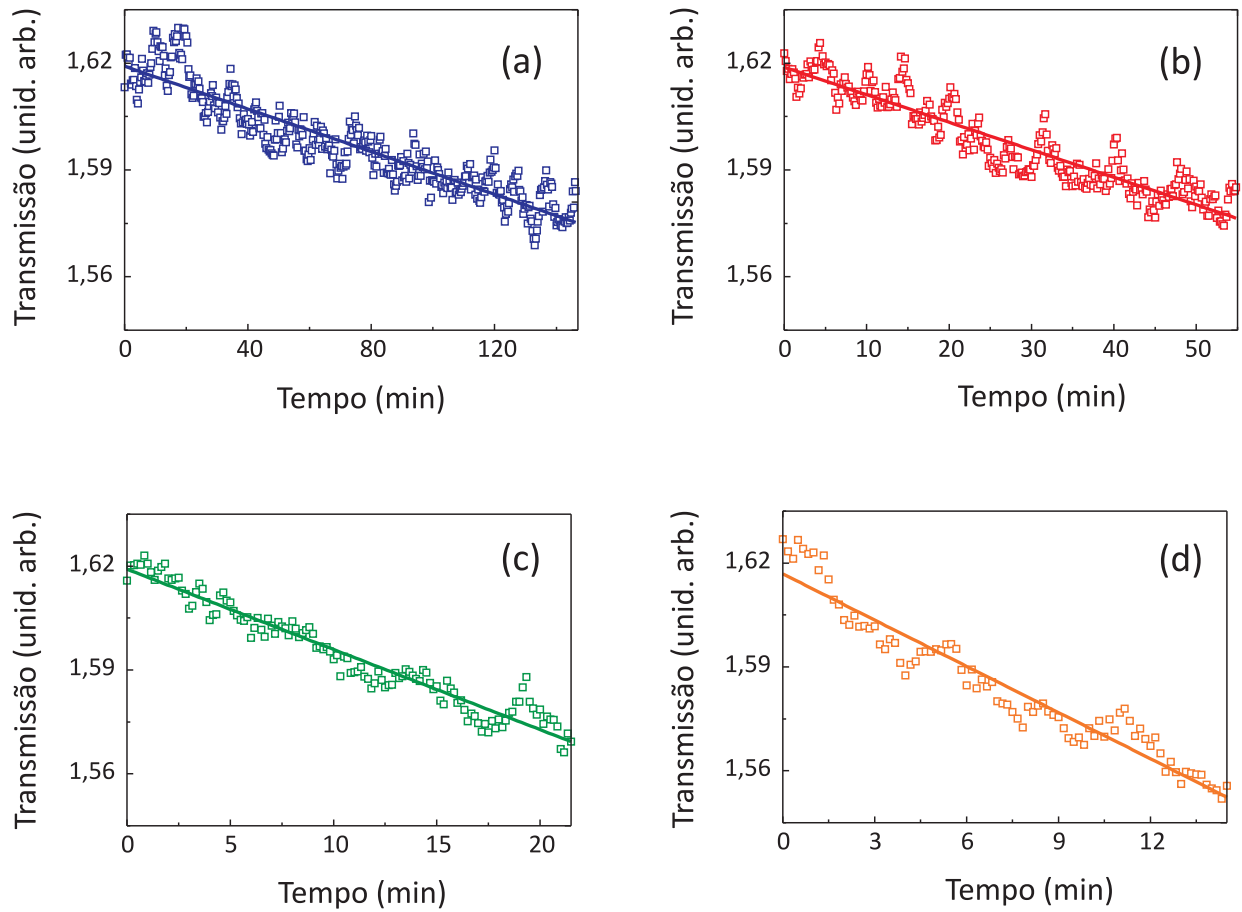


Figura 5.7 – Medidas da variação da transmissão do *He-Ne* em função do tempo de incidência do laser de bombeio. Nos gráficos, observamos a redução da transmissão causada pela formação do filme induzida por luz. As medidas foram realizadas para diferentes potências do laser de bombeio, na superfície de safira. A curva (a) para potência de 4,0 mW, (b) 6,0 mW, (c) 8,0 mW e (d) 10,0 mW.

Para analisar os resultados apresentados na Figura 5.6, ajustamos as curvas por uma lei de potência do tipo,

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_{n,\delta,T_s} = aI^b \quad (5.5)$$

onde L é a espessura do filme e I é a intensidade do laser de bombeio e a notação dos subíndices fora dos parênteses indica que essas grandezas (densidade n , dessintonização do laser δ e a temperatura da superfície T_s) são mantidos constantes.

Para as curvas no regime não saturado, dessintonização de -750 MHz e 750 MHz , obtivemos o expoente $b \approx 3$, ou seja, a taxa de adsorção induzida varia com o cubo da intensidade, que interpretamos como sendo devido a um processo que depende de três fótons. Já no regime saturado $\delta(\omega - \omega_0) = 0$, obtemos uma dependência com o quadrado da intensidade, $b \approx 2$. Podemos adiantar que a mudança da dependência do cubo da intensidade para o quadrado é causada por um efeito de saturação do vapor atômico. Para explicar esse resultado e mostrar que ele é coerente com o modelo de absorção de três fótons, vamos lembrar que o laser é ressonante com o primeiro nível excitado do Cs (linha D_2). Para o caso em que o laser está sintonizado no centro da Doppler e em regime de saturação, a absorção do primeiro fóton satura, porém não satura a absorção dos outros dois fótons.

No regime saturado, a população no estado excitado é no máximo a metade da população do estado fundamental. Nesse regime de saturação, variando-se a potência do laser, não se altera a população do primeiro estado excitado, que permanece praticamente constante em fortes intensidades. Assim, o processo de três fótons tem dependência quadrática, pois não observamos o efeito do primeiro fóton, que é modificar a população do estado excitado.

Para apresentar os dados de uma forma mais condensada, traçamos os resultados da Figura 5.6 em um único gráfico em uma escala log-log, Figura 5.8. Como estamos interessados apenas na lei de potência é feita uma normalização dividindo-se os dados de cada gráfico da Figura 5.6, pelo respectivo parâmetro a obtido dos ajustes. Com os gráficos em escala log-log, obtém-se diretamente o coeficiente angular b .

Na Figura 5.8, apresentamos os resultados, as retas tracejada e pontilhada corresponde respectivamente há uma lei de potência cúbica e quadrática. Vemos portanto que, no regime não saturado o processo de adsorção varia com o cubo da intensidade, característico de um processo de absorção de três fóton. No regime saturado, o processo passa a depender do quadrado da intensidade, que evidencia o fato do processo de absorção de fótons acoplar fortemente com níveis ressoantes intermediários.

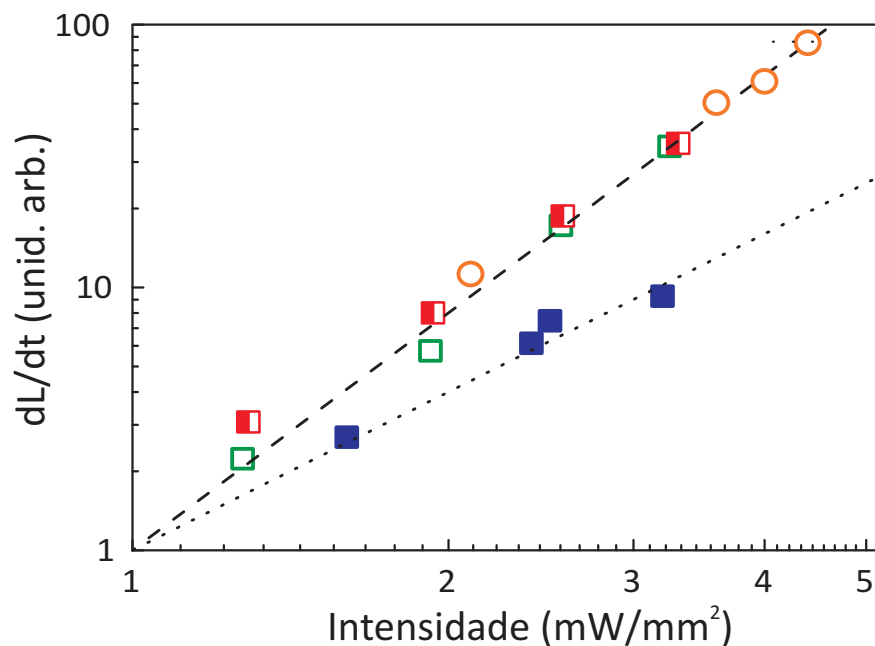


Figura 5.8 – Dependência da taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio em uma escala log-log. Foram realizadas medidas na superfície de safira (quadrados) e quartzo (círculos), com dessintonia de -750 MHz quadrado não preenchido e círculo, 750 MHz quadrado semi-preenchido e ressonante quadrado preenchido. A linha tracejada corresponde a uma dependência cúbica com a intensidade e a pontilhada com o quadrado da intensidade.

5.2.2 Dependência da taxa de crescimento do filme em função da densidade do vapor atômico

Da mesma forma que determinamos o número de fótons que participam no processo de adsorção induzida, estamos interessados em determinar o número de átomos envolvidos no processo. Para isso, medimos a taxa de crescimento do filme em função da densidade do vapor atômico. A dependência da taxa de crescimento com a densidade do vapor atômico pode ser interpretada considerando-se o número de átomos envolvidos no processo de adsorção.

As medidas são realizadas fixando: intensidade e dessintonização do laser de bombeio e a temperatura da janela em cada série de medidas em função da densidade. Todas as medidas foram realizadas no regime não saturado do vapor atômico para dessintonizações maiores ou iguais à -750 MHz . Fizemos medidas em ambas as superfícies dielétricas, safira e quartzo.

Na Figura 5.9, apresentamos duas série de medidas da taxa de crescimento do filme em função da densidade do vapor em duas condições. Para o laser de bombeio sintonizado

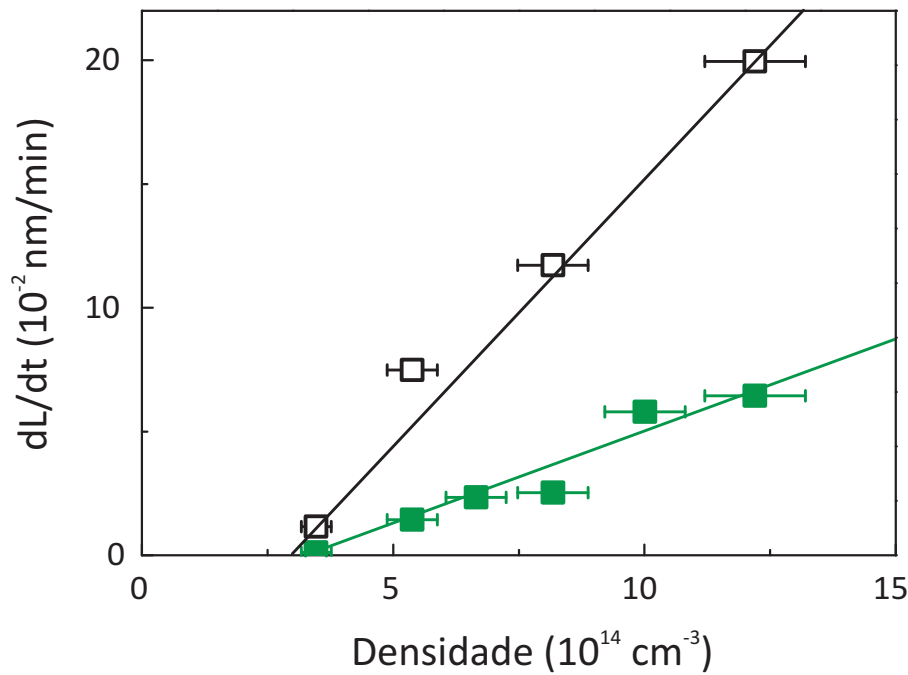


Figura 5.9 – Taxa de formação do filme em função da densidade do vapor atômico na superfície de safira para a dessintonização -750 MHz (quadrado não preenchido) e $-1,2 \text{ GHz}$ (quadrado preenchido). Ambas as curvas obtidas para $T_S = 215^\circ \text{C}$ e $I = 3,2 \text{ mW/mm}^2$.

em $-1,2 \text{ GHz}$ e -750 MHz em relação ao máximo de uma absorção linear da linha D_2 do césio a temperatura ambiente. Os parâmetros intensidade e temperatura da superfície são os mesmos para ambas as curvas, $T_S = 215^\circ \text{C}$ e $I = 3,2 \text{ mW/mm}^2$. Essas medidas foram feitas na superfície de safira. As duas curvas da Figura 5.9 são obtidas através da medida da variação da transmissão do laser de He-Ne em função do tempo. Analisando-se os resultados obtidos na Figura 5.9, observamos uma dependência linear com a densidade do vapor atômico, o que sugere um mecanismo de um único átomo. Porém, as curvas apresentam um limiar na densidade. O crescimento do filme ocorre apenas para densidades maiores que $\approx 3,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, nas condições em que essas medidas foram realizadas, mesma temperatura da superfície e intensidade do laser, mudando-se de uma curva para outra apenas a dessintonização do laser.

Para compreender melhor o limiar apresentados nas curvas Figura 5.9, realizamos outras medidas, para determinar a dependência do limiar com a intensidade e dessintonização do laser de bombeio, temperatura da superfície e com o tipo de superfície. Realizamos um conjunto de medidas na superfície de quartzo usando diferentes potências e dessintonizações do laser de bombeio, assim como fizemos medidas para diferentes temperaturas da superfície.

Na Figura 5.10, apresentamos os resultados obtidos. Todas essas medidas foram realizadas na superfície de quartzo. Foram realizadas medidas para duas temperaturas diferentes da janela, 190°C e 215°C , duas intensidades $2,5$ e $4,2\text{ mW/mm}^2$, e duas dessintonizações do laser de bombeio, -750 MHz e $-1,5\text{ GHz}$.

Analisando as curvas da Figura 5.10 observamos que a mudança do limiar ocorre apenas quando mudamos a temperatura da superfície. Nesse caso, passando-se de 215°C para 190°C , observamos que o limiar na densidade varia de $5,0 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ para $3,0 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$. A mudança dos outros parâmetros, intensidade e dessintonização, afetam apenas a eficiência na taxa de crescimento.

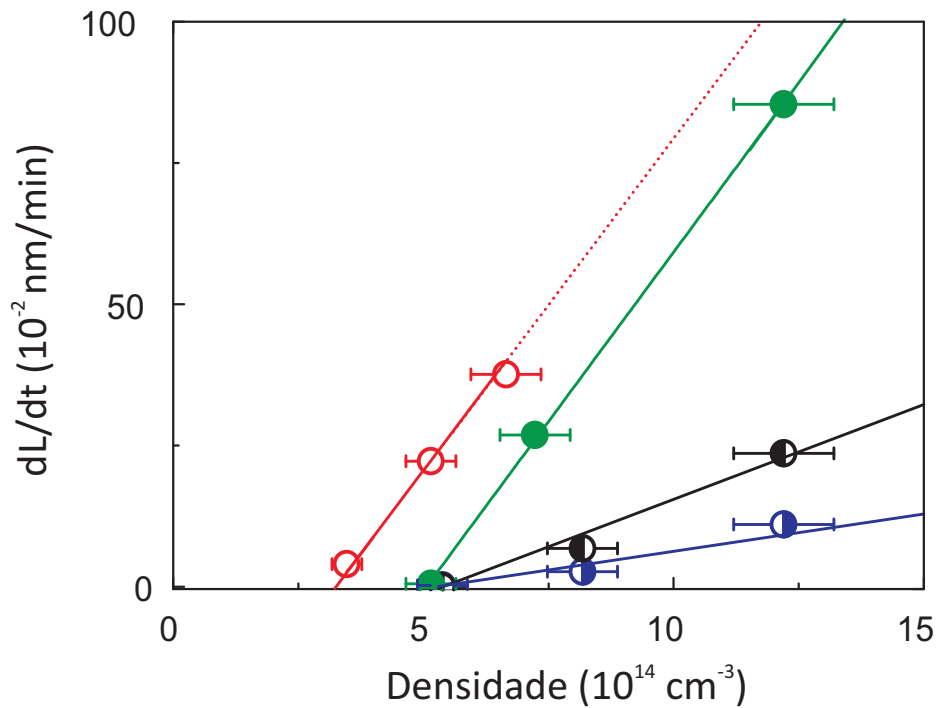


Figura 5.10 – Taxa de formação do filme em função da densidade do vapor atômico em uma superfície de quartzo: $\delta = -1,5\text{ GHz}$, $T_S = 190^\circ\text{C}$ e $I = 4,4\text{ mW/mm}^2$ (círculos não preenchidos vermelho), $\delta = -1,5\text{ GHz}$, $T_S = 215^\circ\text{C}$ e $I = 4,4\text{ mW/mm}^2$ (círculos preenchidos verdes). $\delta = -750\text{ MHz}$, $T_S = 215^\circ\text{C}$ e $I = 4,4\text{ mW/mm}^2$ (círculos semi-preenchidos a esquerda). $\delta = -750\text{ MHz}$, $T_S = 215^\circ\text{C}$ e $I = 2,5\text{ mW/mm}^2$ (círculos semi-preenchidos a direita).

Outra análise que pode ser feita é comparar o limiar obtido na superfície de quartzo com o limiar observado com a safira. Fazendo uma comparação das curvas da Figura 5.10 com as curvas da Figura 5.9, vemos que as duas curvas apresentam um limiar diferente. Na safira um limiar menor de aproximadamente $3,0 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ e no quartzo um pouco maior de

$$5,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}.$$

Resumindo o que foi apresentado acima, chegamos aos seguintes resultados: a taxa de crescimento do filme varia linearmente com a densidade, indicativo de um processo com um único átomo, porém apresenta um limiar que depende apenas da temperatura e do tipo de superfície (com diferente limiar para o quartzo e a safira). Observamos também que a eficiência do processo depende apenas da intensidade e dessintonização do laser de bombeio, assim como da densidade do vapor atômico.

5.2.3 Dependência da taxa de crescimento do filme em função da dessintonização do laser de bombeio

Nas duas subseções anteriores, medimos a dependência do processo de adsorção induzida em função da intensidade do laser de bombeio e da densidade do vapor atômico, com o objetivo de determinar a dependência do processo com o número de fótons e de átomos que participam do processo de adsorção induzida por laser. Nessa subseção, apresentaremos os resultados das medidas da dependência da taxa de crescimento do filme em função da dessintonização do laser em torno da linha D_2 do césio. Essa medidas têm o objetivo de determinar a eficiência do processo de adsorção induzida em função a frequência do laser de bombeio.

As medidas são realizadas fixando-se a intensidade do laser de bombeio, a densidade do vapor atômico e a temperatura da superfície, enquanto variamos a dessintonização do laser de bombeio, medida em relação ao máximo de uma absorção linear da linha D_2 do césio à temperatura ambiente. E da mesma forma que as medidas anteriores, a taxa de crescimento do filme é obtida através da medida da variação da transmissão do laser de $He-Ne$ em função do tempo durante o qual incidimos o laser de bombeio na interface dielétrico-vapor.

Na Figura 5.11, apresentamos dois resultados da medida da taxa de crescimento do filme em função da dessintonização do laser de bombeio (quadrados). Em ambas as medidas, os parâmetros intensidade do laser de bombeio, temperatura da superfície e o tipo de superfície são os mesmos (quartzo). A diferença entre as curvas é apenas a densidade do vapor atômico, $12,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e $3,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Observa-se que a taxa de crescimento do filme em função da dessintonização do laser de bombeio apresenta uma redução no centro da linha D_2 do

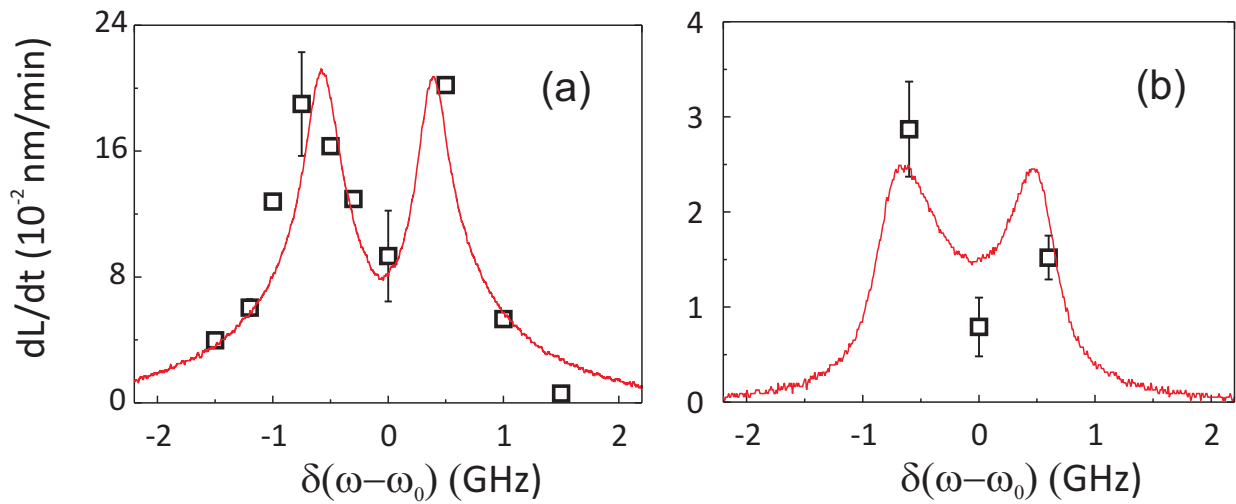


Figura 5.11 – Taxa de crescimento do filme em função da dessintonização do laser de bombeio, obtida para uma densidade do vapor atômico de (a) $12,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e (b) $3,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. As medidas foram realizadas na superfície de quartzo. A temperatura da superfície foi mantida em 215°C e a intensidade do laser de bombeio de $3,2 \text{ mW/mm}^2$. A taxa de crescimento do filme é comparada com a variação da intensidade da fluorescência emitida pelo vapor atômico quando varremos o laser (curvas em vermelho).

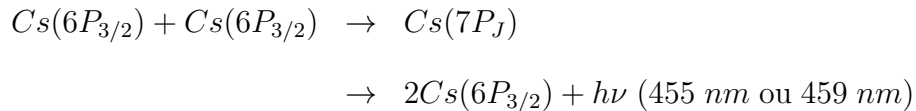
césio, sendo as curvas simétricas apresentando dois máximos para dessintonizações da ordem da largura Doppler do vapor atômico.

Note que um comportamento semelhante para a forma de linha é observado no espectro da fluorescência emitida pelo vapor atômico (curvas em vermelho) quando varremos o laser entorno da linha D_2 do césio (Gagné *et al.* 2002). Da mesma forma que as medidas da taxa de crescimento do filme em função da dessintonização do laser de bombeio, observamos a redução da fluorescência quando o laser de bombeio é sintonizado no centro da linha atômica³. Esse processo é bem conhecido na literatura (Van Kampen *et al.* 1997), sendo causado pela redução da população no estado excitado, quando o laser é sintonizado no centro da linha, devido a colisões dos átomos excitados com a superfície. A redução da eficiência no centro da linha decorre do fato de que o laser é fortemente absorvido em uma curta distância, produzindo uma grande população de átomos no estado excitado muito próximo da superfície, a uma distância menor que o livre caminho médio da colisão átomo-átomo no estado excitado, favorecendo portanto o processo de colisão com a superfície. Essa

³O aparato experimental usado para medir a fluorescência apresentamos na seção 4.3 e discussões mais detalhadas dos espectros de fluorescência serão feitas na próxima seção.

redução da população no estado excitado leva a redução na fluorescência.

Note também que a fluorescência observada no vapor atômico excitado por laser na linha D_2 do césio não corresponde apenas ao decaimento espontâneo do estado $6P_{3/2}$ para o estado fundamental $6S_{1/2}$. Processos de colisão entre átomos excitados torna possível a população de outros níveis mais excitados. Por exemplo, o processo



onde a colisão entre dois átomos excitados leva um átomo para o estado $7P_J$ (onde $J = 3/2$ ou $1/2$), e o outro átomo decai para o estado fundamental. A segunda etapa da reação mostra o decaimento do átomo do estado $7P$, seguida pela emissão de um fóton com o comprimento de onda de 455 nm ou 459 nm, dependendo do sub-nível do estado $7P$ ocupado (Gagné *et al.* 2002). Como discutiremos detalhadamente na próxima seção, quando monitoramos a fluorescência usamos um filtro de frequência e selecionamos um comprimento de onda de detecção diferente do comprimento da transição do nível $6P_{3/2}$ para o nível fundamental.

Nos resultados apresentados na Figura 5.11, nós monitoramos a fluorescência emitida devido ao decaimento dos níveis $7P_{1/2}$ e $7P_{3/2}$ para o estado fundamental $6S_{1/2}$ do césio. Para analisar os resultados obtidos fazemos então uma comparação das curvas da medida da fluorescência em função da frequência do laser de bombeio, obtidas nas mesmas condições que as medidas realizadas da taxa de crescimento do filme, mesmas densidade do vapor atômico, intensidade do laser de bombeio e temperatura da janela. As curvas vermelhas nos gráficos da Figura 5.11, são as curvas da fluorescência. As amplitudes das fluorescência foram multiplicadas por uma constante para se comparar com os espectros das curvas da taxa de crescimento do filme.

Observamos, portanto, que a dependência espectral da taxa de crescimento do filme apresenta um comportamento semelhante ao da fluorescência emitida próximo da superfície. O simples fato das curvas serem semelhantes não é conclusivo para atribuir o processo de colisão entre átomos no estado excitado, que dá origem a fluorescência que monitoramos, ao mecanismo fundamental do processo de adsorção induzida (Afanasiev *et al.* 2007). As nossas medidas não corroboram nesse sentido. Supondo que o mecanismo envolve-se colisão

entre átomos no estado excitado, esperávamos obter uma dependência quadrática da taxa de crescimento do filme em função da densidade, o que não é verificado pelas medidas da taxa de crescimento do filme em função da densidade, para as quais obtemos uma dependência linear. Nas próximas seções, apresentamos resultados que eliminam a possibilidade desses processos de colisões como o mecanismo principal do processo de adsorção induzida.

5.3 Medidas do espectro de fluorescência

Na seção 5.2, sondamos o crescimento do filme realizando várias medidas da taxa de crescimento do filme em função de uma série de parâmetros. Medimos a taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio e da densidade do vapor atômico, obtendo que a taxa de crescimento do filme varia com o cubo da intensidade do laser de bombeio, no regime de não saturação do vapor atômico, e varia linearmente com a densidade apresentando um limiar na densidade do vapor atômico. Medimos também como a taxa de crescimento varia em função da dessintonização do laser em torno da linha D_2 do césio. Verificamos que as curvas da taxa de crescimento em função da dessintonização do laser de bombeio são semelhantes às curvas de fluorescência emitida pelo vapor excitado pelo laser ressonante.

As curvas de fluorescência, como discutimos brevemente na seção anterior, resultam do decaimento de átomos que populam uma grande quantidade de níveis atômicos do césio. Esses níveis são populados via processos de colisões entre átomos no estado excitado. A análise do espectro de emissão permite então identificar quais desses níveis são populados, permitindo analisar como a população desses níveis variam em função de parâmetros do laser de bombeio, como intensidade e frequência.

Nessa seção, caracterizamos a fluorescência emitida pelo vapor atômico dentro das condições em que induzimos o crescimento do filme de césio. Medimos o espectro da fluorescência emitida, Figura 5.12, com o objetivo de identificar quais níveis do vapor atômico são populados pelos processos de colisões. Também, medimos como a amplitude de cada pico observado no espectro de fluorescência varia em função da intensidade do laser de bombeio, com o objetivo de identificar a dependência com a intensidade e como a fluorescência emitida varia

quando o laser é sintonizado em torno da linha D_2 do césio. Essas medidas foram feitas para diferentes intensidades do laser de bombeio e densidades do vapor atômico.

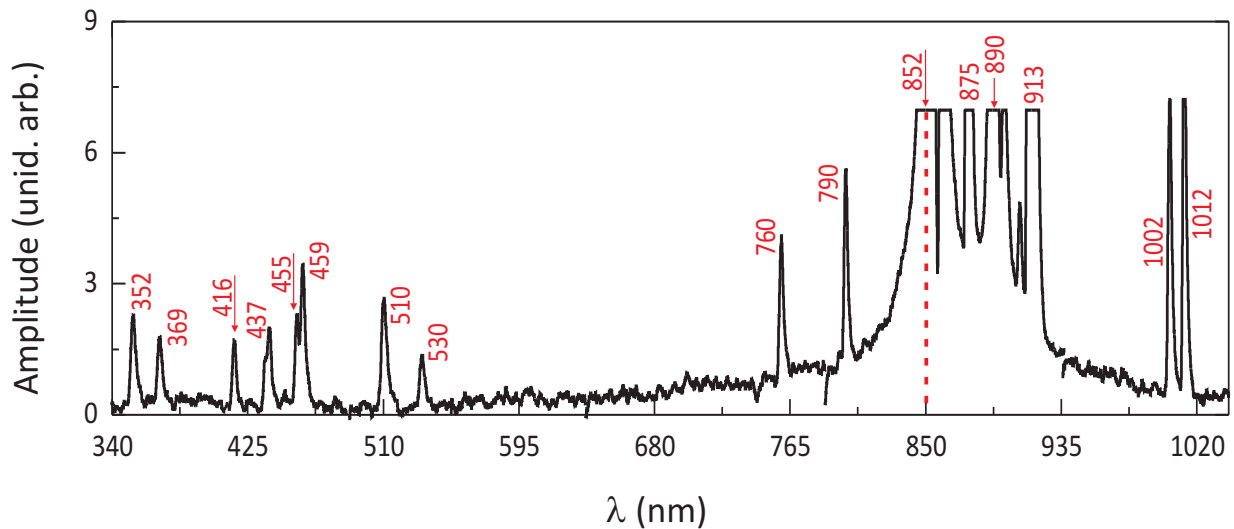


Figura 5.12 – Espectro da fluorescência emitida pelo vapor excitado por um laser sintonizado na linha D_2 do césio. A linha pontilhada marca a posição em que o laser de bombeio é sintonizado. Esse espectro foi medido na célula com janela de safira mantida a $215\text{ }^{\circ}\text{C}$, densidade do vapor atômico $12,2 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ e o laser é sintonizado -750 MHz em relação ao máximo de uma absorção linear da linha D_2 (medida em uma célula auxiliar à temperatura ambiente). Próximo de cada pico, está o seu comprimento de onda, em nanômetros.

As medidas são realizadas usando-se o aparato experimental descrito na seção 4.3. Empregando-se uma lente de $6,0\text{ cm}$ de comprimento focal, coletamos a fluorescência retro-espalhada e com um monocromador resolvemos o espectro de fluorescência. Como estamos interessados apenas no espectro de fluorescência, as medidas são realizadas rapidamente em um ou dois minutos, para não haver tempo de formação de um filme na interface dielétrico-vapor.

Na Figura 5.12, apresentamos um típico espectro de fluorescência, obtido usando uma célula com janelas de safira a $215\text{ }^{\circ}\text{C}$ e densidade do vapor atômico $12,2 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$. A potência do laser de $6,0\text{ mW}$ com o diâmetro do feixe de aproximadamente $2,0\text{ mm}$ e dessintonização de -750 MHz em relação a linha D_2 do césio garantem o regime de não saturação do vapor atômico. Podemos observar vários picos. A linha traceja vertical marca a posição em que o laser de bombeio é sintonizado. No espectro, identificamos o comprimento de onda de emissão de cada pico. E na Tabela 5.1, identificamos os comprimentos de onda emitidos e as correspondentes transições atômicas ocupados devido à colisão entre átomos

λ (nm)	Transição atômica
352	$10P_{(1/2 \text{ ou } 3/2)} \rightarrow 6S_{1/2}$
369	$9P_{(1/2 \text{ ou } 3/2)} \rightarrow 6S_{1/2}$
455	$7P_{3/2} \rightarrow 6S_{1/2}$
459	$7P_{3/2} \rightarrow 6S_{1/2}$
760	$8S_{1/2} \rightarrow 6P_{1/2}$
790	$8S_{1/2} \rightarrow 6P_{1/2}$
852	$6P_{3/2} \rightarrow 6S_{1/2}$
875	$6D_{3/2} \rightarrow 6P_{1/2}$
890	$6P_{1/2} \rightarrow 6S_{1/2}$
1002	$4F_{(5/2 \text{ ou } 7/2)} \rightarrow 5D_{3/2}$
1012	$4F_{(5/2 \text{ ou } 7/2)} \rightarrow 5D_{5/2}$

Tabela 5.1 – Comprimento de onda dos picos do espectro de fluorescência e respectivas transições atômicas.

no estado excitado. A ocupação desses níveis é possível devido a um processo conhecido na literatura como “energy pooling” (Jabbour *et al.* 1996), que é a transferência de energia do estado translacional do átomo excitado para o estado eletrônico durante as colisões. Assim, da colisão entre dois átomos é possível transferir um deles para um estado com o dobro da energia, mais ou menos a energia translacional transferida para o estado eletrônico.

Quando realizamos a experiência de crescimento de filme metálico, os processos de colisões dão origem a uma grande quantidade de átomos em estados excitados formados próximos da superfície. Quanto maior o número quântico principal, maior é a interação do átomo com a superfície, sendo então essa uma das razões, para explorar o espectro de fluorescência, com a finalidade de identificar algum relação desses níveis ocupados por colisão, com a formação do filme. Para isto, medimos como cada pico do espectro de fluorescência varia em função da potência do laser de bombeio, com o intuito de comparar essas medidas da fluorescência com as medidas da taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio. Na Figura 5.13, apresentamos quatro gráficos de como os picos do espectro de fluorescência variam em função da potência do laser de bombeio. Esses resultados foram obtidos para uma dessintonização de -750 MHz em relação à linha D_2 , $T_S = 215^\circ \text{C}$ e a

$n = 12,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. O diâmetro do feixe do laser de bombeio é mantido constante $\approx 2 \text{ mm}$ e para variar a intensidade variamos apenas a potência do laser.

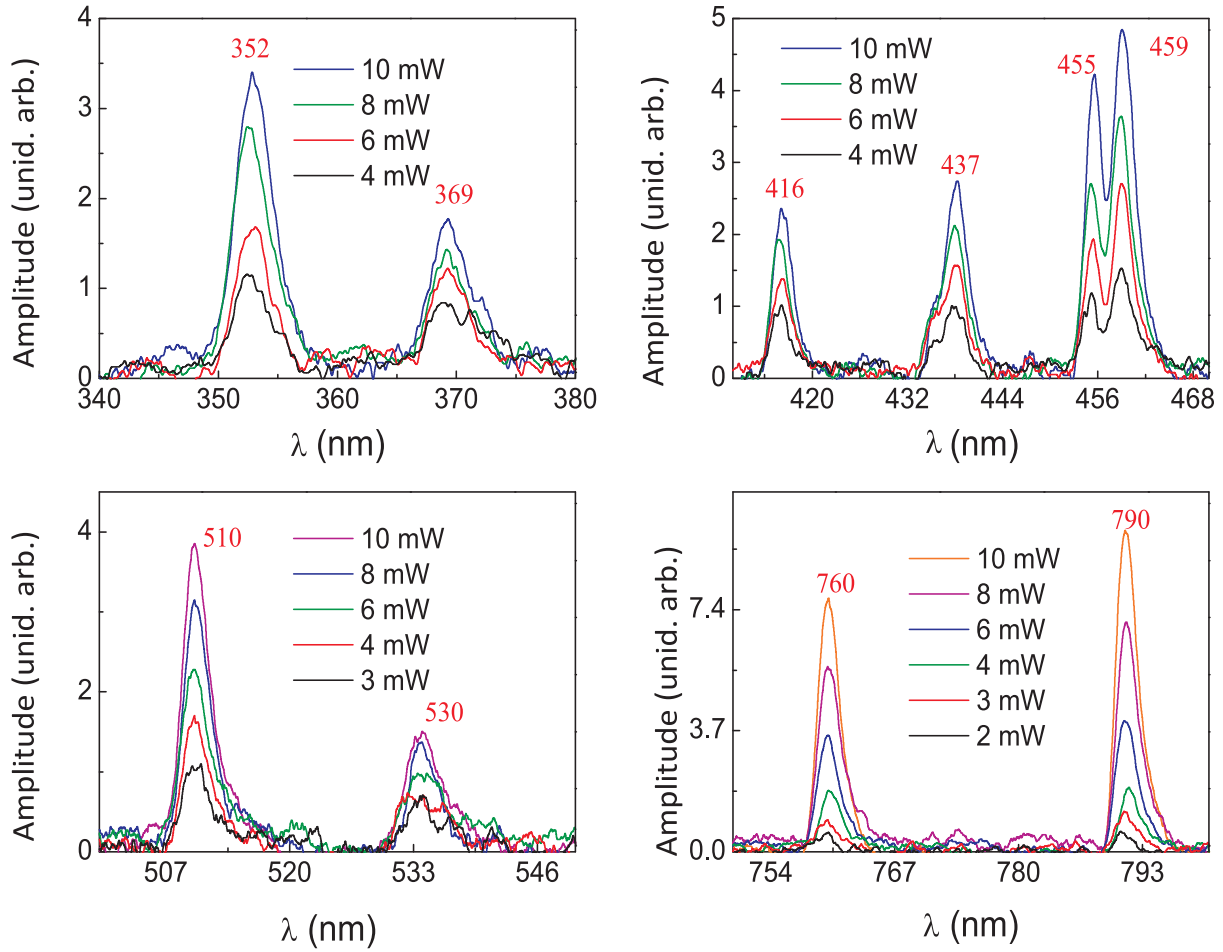


Figura 5.13 – Espectros da fluorescência emitida em função da potência do laser de bombeio em várias regiões espectrais. Os números em vermelho acima dos picos são os comprimentos de onda em nanômetros dos picos.

Para analisar os resultados em questão, fizemos um gráfico da variação do máximo de cada pico em função da potência do laser de bombeio. Na Figura 5.14, apresentamos quatro gráficos nos quais mostramos como o máximo dos quatro primeiros picos observados no espectro de fluorescência, Figura 5.12, variam em função da potência do laser de bombeio. Os resultados obtidos são então ajustados por uma lei de potência,

$$\left(\frac{dA}{dt} \right)_{n,\delta,T_S} = aP^b \quad (5.6)$$

onde A é a amplitude máxima dos picos, P é a potência do laser de bombeio.

O procedimento descrito acima é realizado para *todos* os picos observados no espectro de fluorescência na Figura 5.12. Como estamos interessados apenas na lei de potência, é

feita uma normalização dividindo-se os dados, da Figura 5.14, pelo respectivo parâmetro a do ajuste. Em seguida, os gráficos são traçados em uma escala log-log, evidenciando o expoente b para cada pico.

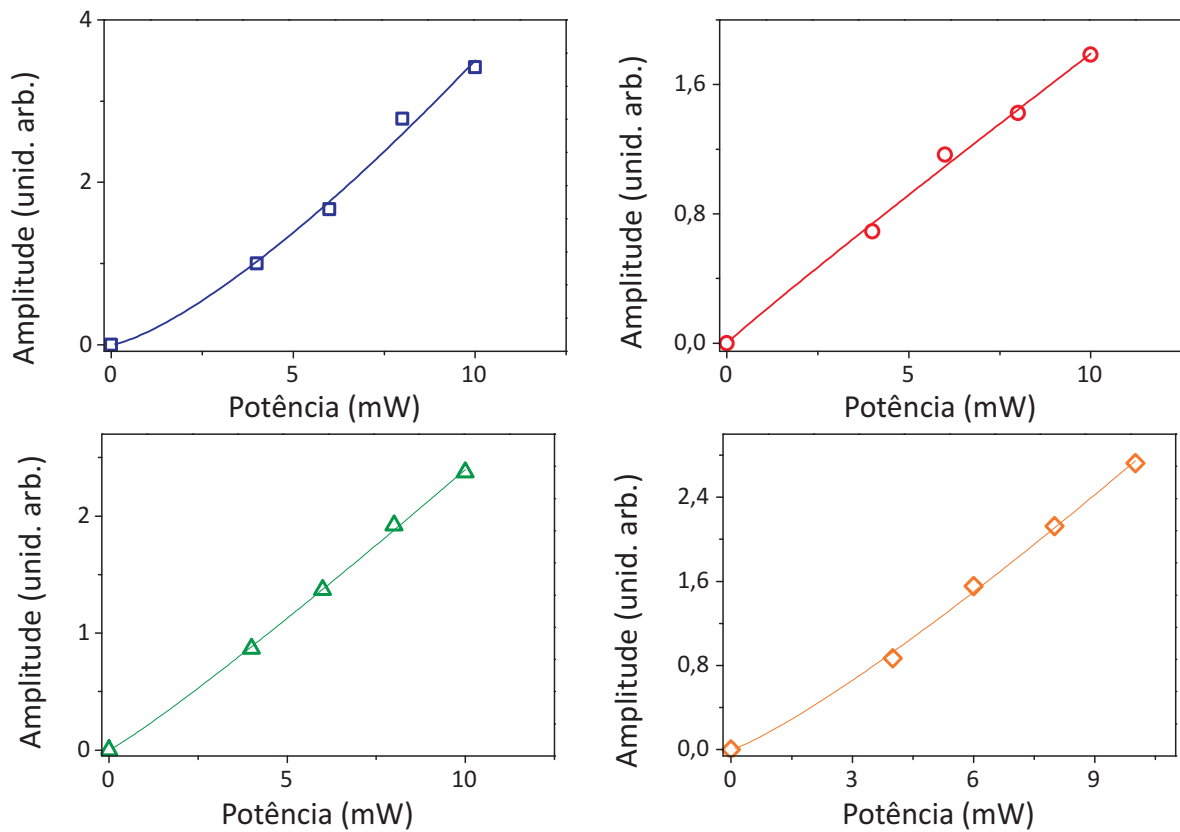


Figura 5.14 – Variação do máximo de alguns dos picos do espectro de fluorescência em função da potência do laser de bombeio. Quadrados, círculos, triângulos e diamantes são respectivamente os picos de fluorescência em 352, 369, 416 e 437 nm.

Na Figura 5.15, apresentamos os resultados obtidos. Observa-se que todos os picos têm uma dependência no máximo quadrática com a potência. As três linhas: tracejada, pontilhada e tracejada-pontilhada correspondem respectivamente a uma lei de potência com coeficiente b igual a 3, 2 e 1, que são usadas como referência. Como vemos, todos os resultados obtidos correspondem apenas a leis de potência entre 2 e 1. Como nenhum dos gráficos apresentou uma dependência com a potência 3, interpretamos que nenhum desses processos está relacionado com a formação do filme, o qual tem uma dependência com o cubo da intensidade.

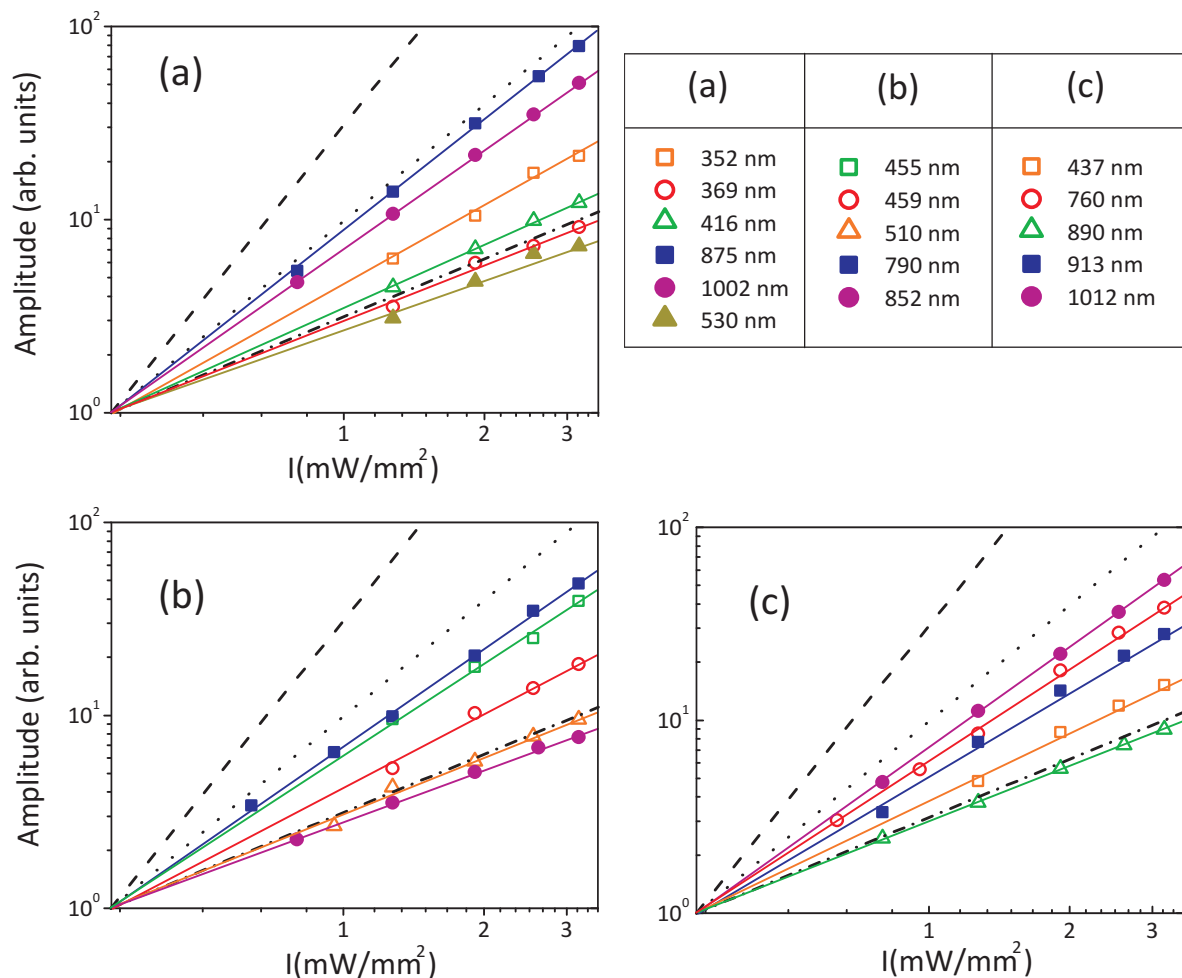


Figura 5.15 – Amplitude dos picos do espectro de fluorescência variam em função da potência do laser de bombeio. As linhas tracejada, pontilhada e tracejada-pontilhada corresponde respectivamente a uma lei de potência com coeficiente 3, 2 e 1, que são usadas como referência visual.

5.4 Medidas com dois campos

Na seção anterior, fizemos uma análise do espectro de fluorescência emitido pelo vapor atômico excitado e concluímos que nenhum desses níveis ocupados pelos processos de colisão estaria relacionado à formação do filme. Porém, se um átomo, em um desses níveis populados por colisão absorvesse mais um fóton ocorreria a ionização desse átomo. Esse processo de ionização envolvendo a colisão de dois átomos no estado excitado mais a absorção de um fóton é um processo que envolve três fótons, e portanto tem uma dependência cúbica com a potência do laser de bombeio. Portanto, deve ser considerado como possível caminho para ionização e, conseqüentemente, para a formação do filme.

Outro processo que apresenta dependência cúbica com a potência do laser de bombeio

é a ionização pela absorção direta de três fótons pelo único átomo. Assim, distinguimos dois processos possíveis que explicariam a dependência cúbica com a intensidade da taxa de crescimento do filme: (i) A ionização do átomo de césio pela processo de colisão de átomos excitados, seguida pela absorção de um fóton; ou (ii) a absorção de três fótons pelo único átomo. Na Figura 5.16, mostramos o diagrama de níveis do césio, onde distinguimos o processo de ionização pela absorção direta de três fótons e a ionização intermediada pelo colisão de dois átomos no estado excitado.

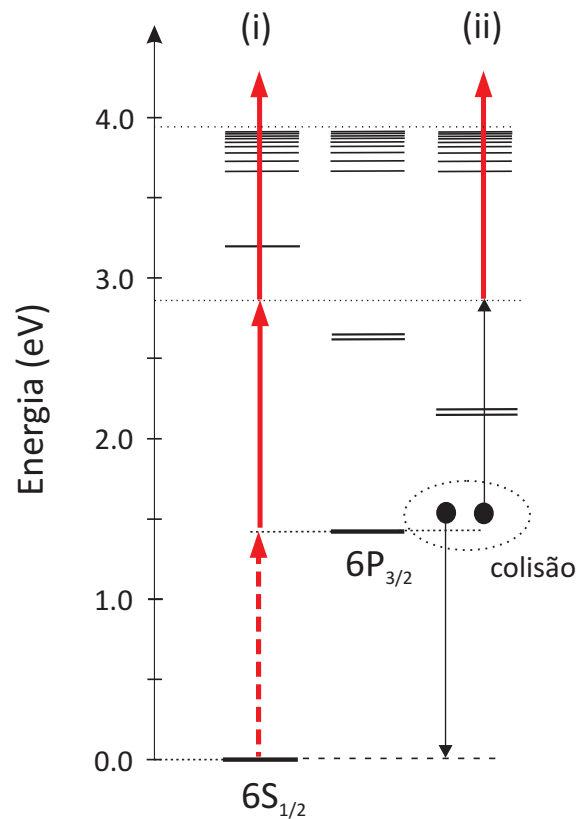


Figura 5.16 – Diagrama do (i) processo de ionização pela absorção direta de três fótons e (ii) processo de ionização resultante de colisão de átomos excitados mais a absorção de um fóton.

Nessa seção, discutimos experiências realizadas com o objetivo de distinguir entre um processo de ionização pela absorção direta de três fótons do processo de colisão seguida pela absorção de mais um fóton. Na absorção direta de três fótons, esperamos que a fase relativa dos lasers seja importante no processo de ionização. Já no processo de colisão seguido pela absorção de um fóton, esperamos que taxa não seja modificada pela fase relativas dos lasers. Considerando que a formação do filme seja causada pelo ionização do átomo de césio, a alteração na taxa de ionização causaria diretamente uma mudança da taxa de crescimento

do filme de césio. Como discutiremos a seguir, as medidas experimentais realizadas para distinguir entre um processo ou o outro de geração de íons é realizado usando-se dois lasers independentes para induzir a formação do filme.

Na situação em que a ionização é intermediada pelo processo de colisão, esperamos que a taxa de ionização não dependa da relação a fase entre os dois campos lasers. Dessa forma, as medidas com dois lasers independentes resultará exatamente igual ao caso de um único laser, cuja intensidade seja igual a soma das intensidades anteriores. Ou seja, considerando dois lasers de intensidades I_1 e I_2 , temos que a taxa de ionização, que varia com o cubo da intensidade, é proporcional a,

$$\frac{dw}{dt} \propto (I_1 + I_2)^3. \quad (5.7)$$

onde w é o número de íons. Considerando que $I_1 = I_2 = I$ obtemos,

$$\frac{dw}{dt} \propto 8I^3 \quad (5.8)$$

ou seja, a taxa total de ionização é 8 vezes a taxa de ionização por um único laser de intensidade I . O que é importante neste caso é apenas a população transferida para o estado ionizado pelos dois lasers.

Na situação em que temos absorção direta de três fótons, esperamos que a taxa de ionização seja modificada dependendo da relação de fase entre os dois campos. Podemos entender qualitativamente o que ocorre no processo de absorção direta de três fótons contando as combinações possíveis de absorção de 3 fótons com dois lasers independentes. No diagrama da Figura 5.17, apresentamos as combinações possíveis da ionização pela absorção de três fótons, considerando-se um laser (1) de intensidade I_1 e frequência ω_1 e um laser (2) de intensidade I_2 e frequência ω_2 , com $\omega_1 \approx \omega_2$. No diagrama usamos flechas vermelhas (linhas tracejadas) para indicar o laser (1) e azuis (linhas) para indicar o laser (2), distinguindo duas situações. Quando a ionização ocorre pela absorção de três fótons de um único laser, não existe fase relativa entre os campos, diferentemente do que ocorre quando a excitação é devida a mistura de fótons dos dois lasers, (1) e (2). Na última situação, introduzimos o termo da diferença de fase $\Delta\phi$, entre os campos lasers. A taxa de ionização pode então variar em função dessa diferença de fase.

Assim, a partir do diagrama na Figura 5.17, escrevemos que a taxa de ionização é pro-

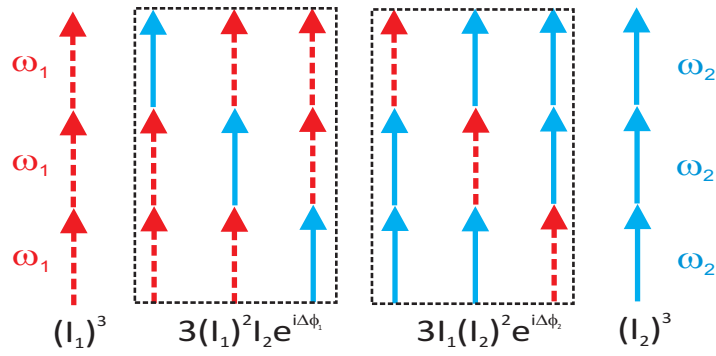


Figura 5.17 – Diagrama das combinações possíveis da ionização pela absorção direta de 3 fótons com dois lasers distintos, laser (1) de frequência ω_1 e o laser (2) de frequência $\omega_2 \approx \omega_1$. Abaixo de cada combinação colocamos a respectiva dependência da taxa de ionização e, nas combinações que apresentam fótons de ambas as fontes lasers, temos um termo da diferença de fase entre os dois lasers.

porcional a contribuição de todas as combinações possíveis dos campos. Ou seja,

$$\frac{dw}{dt} \propto I_1^3 + 3I_1I_2^2e^{i\Delta\phi_1} + 3I_1^2I_2e^{i\Delta\phi_2} + I_2^3 \quad (5.9)$$

onde introduzimos nos termos cruzados a fase para cada campo, $\Delta\phi_i$, $i = 1, 2$. Como medimos nas experiências a taxa média de ionização, tomamos portanto a média sobre as oscilações rápidas na equação 5.9 obtendo,

$$\frac{d\langle w \rangle}{dt} \propto I_1^3 + 3I_1I_2^2\langle e^{i\Delta\phi_1} \rangle + 3I_1^2I_2\langle e^{i\Delta\phi_2} \rangle + I_2^3. \quad (5.10)$$

Note que a diferença de fase entre os dois lasers independentes varia aleatoriamente. Além disso, a instabilidade térmica da montagem experimental causa pequenas variações no comprimento dos caminhos óticos dos feixes lasers, introduzido também aleatoriedade na fase relativa dos campos. Como a média sobre os termos que contém o fator de fase são nulos, obtemos que a taxa de ionização é dada por,

$$\frac{d\langle w \rangle}{dt} \propto I_1^3 + I_2^3. \quad (5.11)$$

Uma interpretação simples para a equação 5.11, é que cada laser induz o processo de adsorção independentemente, ou seja, a taxa total de ionização é igual a taxa de ionização do laser (1), $\frac{d\langle w_1 \rangle}{dt}$, mais a taxa de ionização do laser (2), $\frac{d\langle w_2 \rangle}{dt}$. No caso em que $I_1 = I_2 = I$ obtemos,

$$\frac{d\langle w \rangle}{dt} \propto 2I^3. \quad (5.12)$$

Esse resultado é bem diferente do processo de ionização intermediado pelo processo de colisão, no qual estimamos que a taxa de ionização seria 8 vezes a taxa de ionização por um único laser de intensidade I . A ionização pela absorção direta de três fótons é apenas 2 vezes a taxa de ionização por um único laser de intensidade I e assim podemos distinguir esses dois processos.

Outra situação possível, no processo de ionização, é aquela devida à absorção direta de dois fótons a partir do primeiro estado excitado. Dessa forma, a absorção do primeiro fóton contribui apenas para a população no primeiro estado excitado e não contribui com um termo de fase para a estimativa da taxa de ionização com dois lasers independentes. Podemos então contar as combinações possíveis para a absorção de fótons de laser diferentes, a partir do primeiro estado excitado, como esquematizado no diagrama da Figura 5.18. Observe que

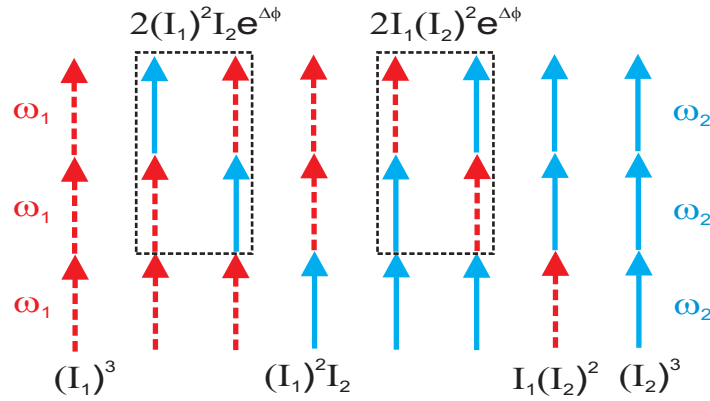


Figura 5.18 – Diagrama das combinações possíveis para ionização pela absorção direta de 2 fótons a partir do estado excitado usando-se dois lasers distintos, laser (1) de frequência ω_1 e o laser (2) de frequência ω_2 . Abaixo de cada combinação colocamos a respectiva dependência da taxa de ionização, e nas combinações de dois fótons a partir do estado excitado que apresentam fótons de ambas as fontes lasers introduzimos um termo da diferença de fase entre os dois lasers.

no diagrama os termos de fase entre os dois campos são introduzidos apenas nos termos cruzados da absorção de dois fótons a partir do primeiro estado excitado.

Assim, construímos um novo diagrama, apresentado na Figura 5.18, a partir do qual escrevemos que a taxa de ionização é proporcional a contribuição de todas as combinações possíveis,

$$\frac{dw}{dt} \propto I_1^3 + 2I_1I_2^2e^{i\Delta\phi} + 2I_1^2I_2e^{i\Delta\phi} + I_1^2I_2 + I_1I_2^2 + I_2^3. \quad (5.13)$$

Tomando a média temporal da equação 5.13 obtemos,

$$\frac{d\langle w \rangle}{dt} \propto I_1^3 + I_1^2 I_2 + I_1^2 I_2 + I_2^3, \quad (5.14)$$

onde os termos que contém um fator de fase se anulam. Considerando então a situação particular, $I_1 = I_2 = I$, obtemos da equação 5.14 que,

$$\frac{d\langle w \rangle}{dt} \propto 4I^3. \quad (5.15)$$

Ou seja, a taxa de ionização é proporcional a 4 vezes a taxa de ionização de um único laser de intensidade I .

Para sintetizar as situações apresentadas acima, construímos a Tabela 5.2, mostrando

Processos de ionização		dw/dt
Colisão mais absorção de um fóton		$8I^3$
Absorção direta	3 fótons	$2I^3$
	2 fótons a partir do estado excitado	$4I^3$

Tabela 5.2 – Taxa de adsorção ionização com dois campos. No caso do processo envolver colisão entre dois átomos no estado excitado, esperamos obter um fator 8 na taxa de ionização. No caso da absorção direta de fótons distinguimos duas situações. A absorção direta de 3 fótons, com um fator 2 na taxa de ionização; e a absorção de 2 fótons a partir do estado excitado, com um fator 4.

quais as taxas de ionização devemos obter nas três situações: (i) ionização intermediada pela colisão de dois átomos no estado excitado seguida da absorção de um fóton; e (ii) a absorção direta de três fótons a partir do estado fundamental; ou (iii) a absorção direta de dois fótons a partir do estado excitado. Assim, esse método permite identificar qual dos processos está ligado ao mecanismo de geração de íons, e portanto ligado ao processo de adsorção induzida.

5.4.1 Resultados experimentais no regime não saturado

Discutimos acima como podemos distinguir entre o processo de ionização envolvendo globalmente três fótons. Seja pela absorção direta de três fótons, de dois fótons a partir

do estado excitado, ou o processo de ionização intermediado pela colisão de dois átomos no estado excitado, usando-se dois lasers independentes em comparação com experiências com um único laser de mesma intensidade. Nessa subseção, discutiremos o aparato experimental usado para realizar as medidas experimentais e apresentaremos os resultados obtidos.

Nas medidas experimentais, não medimos diretamente os íons gerados pela ionização dos átomos de césio. De fato, medimos a taxa de crescimento do filme induzido por dois lasers independentes, considerando que a taxa de formação dos íons é proporcional a taxa de crescimento do filme, o que é coerente com os nossos resultados experimentais da medida da taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio, que apresenta dependência cúbica.

As medidas experimentais foram realizadas usando-se o aparato experimental descrito na seção 4.11, são feitas algumas modificações nesse aparato experimental, introduzindo um segundo laser para participar no processo de indução do filme. Os feixes são superpostos, ambos com a mesma polarização, e incidem na célula de prova onde induziremos a formação do filme de césio. Usamos apenas o laser de *He-Ne* para sondar o crescimento do filme, técnica apresentada na seção 4.3. As medidas são realizadas no regime não saturado do vapor atômico, com os lasers sintonizados a -750 MHz em relação ao máximo de uma absorção linear da linha D_2 do césio. Antes de iniciarmos a medida do processo de adsorção medimos cuidadosamente a área de cada feixe usando uma câmera CCD.

Para realizar essas medidas da taxa de crescimento do filme com os dois laser independentes, seguimos duas etapas. Primeiro, medimos a taxa de crescimento do filme induzido por cada laser individualmente. Na Tabela 5.3, apresentamos os resultados obtidos para diferentes intensidades de cada laser. Dos resultados temos que

$$\frac{dL}{dt} = cI^3 \quad (5.16)$$

onde c é uma constante de proporcionalidade que determinamos a partir dos resultados da Tabela 5.3 da ordem de $c = (0,30 \pm 0,02)$ para a intensidade em mW/mm^2 e a taxa de crescimento em nm/min .

Após a medida da taxa de crescimento do filme com cada laser, medimos taxa de crescimento do filme com os dois lasers superpostos. Considerando que a taxa de ionização é

Laser	Intensidade (mW/mm)	dL/dt (10 ⁻² nm/min)
1	4,27	23,6
	3,58	14,0
	4,00	16,8
	1,88	1,92
2	2,12	4,40
	2,06	6,20

Tabela 5.3 – Resultados experimentais da taxa de crescimento do filme para cada laser sintonizado a -750 MHz . Superfície de quartzo a 215°C e densidade do vapor atômico de $12,2 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$.

proporcional à taxa de crescimento do filme $\frac{d\langle w \rangle}{dt} \propto \frac{dL}{dt}$, podemos a partir das equações 5.7, 5.11 e 5.14 e da constante de proporcionalidade c , obtida acima, estimar a taxa de crescimento do filme para cada tipo de processo de ionização, qual seja, a absorção direta de três fótons e de dois fótons a partir do estado excitado, e a ionização intermediada pelo processo de colisão mais a absorção de um fóton.

Na Tabela 5.4 apresentamos a estimativa da taxa de crescimento do filme para cada processo de ionização e o resultado da medida experimental da taxa de crescimento obtida. Para o laser (1) com a intensidade $2,3\text{ mW/mm}^2$ e o laser (2) de intensidade $2,7\text{ mW/mm}^2$. Essas medidas são realizadas nas mesmas condições de temperatura da superfície, dessintonização dos lasers e densidade do vapor atômico das medidas discutidas na Tabela 5.3. Comparado o valor experimental com os valores estimados, observamos que a medida experimental indica para o processo de ionização pela absorção de dois fótons a partir do primeiro estado excitado, com um desvio de cerca de 17 %, atribuído aos erros experimentais. Os outros mecanismos desviam de 63 % e 59 %.

Realizamos uma segunda medida com dois lasers, com diferentes intensidades, porém nas mesmas condições de temperatura, mesma superfície, dessintonização dos lasers e densidade do vapor atômico das medidas discutidas na Tabela 5.3. Na Tabela 5.5, apresentamos o resultado experimental obtido da taxa de crescimento do filme com os dois lasers sobrepostos mais as estimativas da taxa de crescimento do filme para cada processo de ionização. Para o

Processos de ionização		dL/dt (10^{-2} nm/min)	dL/dt (10^{-2} nm/min)
		Estimado	Experimental
Colisão mais absorção de um fóton		37,4	23
Absorção direta	3 fótons	9,50	
	2 fótons a partir do estado excitado	19,0	

Tabela 5.4 – Na tabela apresentamos as estimativas da taxa de crescimento do filme usando-se dois laser, laser (1) com a intensidade de $2,3 \text{ mW/mm}^2$ e o laser (2) de intensidade $2,7 \text{ mW/mm}^2$, para cada um dos processos de ionização, colisão mais a absorção de um fótons, e o processo de absorção direta de três fótons e dois fótons a partir do estado excitado. Na ultima coluna apresentamos o resultado experimental do valor da taxa de crescimento do filme obtida. Essa medidas foram realizadas nas mesmas condições das medidas apresentadas na Tabela 5.3.

laser (1) com a intensidade de $1,88 \text{ mW/mm}^2$ e o laser (2) de intensidade $2,06 \text{ mW/mm}^2$. Comparando o resultado experimental com as estimativas, obtemos um resultado que indica o processo de absorção de dois fótons a partir do estado excitado, com um desvio de 7 %. Os outros dois processos tem desvio de 86 % e 53 %.

Os dois resultados obtidos apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5 indicam fortemente que o processo de ionização, que dá origem ao crescimento do filme, é causado pela absorção direta de dois fótons, por um único átomo, a partir do estado excitado do cézio linha D_2 . Esse resultado elimina os processos envolvendo colisões, sendo compatível com os resultados experimentais apresentados na seção 5.2. Ou seja, o processo de ionização, identificado como parte do mecanismo de crescimento do filme, tem como primeira etapa a formação de população do primeiro estado excitado do átomo de Cs. Portanto, todos os processos que afetam a população desse estado modificam a eficiência da taxa de crescimento do filme. O primeiro processo que analisamos, que afeta a população no estado excitado, é a saturação do vapor atômico. No regime saturado, a população do estado excitado praticamente não varia quando mudamos a intensidade do laser de bombeio. Ou seja, dentro desse regime de saturação a população no estado excitado torna-se praticamente constante, independente da

Processos de ionização		Valor estimado	Valor experimental
		dL/dt (10^{-2} nm/min)	dL/dt (10^{-2} nm/min)
Colisão mais absorção de um fóton		18,6	10
Absorção direta	3 fótons	4,7	
	2 fótons a partir do estado excitado	9,3	

Tabela 5.5 – Estimativas da taxa de crescimento do filme usando-se dois laser (laser (1) com a intensidade de $1,88 \text{ mW/mm}^2$ e o laser (2) intensidade de $2,06 \text{ mW/mm}^2$) para cada um dos processos de ionização: colisão mais a absorção de um fótons; processo de absorção direta de três fótons; e dois fótons a partir do estado excitado. Na última coluna apresentamos o resultado experimental. Medidas nas mesmas condições daquelas da Tabela 5.3.

intensidade do laser de bombeio.

Nas medidas experimentais da taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio, observamos no regime saturado do vapor atômico uma dependência quadrática com a intensidade do laser de bombeio, estando portanto em acordo com o mecanismo proposto de ionização pela absorção direta de dois fótons a partir do primeiro estado excitado. Como a população no estado excitado é constante, nas medidas de crescimento do filme em função da intensidade, vemos apenas o efeito da absorção direta dos dois fótons a partir do estado excitado.

O segundo processo que afeta a população no estado excitado que analisamos é a colisão de átomos no estado excitado com a superfície. A assinatura desse processo de colisão com a superfície é observada nas curvas de fluorescência emitida pelo vapor atômico, quando varremos o laser de bombeio em torno da linha D_2 do césio (Van Kampen *et al.* 1997). Como discutimos mais detalhadamente na seção 5.2.3, obtivemos para a dependência da taxa de crescimento do filme em função da dessintonização do laser o mesmo comportamento das curvas espectrais da fluorescência. Esse resultado também é compatível com o mecanismo proposto de ionização pela absorção direta de dois fótons a partir do primeiro estado excitado para o processo de adsorção. Ou seja, como o processo de colisão afeta a população no estado excitado, esse efeito será observado diretamente na taxa de formação do filme.

Outro resultado coerente com o mecanismo proposto de absorção direta de dois fótons, por um único átomo, a partir do estado excitado, é a dependência linear da taxa de crescimento do filme em função da densidade do vapor atômico. Essa dependência linear indica que um processo de um único átomo é condizente com o mecanismo proposto. Nesse contexto, o único resultado que ainda não foi explicado é o limiar apresentado nas curvas da taxa de crescimento em função da densidade. No próximo capítulo, onde formulamos o modelo do processo de adsorção induzida com base nos resultados experimentais, mostramos que o limiar é causado pelo processo de interação entre o íon gerado com a superfície dielétrica. Como discutiremos, é necessário um mecanismo de neutralização, que permita formar um filme a partir dos íons gerados.

5.4.2 Medidas da taxa de crescimento do filme com dois lasers no regime de saturação

Com as medidas discutidas acima concluímos que o mecanismo de formação do filme é devido ao processo de ionização pela absorção direta de dois fótons a partir do estado excitado. Porém, as medidas acima descritas foram realizadas no regime *não saturado* do vapor atômico. Realizamos também experiências no regime *saturado*, incidindo dois lasers sintonizados no máximo de uma absorção linear da linha D_2 do césio. Esses novos resultados também confirmam o mecanismo proposto, da ionização pela absorção direta de dois fótons a partir do estado excitado e nessa subseção apresentamos portanto as medidas realizadas no regime *saturado*. Nesse regime, observamos experimentalmente que a taxa de crescimento do filme varia com o quadrado da intensidade.

Para um processo que envolva colisão, esperamos que a taxa de crescimento do filme, usando dois lasers, seja indiferente à relação de fase entre os lasers. A situação é equivalente a um único laser com intensidade igual a soma das intensidades dos dois lasers. Considerando um laser (1) de intensidade I_1 e um laser (2) de intensidade I_2 , temos que a taxa de formação do filme é proporcional a

$$\frac{dL}{dt} \propto (I_1 + I_2)^2. \quad (5.17)$$

No caso particular, $I_1 = I_2 = I$, obtemos,

$$\frac{dL}{dt} \propto 4I^2 \quad (5.18)$$

ou seja, a taxa de crescimento do filme é igual a 4 vezes a taxa de um único laser de intensidade I no regime saturado do vapor atômico.

No caso da absorção direta de fótons, consideramos apenas o processo de ionização pela absorção direta de dois fótons a partir do estado excitado, que apresenta dependência quadrática com a intensidade. No diagrama da Figura 5.19, apresentamos as combinações possíveis da absorção de dois fótons, considerando um laser (1) de intensidade I_1 e frequência ω_1 , e um laser (2) de intensidade I_2 e frequência ω_2 . Nos termos cruzados, introduzimos um fator

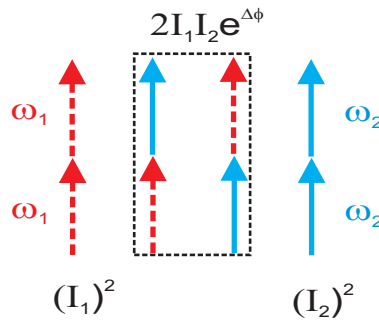


Figura 5.19 – Diagrama das combinações possíveis da ionização pela absorção direta de 2 fótons a partir do estado excitado usando-se dois lasers distintos, laser (1) de frequência ω_1 e o laser (2) de frequência ω_2 . Abaixo de cada combinação, colocamos a respectiva dependência da taxa de ionização e nas combinações de dois fótons a partir do estado excitado que apresentam fótons de ambas as fontes lasers introduzimos um termo da diferença de fase entre os dois lasers.

de fase relativa $\Delta\phi$, entre os campos dos dois lasers.

Assim, a partir do diagrama da Figura 5.19, temos que a taxa de ionização é dada pela soma das combinações possíveis,

$$\frac{dw}{dt} \propto I_1^2 + 2I_1I_2e^{i\Delta\phi} + I_2^2. \quad (5.19)$$

Nos experimentos medimos a taxa média, assim tomamos a média temporal da equação 5.19. Como a fase relativa varia aleatoriamente, temos que o termo que contém a fase é nulo e assim obtemos:

$$\frac{d\langle w \rangle}{dt} \propto I_1^2 + I_2^2 \quad (5.20)$$

Considerando que a taxa de ionização é proporcional a taxa de crescimento do filme, reescrevemos a equação 5.20 em função da taxa de crescimento do filme.

$$\frac{dL}{dt} \propto I_1^2 + I_2^2. \quad (5.21)$$

Para o caso particular, $I_1 = I_2 = I$,

$$\frac{dL}{dt} \propto 2I^2 \quad (5.22)$$

ou seja, a taxa de crescimento do filme é igual a 2 vezes a taxa de crescimento do filme com um único laser de intensidade I no regime saturado.

Na Tabela 5.6, apresentamos as duas situações que discutimos acima, o processo envolvendo colisão e a absorção direta de dois fótons, pelo único átomo, no estado excitado. Esperamos portanto obter um fator 4 no caso de um processo que envolva colisão e um fator

Processos de ionização	dL/dt
Colisão	$4I^3$
2 fótons a partir do estado excitado	$2I^3$

Tabela 5.6 – Estimativa da taxa de crescimento do filme usando-se dois lasers de intensidades iguais. Estimamos que o processo que envolva colisão devemos obter uma taxa que 8 vezes a taxa de crescimento do filme com um único laser. No caso da absorção direta de dois fótons devemos obter um fator 2 na taxa de crescimento do filme.

2 da absorção direta de dois fótons.

Discutiremos agora as medidas que realizamos usando-se os dois lasers. As medidas foram realizadas com ambos os lasers sintonizados aproximadamente com a mesma dessintonização, no máximo de uma absorção linear da linha D_2 . As medidas foram realizadas na superfície de safira a 215°C e densidade do vapor atômico de $12,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Primeiro medimos a taxa de crescimento do filme induzida por cada laser individualmente. Na Tabela 5.7, apresentamos os resultados obtidos das medidas da taxa de crescimento do filme para diferentes intensidades de cada laser. Das medidas experimentais da taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio no regime saturado temos que

$$\frac{dL}{dt} = cI^2 \quad (5.23)$$

Laser	Intensidade (mW/mm)	dL/dt (10 ⁻² nm/min)
1	3,2	12
	1,6	3,4
	2,5	9,6
2	2,6	7,6

Tabela 5.7 – Resultados das medidas da taxa de adsorção induzida para cada laser. Na última coluna, apresentamos as estimativas considerando que o processo varia com o quadrado da intensidade.

onde c é uma constante de proporcionalidade que determinamos a partir dos resultados apresentados na Tabela 5.7, obtemos o valor médio de $c = (1,2 \pm 0,2)$, obtido para a intensidade em mW/mm^2 e a taxa de crescimento em nm/min .

Após a medida da taxa de crescimento do filme com cada laser, medimos taxa de crescimento do filme com os dois lasers sobrepostos. A partir das equações 5.18 e 5.21, e da constante de proporcionalidade c , obtida acima, estimamos a taxa de crescimento do filme para os dois tipos de processo de ionização, a absorção direta de dois fótons a partir do estado excitado e o processo de colisão.

Na Tabela 5.8, apresentamos a estimativa da taxa de crescimento do filme para cada pro-

Processos de ionização	dL/dt (10 ⁻² nm/min)	dL/dt (10 ⁻² nm/min)
	Estimado	Experimental
Colisão	10,7	6,7
2 fótons a partir do estado excitado	5,4	

Tabela 5.8 – Estimativas da taxa de adsorção com dois campos. Na tabela apresentamos as estimativas para o processo não coerente, caso em que há colisões, e a estimativa para o processo coerente com absorção de 3 e 2 fótons. Na última coluna, apresentamos o resultado experimental da taxa crescimento do filme obtida.

cesso de ionização e o resultado da medida experimental da taxa de crescimento obtida, para

o laser (1) com a intensidade $1,6 \text{ mW/mm}^2$ e o laser (2) com intensidade $1,3 \text{ mW/mm}^2$. Essas medidas são realizadas nas mesmas condições de temperatura da superfície, dessintonização dos lasers e densidade do vapor atômico das medidas discutidas na Tabela 5.7. Note uma diferença de cerca de 60 % para o processo colisional e aproximadamente 20% para o processo com um único átomo.

Processos de ionização	dL/dt (10^{-2} nm/min)	dL/dt (10^{-2} nm/min)
	Estimado	Experimental
Colisão	40	16,3
2 fótons a partir do estado excitado	20	

Tabela 5.9 – Estimativas da taxa de adsorção com dois campos. Na tabela, apresentamos as estimativas para o processo não coerente, caso em que há colisões, e a estimativa para o processo coerente. Na última coluna, destacamos o valor experimental da taxa de crescimento do filme obtida.

Realizamos mais uma medida com os dois lasers sobrepostos nas mesmas condições das medidas anteriores. Na Tabela 5.9, apresentamos a estimativa da taxa de crescimento do filme para cada processo de ionização e o resultado da medida experimental da taxa de crescimento obtida, para o laser (1) com a intensidade de $3,18 \text{ mW/mm}^2$ e o laser (2) de intensidade $2,58 \text{ mW/mm}^2$.

Os resultados apresentados nas tabelas 5.8 e 5.9 confirmam os resultados obtidos no regime não saturado apontando para o mecanismo de adsorção ligado a absorção de dois fótons a partir do primeiro estado excitado. O que é coerente com os nossos resultados obtidos da taxa de crescimento do filme em função da intensidade e dessintonização do laser de bombeio, e densidade do vapor atômico. Desta vez, temos um desvio de cerca de 150 % em relação ao processo colisional e 20 % para o processo com apenas um átomo.

Modelo para a adsorção induzida por laser

No capítulo anterior, investigamos experimentalmente o processo de adsorção induzida por laser, medindo a taxa de crescimento do filme em função da densidade do vapor atômico e da dessintonização, assim como da intensidade do laser de bombeio, e realizamos medidas usando dois lasers.

Os principais resultados obtidos das medidas experimentais são que a taxa de crescimento do filme varia com o cubo da intensidade no regime não saturado da transição atômica e com o quadrado da intensidade no regime saturado. A taxa de crescimento do filme apresenta uma dependência linear com a densidade do vapor atômico, assim como um limiar, que depende da temperatura e do tipo de superfície. Mostramos que nas mesmas condições de temperatura, intensidade e dessintonização do laser, as medidas em superfícies de quartzo e de safira apresentam limiares diferentes. A taxa de crescimento do filme em função da frequência do laser de bombeio tem um espectro semelhante ao espectro de retro-fluorescência de várias transições atômicas no vapor e as medidas realizadas com dois lasers mostraram que o mecanismo de adsorção induzida é sensível à fase relativa dos dois lasers.

Dos resultados apresentados acima, propomos que o mecanismo do processo de adsorção induzida envolve a ionização do vapor atômico via a absorção direta de dois fótons a partir do estado excitado. Como discutimos na seção 5.4, o mecanismo proposto explica os resultados experimentais obtidos. O único resultado ainda não explicado é o limiar na taxa de crescimento do filme em função da densidade do vapor atômico, que trataremos nesse capítulo. Como será discutido, o limiar é causado pelo processo de interação dos íons gerados com a superfície dielétrica. Para a formação do filme a partir dos íons, é necessário que ocorra a

neutralização dos íons incidentes na superfície. Sem esse mecanismo de neutralização, não é possível formar o filme devido à forte interação repulsiva entre os íons.

Dividimos esse capítulo em três seções. Na seção 6.1, trataremos apenas o problema da adsorção térmica. Como o nosso sistema experimental é uma célula evacuada contendo um vapor atômico de césio, para uma dada densidade e uma dada temperatura das janelas da célula podemos estimar a quantidade de átomos adsorvidos pelo processo térmico. Como mostraremos, a quantidade inicial de átomos adsorvidos pelo processo térmico tem um papel importante no mecanismo de neutralização, porque é a mudança na estrutura de banda do dielétrico por esses átomos inicialmente adsorvidos que possibilita a neutralização dos íons.

Na seção 6.2, consideraremos os efeitos de adsorção induzida por laser, escrevendo as equações de taxas com base no mecanismo proposto de ionização pela absorção de dois fótons a partir do estado excitado. Examinaremos a interação dos íons com a superfície dielétrica, discutindo particularmente o mecanismo de neutralização dos íons na superfície.

Na seção 6.3, analisaremos de maneira mais quantitativa o modelo apresentado nas seções 6.1 e 6.2, fazendo uma estimativa dos parâmetros desse modelo, e discutiremos sua aplicabilidade ao processo de adsorção induzida por laser e suas limitações.

6.1 Adsorção térmica

O primeiro modelo para descrever o processo de adsorção térmica foi derivado por Langmuir (Langmuir 1918) e é baseado na cinética do processo. A ideia na base do desenvolvimento desse modelo é bastante simples, descrevendo o balanço entre o número de átomos que são adsorvidos e dos que são dessorvidos da superfície, como discutimos no capítulo 1. A taxa de adsorção é dada pelo número de átomos que colidem com a superfície, por unidade de tempo, vezes a probabilidade α do átomo ligar-se à superfície.

$$\begin{aligned} [\text{Taxa de adsorção}] &= \alpha \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} \sigma_0 n \\ &= b n \end{aligned} \tag{6.1}$$

Na equação 6.1, obtida a partir da teoria cinética dos gases (Reif 1965), m é a massa do átomo adsorvido (adsorvato), n é a densidade do vapor atômico e σ_0 é a área considerada de adsorção, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura da superfície.

A taxa de dessorção, por sua vez, depende do número de átomos adsorvidos N , da energia de adsorção E_0 e da temperatura da janela:

$$\begin{aligned} [\text{Taxa de dessorção}] &= -\frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{-E_0}{k_B T}\right) N \\ &= -a N. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Na equação 6.2, τ_0 é o tempo característico do processo de adsorção, da ordem do tempo da colisão entre o átomo e a superfície, tipicamente $(10^{-13} - 10^{-12})$ s (DEBOER 1953). A equação 6.2 pode ser compreendida pensando-se em um ensemble de átomos em um poço quadrado de energia E_0 em contato com um reservatório térmico à temperatura T . A exponencial é o fator de Boltzmann, que dá a probabilidade de encontrar um átomo com energia maior que E_0 , a energia necessária para o átomo escapar do poço de potencial de interação com a superfície.

Juntando as equações 6.2 e 6.1, obtemos a equação de taxa que descreve o processo térmico de adsorção,

$$\frac{dN}{dt} = -aN + bn. \quad (6.3)$$

No equilíbrio, $\frac{dN}{dt} = 0$ e podemos obter o número de átomos adsorvidos N_0 em função da temperatura da superfície e da densidade do vapor atômico,

$$N_0 = \frac{b}{a}n. \quad (6.4)$$

As equações 6.3 e 6.4 descrevem o processo de adsorção térmica. Esse modelo difere do modelo de Langmuir, devido ao termo α da equação 6.1. No modelo de Langmuir, esse termo é uma função do grau de cobertura da superfície e vai a zero quando é atingida uma monocamada. Aqui não fazemos essa restrição, permitindo que a espessura do filme seja de várias camadas atômicas, como pudemos observar experimentalmente.

6.2 Adsorção induzida por laser

O processo de adsorção induzida por laser envolve a ionização do vapor atômico pela absorção direta de dois fótons a partir do estado excitado. Esse mecanismo depende, portanto, da população de átomos no estado excitado da linha D_2 do césio, da probabilidade de

absorção direta de dois fótons a partir desse estado excitado e da interação dos íons gerados com a superfície.

Discutiremos separadamente cada um desses processos, tratando primeiro a interação da radiação com o vapor atômico, que dá origem à população de átomos no estado excitado, e a ionização dos átomos excitados pela absorção direta de dois fótons. Ao deduzir uma expressão para a população no estado excitado, consideramos o processo de colisão de átomos excitados com a superfície e o efeito de saturação do vapor atômico. Como já discutimos na seção 5.3, o processo de colisão diminui a população no estado excitado, o que se reflete diretamente na taxa de crescimento do filme em função da dessintonização do laser de bombeio.

Em seguida, discutiremos a interação dos íons com a superfície. Nessa parte, discutimos que para formar um filme a partir de íons é necessário que os íons sejam neutralizados pela superfície, visto que a repulsão eletrostática inviabilizaria a formação de filmes espessos de íons. Como discutiremos, a neutralização depende da probabilidade de um elétron da superfície ser transferido para o íon. Essa probabilidade depende tanto das propriedades eletrônicas da superfície como das do íon adsorvido.

Dividimos então essa seção em duas partes. Na primeira parte, trataremos do processo de ionização do vapor atômico pela absorção direta de dois fótons a partir do estado excitado. Na segunda parte, descreveremos o processo de interação entre os íons e a superfície, tratando do processo de neutralização.

6.2.1 Absorção direta de dois fótons a partir do estado excitado

A absorção direta de dois fótons pode ser entendida como duas transições consecutivas por um único átomo absorvendo um fóton em cada transição. Primeiro o átomo absorve um fóton, indo para um estado virtual. Desse estado, o átomo absorve um segundo fóton, sendo ionizado. Para completar a transição pela absorção dos dois fótons, é necessário que o átomo absorva o segundo fóton dentro do tempo de vida do estado virtual (Bebb 1966), (Bebb 1967).

A taxa de absorção de dois fótons a partir do primeiro estado excitado, que é igual à taxa de ionização W_{ions} , é proporcional ao produto do fluxo de fótons, Φ , pelo número de átomos

no estado excitado da transição D_2 do césio, N_{6P} (Chin 1984):

$$W_{ions} = \sigma_2 \Phi^2 N_{6P} \quad (6.5)$$

onde σ_2 é a secção de choque de absorção de dois fótons.¹

Reescrevemos a equação 6.5 em função da intensidade do laser de bombeio, usando a relação entre o fluxo de fótons e a intensidade I do laser, $\Phi = I/\hbar\omega$,

$$W_{ions} = \frac{\sigma_2}{(\hbar\omega)^2} I^2 N_{6P}, \quad (6.6)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia de um fóton. Levando em consideração que apenas o fluxo de íons que colide com a superfície é relevante para o processo de adsorção induzida, estimamos o número de átomos no estado excitado considerando apenas o fluxo de átomos que está indo em direção à superfície. Da teoria cinética dos gases, temos que o fluxo de átomos que colide com a superfície é dado por:

$$[\text{Fluxo de átomos}] = \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} n_{6P} \quad (6.7)$$

onde n_{6P} é a densidade de átomos no estado excitado. Multiplicando a equação 6.7 pelo tempo de vida do átomo no estado excitado τ , e pela área de adsorção considerada σ_0 , obtemos o número de átomos no estado excitado que dá origem ao fluxo de íons que colide com a superfície,

$$N_{6P} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} (\tau \sigma_0) n_{6P}. \quad (6.8)$$

Substituindo a equação 6.8 na equação 6.6, obtemos que a taxa de ionização é dada por:

$$W_{ions} = \left[\frac{\sigma_2 \tau \sigma_0}{(\hbar\omega)^2} \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} \right] I^2 n_{6P}. \quad (6.9)$$

A taxa de ionização na equação 6.9 é proporcional à densidade de átomos no estado excitado. Podemos estimar essa densidade a partir das equações de Bloch (Foot 2004). Considerando um sistema de dois níveis escrevemos que, no regime não saturado, a densidade de átomos no estado excitado é dada por

$$n_{6P} = g(\delta) \left(\frac{\sigma_1(\delta)\tau}{\hbar\omega} \right) nI, \quad (6.10)$$

¹A secção de choque de absorção de dois fótons tem dimensão de $[\text{comprimento}]^4 \times [\text{tempo}]$.

onde δ é a dessintonização do laser em relação ao centro da linha D_2 do césio, $\sigma_1(\delta)$ é a secção de choque de absorção de um fóton, τ é o tempo de vida do átomo no estado excitado e n é a densidade de átomos no estado fundamental. O fator $g(\delta)$, que depende da dessintonização do laser, considera a diminuição da população do estado excitado devido às colisões dos átomos excitados com a superfície (ver seção 5.3 e referência (Van Kampen *et al.* 1997)).

Substituindo a equação 6.10 na equação 6.9, obtemos

$$W_{ions} = \left[g(\delta) \sigma_1(\delta) \frac{\sigma_2 \tau^2 \sigma_0}{(\hbar \omega)^3} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \right] I^3 n. \quad (6.11)$$

Para simplificar, definimos o parâmetro $\sigma(\delta)$, que contém todos os termos que estão dentro dos parênteses. Assim, obtemos que a taxa de ionização é dada por,

$$W_{ions} = \sigma(\delta) I^3 n. \quad (6.12)$$

Escrevemos a taxa de adsorção induzida por laser, considerando que ela é proporcional à taxa de ionização, como

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{laser} = p \sigma(\delta) I^3 n. \quad (6.13)$$

onde introduzimos o fator p , que é a probabilidade de um íon que colide com a superfície de ser adsorvido. Como discutiremos mais adiante, essa probabilidade depende do processo de neutralização do íon na superfície.

A equação 6.13 mostra então que a taxa de adsorção induzida por laser varia linearmente com a densidade de átomos no estado fundamental e com o cubo da intensidade do laser de bombeio, o que é coerente com nossas observações experimentais da taxa de crescimento do filme, no regime não saturado.

Obtemos a equação 6.13 considerando que a densidade de átomos no estado excitado varia linearmente com a intensidade do laser de bombeio. Das equações de Bloch para um sistema de dois níveis, temos que a densidade de átomos no estado excitado é, mais geralmente, dada pela equação,

$$n_{6P} \propto \frac{\Omega^2/4}{\delta^2 + \Omega^2/2 + \Gamma^2/4} n \quad (6.14)$$

onde $\Omega^2 \propto I$ e Γ é a largura homogênea da transição, dada pela soma da largura natural e da largura colisional. No limite $\Omega^2 \gg (\delta^2 + \Gamma^2/4)$, a densidade de átomos no estado excitado n_{6P} tende assintoticamente para $n/2$, independente da intensidade do laser de bombeio. Da

equação 6.9, obtemos que, neste caso, a taxa de ionização e, conseqüentemente, a taxa de adsorção induzida é proporcional ao quadrado da intensidade,

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{laser} \propto I^2 n. \quad (6.15)$$

o que reduz a dependência com o cubo da intensidade (equação 6.13) para o quadrado da intensidade no regime saturado, concordando com os resultados experimentais.

A taxa total de adsorção pode então agora ser obtida somando-se a taxa de adsorção térmica com a taxa de adsorção induzida por laser. Assim, das equações 6.3 e 6.13, obtemos:

$$\frac{dN}{dt} = p \sigma(\delta) I^3 n - aN + bn. \quad (6.16)$$

onde consideramos apenas o regime não saturado do vapor atômico. Como discutimos na seção 5.1 do capítulo 4, as taxas de adsorção e de dessorção térmicas, nas condições em que realizamos as medidas experimentais (filmes com espessura menor que 3 nm), são muito menores que a taxa de adsorção por luz. Assim, em primeira aproximação, podemos considerar apenas o primeiro termo da equação 6.16. Os termos de adsorção térmica, assim como os descrevendo processos de difusão, são relevantes apenas para filmes com espessuras maiores que 3 nm, como constatamos em nossas medidas experimentais apresentadas na seção 5.1. Porém, mostraremos que o processo de adsorção térmica é importante no início do processo de adsorção induzida, pois a adsorção térmica determina o estado inicial da superfície, quando inicia-se o processo de adsorção induzida, sendo então determinante na probabilidade p de neutralização dos íons.

6.2.2 Processo de neutralização dos íons adsorvidos na superfície

O processo de adsorção de átomos alcalinos em superfícies metálicas é estudado há bastante tempo, sendo anterior a publicação do modelo de Langmuir de adsorção. No caso da adsorção de césio em uma superfície de tungstênio, observou-se que, a adsorção desses átomos, causa uma diminuição na função trabalho desse material (Kingdon & Langmuir 1924).

Com o aprofundamento das pesquisas nesse campo, vários experimentos foram realizados com diferentes tipos de superfícies e adsorvatos, não se restringindo apenas a superfícies metálicas. Assim, foram também estudadas superfícies dielétricas e semi-condutoras.

Observando-se o mesmo comportamento, a diminuição da função trabalho das superfícies com o aumento de átomos alcalinos adsorvidos (Brause *et al.* 1997), (Brison *et al.* 2007). Alguns modelos teóricos foram propostos para explicar esse fenômeno, sendo o primeiro modelo em primeiros princípios formulado por R. W. Gurney, baseado na superposição da função de onda do átomo e da superfície (Gurney 1935).

Vamos então examinar a situação em que um íon se aproxima de uma superfície metálica, caracterizada por uma distribuição eletrônica com energia de Fermi ϵ_F . Lembramos que, no caso que nós estudamos, i) a superfície não é puramente metálica, mas dielétrica, eventualmente com um certo grau de cobertura térmica por átomos de césio; ii) a energia de Fermi pode depender desse grau de cobertura, ou seja, ter um valor diferente de uma superfície limpa. Na figura 6.1, ilustramos o potencial de interação de um elétron com uma superfície metálica na presença de um íon, mostrando uma superposição entre as funções de onda do

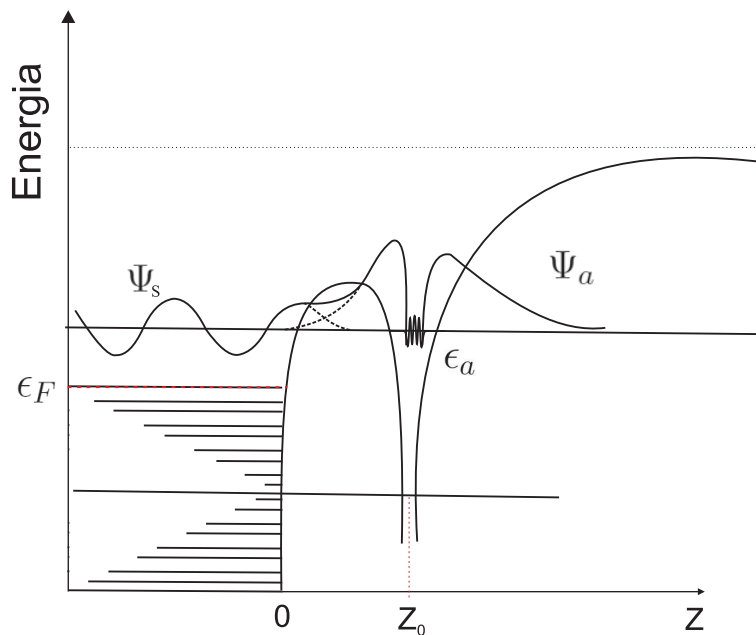


Figura 6.1 – Potencial de interação entre um elétron e uma superfície com um íon localizado à distância z_0 da superfície. O sólido ocupa o espaço $z < 0$. ψ_s e ψ_a são as funções de onda do elétron no substrato e no átomo, respectivamente. ϵ_F é a energia de Fermi do substrato sólido e ϵ_a a energia do nível atômico disponível [Figura adaptada da referência (Gadzuk 1967)].

elétron no metal e a no átomo, o que aumenta a probabilidade de transição de um elétron da superfície para o íon. Podemos então calcular a probabilidade do íon ser neutralizado, ou probabilidade de transição de um elétron da estrutura de banda da superfície para um nível

eletrônico disponível do átomo.

Essa probabilidade depende da diferença de energia entre o nível de Fermi da superfície ϵ_F e o nível eletrônico do íon ϵ_a , como também da largura Δ desse nível. Podemos escrever que a probabilidade é dada por

$$p = \frac{\sum_{\vec{k}} |T_{\vec{k}a}|^2 L(\epsilon_{\vec{k}}, \epsilon_a, \Delta) f(\epsilon_{\vec{k}}, \epsilon_F, T)}{\sum_{\vec{k}} |T_{\vec{k}a}|^2 L(\epsilon_{\vec{k}}, \epsilon_a, \Delta)} \quad (6.17)$$

onde, $T_{\vec{k}a} = \langle \vec{k} | V | a \rangle$ é a probabilidade de transição do nível $|\vec{k}\rangle$ da superfície para o nível $|a\rangle$ do íon, V é o potencial de interação íon superfície, $f(\epsilon_k, \epsilon_F, T)$ é a distribuição de Fermi da superfície e $L(\epsilon_{\vec{k}}, \epsilon_a, \Delta)$ é uma lorentziana de largura Δ centrada em ϵ_a (van Wunnik & Los 1983).

Consideramos um elétron de massa m , confinado em duas dimensões na região de área l^2 . A energia ϵ e o vetor de onda k do elétron são relacionados através da relação de dispersão,

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (6.18)$$

As condições de contorno dão origem à quantização da energia, onde k pode assumir os valores,

$$k = \frac{2\pi}{l}(q^2 + s^2) \quad (6.19)$$

com q e s números inteiros. Para valores grandes de l , o intervalo entre estados $\vec{k}$ torna-se praticamente contínuo. Os somatórios em $\vec{k}$, na equação 6.17, podem assim ser substituídos por uma integral no espaço $\vec{k}$:

$$\sum_{\vec{k}} (...) \rightarrow \left(\frac{l}{2\pi}\right)^2 \int (...) d^2k. \quad (6.20)$$

Reescrevemos a equação 6.20 em coordenadas polares, cujo elemento de área é dado por

$$\begin{aligned} d^2k &= dk_x dk_y \\ &= k d\theta dk \end{aligned}$$

obtemos,

$$\sum_{\vec{k}} (...) \rightarrow 2\pi \left(\frac{l}{2\pi}\right)^2 \int (...) k dk, \quad (6.21)$$

onde o fator 2π é devido à integração em θ . Diferenciando a equação 6.18, $d\epsilon = 2 \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) k dk$ e substituindo em 6.21, trocamos a variável de integração no espaço k para a energia, obtendo:

$$\sum_{\vec{k}} (...) \rightarrow \pi \left(\frac{l}{2\pi} \right)^2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \int (...) d\epsilon. \quad (6.22)$$

Substituindo 6.22 na equação 6.17, obtemos

$$p = \frac{\int |T(\epsilon)|^2 L(\epsilon, \epsilon_a, \Delta) f(\epsilon, \epsilon_F, T) d\epsilon}{\int |T(\epsilon)|^2 L(\epsilon, \epsilon_a, \Delta) d\epsilon}, \quad (6.23)$$

onde as constantes são canceladas e escrevemos $T_{\vec{k}a}$ como uma função da energia $T(\epsilon)$. Para obtermos uma solução analítica, consideramos que a lorentziana $L(\epsilon, \epsilon_a, \Delta)$, pode ser aproximada por uma função delta,

$$L(\epsilon, \epsilon_a, \Delta) = \delta(\epsilon - \epsilon_a). \quad (6.24)$$

Essa aproximação é bastante grosseira, pois a lorentziana é consideravelmente alargada pela interação átomo-superfície (van Wunnik & Los 1983). Entretanto essa aproximação permite obter expressões simples que não afetam de maneira significativa as conclusões obtidas para interpretação das medidas experimentais. A função $f(\epsilon, \epsilon_F, T)$ é dada pela equação,

$$f(\epsilon, \epsilon_F, T) = \frac{1}{1 + \exp(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T)}, \quad (6.25)$$

que dá a distribuição de elétrons dentro da estrutura de banda da superfície. Essa função é usada para descrever a distribuição de elétrons em um superfície metálica. Para superfícies dielétricas e semi-condutoras, devemos fazer algumas modificações devido à estrutura de bandas ser mais complexa.

Substituindo 6.24 e 6.25 na equação, 6.23 obtemos

$$p = \frac{\int \frac{|T(\epsilon)|^2}{1 + \exp(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T)} \delta(\epsilon - \epsilon_a) d\epsilon}{\int |T(\epsilon)|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_a) d\epsilon}. \quad (6.26)$$

onde o denominador é a integral de normalização, que dá a probabilidade de transição considerando uma completa sobreposição do nível do íon (que, rigorosamente, tem uma distribuição lorentziana), com os elétrons da estrutura de banda. O numerador dá a probabilidade

das transições que estão dentro da superposição entre as funções $L(\epsilon, \epsilon_a, \Delta)$ e $f(\epsilon, \epsilon_F, T)$. Integrando a equação 6.26, obtemos

$$p = \frac{1}{1 + \exp(\epsilon_a - \epsilon_F)/k_B T}. \quad (6.27)$$

A equação 6.27 dá a probabilidade de neutralização do íon em função da diferença de energia $(\epsilon_a - \epsilon_F)$ entre o nível disponível do íon e a energia do nível de Fermi. Quando essa diferença de energia é muito grande (e positiva), a probabilidade de neutralização é nula. Porém, como discutimos no início da seção, é conhecido que a função trabalho de uma superfície diminui com a adsorção de átomos alcalinos. Considerando esse efeito da diminuição da função trabalho em função do número de átomos adsorvidos, reescrevemos a equação 6.27, usando a relação $\Phi = -\epsilon_F$, onde Φ é a função trabalho, e obtemos:

$$p = \frac{1}{1 + \exp(\Phi + \epsilon_a)/k_B T}. \quad (6.28)$$

Existem vários modelos dos quais se pode obter uma expressão analítica para a variação da função trabalho em função do grau de cobertura da superfície (Brison *et al.* 2007). O modelo atualmente mais usado é conhecido na literatura como o modelo de Topping, derivado por J. Topping (Topping 1927). Do modelo de Topping, obtém-se que a variação da função trabalho é dada por

$$\Delta\Phi = -\frac{d}{\epsilon_0} n_{ad} \times \left(1 + \frac{9\alpha_0}{4\pi\epsilon_0} n_{ad}^{3/2}\right)^{-1} \quad (6.29)$$

onde n_{ad} é a densidade de átomos adsorvidos, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, α_0 é a polarizabilidade do cézio e d é o momento de dipolo induzido. Esse modelo é baseado no fato de que o átomo alcalino, quando adsorvido, forma uma ligação iônica parcial com a superfície, criando uma camada dipolar. O campo elétrico gerado pela camada dipolar modifica a estrutura de banda da superfície, diminuindo a função trabalho (Ishida 1991).

Como primeira aproximação, consideramos apenas a dependência linear da variação da função trabalho com a densidade de átomos adsorvidos,

$$\begin{aligned} \Delta\Phi &= -\frac{d}{\epsilon_0} n_{ad} \\ &= -\left(\frac{d n_m}{\epsilon_0}\right) \theta, \end{aligned} \quad (6.30)$$

onde usamos a relação $n_{ad} = n_m \theta$, com n_m a densidade de átomos em uma monocamada e θ o grau de cobertura da superfície. Da equação 6.30, podemos então obter a função trabalho

$\Phi = \Phi_0 + \Delta\Phi$ na forma:

$$\Phi = -\gamma\theta + \Phi_0, \quad (6.31)$$

onde definimos $\gamma = (d n_m / \epsilon_0)$ e Φ_0 é a função trabalho da superfície limpa. Substituindo a equação 6.31 em 6.28, e lembrando que $\epsilon_a < 0$, podemos escrever $\epsilon_a = -|\epsilon_a|$ e obtemos,

$$p = \frac{1}{1 + \exp [-(\gamma\theta + |\epsilon_a| - \Phi_0)/k_B T]}. \quad (6.32)$$

A equação 6.32 descreve a variação da probabilidade de neutralização em função do grau de cobertura da superfície. Essa probabilidade depende da temperatura da superfície, da estrutura eletrônica do adsorvato e da estrutura de banda da superfície. Analisaremos a seguir as características da função p dada pela equação 6.32. Primeiro, analisamos a função p em função de $\gamma\theta$, onde as faixas de variação de $\gamma\theta$ foram estimadas a partir de (Brison *et al.* 2007). Para diferentes valores $(\Phi_0 - |\epsilon_a|)$, plotamos as três curvas mostradas na Figura 6.2. Essas curvas mostram que a função p (equação 6.32) apresenta uma transição de fase

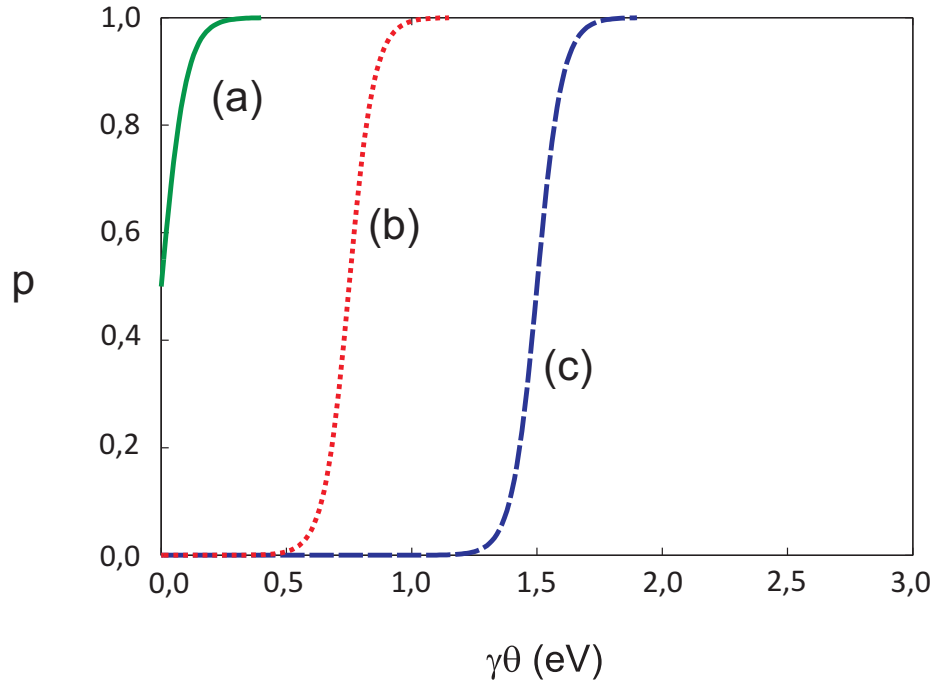


Figura 6.2 – Função p em função de $\gamma\theta$ para várias condições iniciais. Curva (a) $\Phi_0 - |\epsilon_a| = 0,0$ eV, o sistema não apresenta limiar, (b) $\Phi_0 - |\epsilon_a| = 0,75$ eV e (c) $\Phi_0 - |\epsilon_a| = 1,5$ eV, o sistema apresenta um limiar dado pela diferença dos parâmetros.

que depende dos parâmetros $(|\epsilon_a|$ e $\Phi_0)$. A diferença entre esses dois parâmetros define o

limiar da transição de fase e, dependendo dos valores, podemos prever comportamentos do processo de adsorção induzida, como mostrado pelas curvas Figura 6.2.

Podemos então a partir da equação 6.32 estimar o número de átomos adsorvidos quando ocorre a transição de fase. Primeiro, escrevemos o grau de cobertura θ , em função do número de átomos adsorvidos,

$$\theta = \frac{N}{N_m} \quad (6.33)$$

onde N_m é o número de átomos em uma monocamada. O limiar é obtido tomando-se,

$$\gamma\theta + |\epsilon_a| - \Phi_0 = 0. \quad (6.34)$$

Substituindo 6.33 na equação 6.34 obtemos,

$$\gamma \frac{N}{N_m} + |\epsilon_a| - \Phi_0 = 0. \quad (6.35)$$

Isolando N na equação 6.35 e definindo $N = N_L$ o número de átomos no limiar, temos:

$$N_L = \frac{N_m}{\gamma} (\Phi_0 - |\epsilon_a|). \quad (6.36)$$

Usando a equação 6.4, podemos determinar a densidade do vapor atômico para a qual temos N_L átomos adsorvidos, a qual chamamos de densidade do limiar n_L ,

$$N_L = \frac{b}{a} n_L. \quad (6.37)$$

Substituindo a equação 6.36 em 6.37 obtemos,

$$n_L = \frac{aN_m}{b} \left(\frac{\Phi_0 - |\epsilon_a|}{\gamma} \right). \quad (6.38)$$

Portanto, o limiar depende dos parâmetros a e b , que são funções da energia de adsorção E_0 , da constante de tempo de residência do átomo adsorvido τ_0 e da temperatura da superfície, assim como de parâmetros que dependem das propriedades eletrônicas da superfície e do adsorvato.

Substituindo 6.32 em 6.16, obtemos a equação de taxa que descreve o processo de adsorção induzida por laser,

$$\frac{dN}{dt} = \sigma(\delta) \frac{nI^3}{1 + \exp [-(\gamma\theta + |\epsilon_a| - \Phi_0)/k_B T]} - aN + bn. \quad (6.39)$$

Usando as equações 6.33 e 6.36, podemos escrever de uma forma simplificada a equação 6.39 em função do número de átomos adsorvidos, obtendo a equação,

$$\frac{dN}{dt} = \sigma(\delta) \frac{nI^3}{1 + \exp \left[-\frac{\gamma}{N_m k_B T} (N - N_L) \right]} - aN + bn, \quad (6.40)$$

que descreve o processo de adsorção induzida por laser.

6.3 Análise do modelo e estimativa dos parâmetros

Nas seções anteriores, desenvolvemos o modelo que trata o processo de adsorção induzida por laser, obtendo a equação de taxa 6.40, que descreve o processo de adsorção induzida em função da intensidade do laser de bombeio I , da densidade do vapor atômico n , da temperatura T , da superfície e dos parâmetros: N_L número de átomos no limiar, N_m número de átomos em uma monocamada, $\sigma(\delta)$ definido na equação 6.11, γ e de a e b que são parâmetros relacionados à taxa de adsorção e de dessorção térmica, respectivamente. Nessa seção, faremos a estimativa de alguns dos parâmetros acima, fazendo uma comparação do modelo com os resultados experimentais.

Análise do modelo

A equação de taxa que descreve o processo de adsorção térmica, como discutido na seção 6.1, é dada por

$$\frac{dN}{dt} = -aN + bn \quad (6.41)$$

onde $a = \frac{1}{\tau_0} \exp \left(\frac{-E_0}{k_B T} \right)$, $b = \alpha \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \sigma_0$ e o número de átomos adsorvidos no equilíbrio térmico, $\frac{dN}{dt} = 0$, é dado por $N_0 = \frac{bn}{a}$.

Obtivemos vários resultados da variação da taxa de adsorção em função da densidade para diferentes condições. As curvas apresentadas na Figura 6.3 foram obtidas mantendo-se fixos os parâmetros intensidade $4,2 \text{ mW/mm}^2$ e dessintonização $-1,5 \text{ GHz}$ do laser de bombeio em relação ao centro da absorção linear da linha D_2 ($F_4 \rightarrow F' = 3, 4$ e 5), à temperatura ambiente.

Do modelo teórico formulado, obtemos que o limiar é caracterizado por uma quantidade N_L de átomos adsorvidos, no regime térmico, que depende apenas da estrutura eletrônica dos

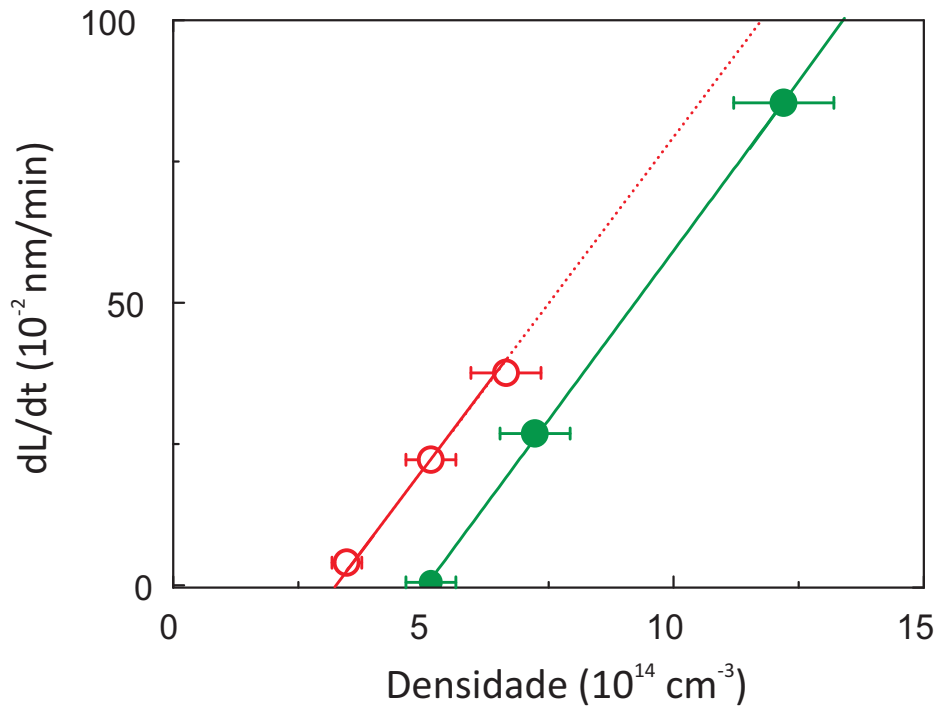


Figura 6.3 – Taxa de dessorção em função da densidade para duas temperaturas diferentes da janela de quartzo. Círculos abertos obtida para uma temperatura da superfície de 190°C e a círculos preenchidos para uma temperatura de 215°C .

átomos adsorvidos e da estrutura de banda da superfície (equação 6.36). Assim, no limiar, as curvas devem ter a mesma quantidade de átomos termicamente adsorvidos. Supondo que o modelo esteja correto, os números de átomos no limiar dessas curvas, denotados por N_1 e N_2 respectivamente, são iguais. Usando a condição de equilíbrio, temos

$$\frac{b_1 n_1}{a_1} = \frac{b_2 n_2}{a_2}, \quad (6.42)$$

com

$$a_i = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T_i}\right), \quad (6.43)$$

$$b_i = \alpha \sqrt{\frac{k_B T_i}{2\pi m}} \sigma_0, \quad (6.44)$$

onde $i = 1, 2$. Substituindo as equações 6.43 e 6.44 na equação 6.42, obtemos:

$$T_1^{1/2} \exp\left(\frac{E_0}{k_B T_1}\right) n_1 = T_2^{1/2} \exp\left(\frac{E_0}{k_B T_2}\right) n_2. \quad (6.45)$$

onde as constantes τ_0 , σ_0 e α são canceladas. Isolando E_0 na equação 6.45, temos:

$$E_0 = \frac{1}{\beta_1 - \beta_2} \ln \left[\left(\frac{T_2}{T_1} \right) \frac{n_2}{n_1} \right], \quad (6.46)$$

onde definimos $\beta_i = \frac{1}{k_B T_i}$. Dos dados experimentais dessas curvas, sintetizados na tabela 6.1, obtemos $E_0 = 0,38 \text{ eV}$. Esse valor está em bom acordo com valores obtidos usando

n_1	$5,06 \cdot 10^{14}$	cm^{-3}
T_1	215	$^{\circ}\text{C}$
n_2	$3,2 \cdot 10^{14}$	cm^{-3}
T_2	190	$^{\circ}\text{C}$

Tabela 6.1 – Dados do limiar das curvas da Figura 6.3.

outras técnicas (Bouchiat *et al.* 1999, Stephens *et al.* 1994, Bonch-Bruevich *et al.* 1997a). Ressaltamos aqui que a determinação da energia de adsorção com a técnica descrita nesta seção constitui um resultado interessante *per se*, porque, ao mesmo tempo que a energia de adsorção é um parâmetro fundamental para a descrição dos processos de adsorção e de des-adsorção em superfícies, sua determinação experimental requer em geral técnicas relativamente complexas e resultados são escassos na literatura.

Estimativa dos parâmetros

Continuamos a análise do modelo vamos estimar os parâmetros a e b da equação 6.41. Essa equação é uma equação diferencial de primeira ordem facilmente integrável. Para a condição de contorno $N(t=0) = N_i$, obtemos a solução,

$$N(t) = \frac{bn}{a} + \left(N_i - \frac{bn}{a} \right) \exp(-at) \quad (6.47)$$

que dá o número de átomos adsorvidos em função do tempo, no regime térmico. Para obter o parâmetro b/a , medimos como o número de átomos adsorvidos varia em função da densidade do vapor atômico, mantendo-se a temperatura da superfície constante. Na Figura 6.4, mostramos um dos resultados experimentais, para a temperatura da superfície de quartzo de 215°C , onde inicialmente temos uma densidade $n_1 = 4,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Variamos a densidade para $n_2 = 2,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e detectamos uma variação no número de átomos adsorvidos.

Essas medidas são realizadas dentro da condição de equilíbrio térmico. Assim, temos que

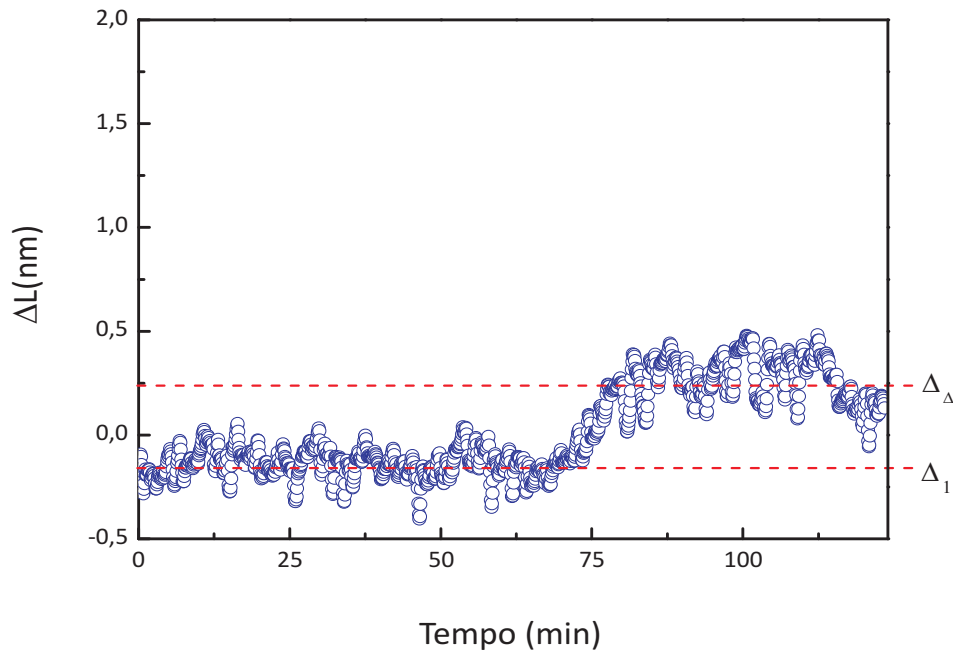


Figura 6.4 – Medida da variação do número de átomos adsorvidos em uma superfície de quartzo à temperatura constante de 215°C, variando a densidade do vapor atômico de $4,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ para $2,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

o número de átomos adsorvidos para cada condição é dado por,

$$N_1 = \frac{b}{a} n_1; \quad (6.48)$$

$$N_2 = \frac{b}{a} n_2. \quad (6.49)$$

Observe que as constantes a e b são as mesmas nas equações 6.48 e 6.49. Subtraindo-se a equação 6.49 da equação 6.48, obtemos:

$$N_2 - N_1 = \frac{b}{a} (n_2 - n_1). \quad (6.50)$$

Multiplicando 6.50, por $\left(\frac{2r}{N_m}\right)$ e usando a equação 6.57,

$$L_1 = \frac{2r}{N_m} N_1,$$

$$L_2 = \frac{2r}{N_m} N_2,$$

temos,

$$(L_2 - L_1) = \left(\frac{2rb}{aN_m}\right) (n_2 - n_1). \quad (6.51)$$

Escrevemos a equação 6.51 como

$$\Delta L = \left(\frac{2rb}{aN_m}\right) \Delta n \quad (6.52)$$

onde $\Delta L = L_2 - L_1$ e $\Delta n = n_2 - n_1$. Da equação 6.52, podemos obter a razão b/a , que é dada por,

$$\frac{b}{a} = \left(\frac{N_m}{2r} \right) \frac{(\Delta L/2)}{\Delta n}. \quad (6.53)$$

onde dividimos a variação da espessura ΔL por dois, correção introduzida devido a fato de medirmos a adsorção nas duas janelas da célula.

Do resultado experimental mostrado na Figura 6.4, obtemos os valores de ΔL , Δn e N_m é estimado dividindo-se a área de um átomo adsorvido pela área do feixe de sonda,

$$N_m = \left(\frac{R}{r} \right)^2$$

onde $R \simeq 1 \text{ mm}$ é o raio do laser sonda e $r \simeq 0,26 \text{ nm}$ é o raio atômico do átomo de césio. Substituindo os dados da tabela 6.2 na equação 6.53 obtemos $b/a \approx 2,6 \times 10^{-8} \text{ m}^3$. No método usado para obter o valor de b/a , supomos que a absorção do laser sonda por

ΔL	0,4	nm
Δn	$2,14 \times 10^{14}$	cm^{-3}
N_m	$1,48 \times 10^{13}$	átomos

Tabela 6.2 – Dados experimentais usados para estimar a razão b/a .

moléculas formadas por colisões de átomos de césio é desprezível comparado com a absorção dos átomos adsorvidos na superfície.

Se conhecermos o valor da taxa de dessorção a , podemos então determinar o valor da taxa de adsorção b e do coeficiente de adsorção α , lembrando que:

$$b = \alpha \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \sigma_0. \quad (6.54)$$

Reescrevemos então a equação 6.47, obtemos

$$(N - N_0) = (N_i - N_0) \exp(-at). \quad (6.55)$$

Escrevemos a equação dessa forma, pelo fato de que nas medidas experimentais não medimos o número absoluto de átomos adsorvidos, mas a diferença em relação à condição de equilíbrio N_0 . Podemos usar essa equação para determinar a taxa de dessorção a , formando primeiro um filme com o laser de bombeio e medindo a diminuição da espessura desse filme (número

inicial de átomos adsorvidos N_i) quando o laser é desligado, com os parâmetros térmicos (temperatura e densidade atômica) mantidos constantes.

Adequando-se às medidas experimentais, escrevemos a equação 6.55 em função da espessura do filme formado, que é a grandeza que nós medimos. A espessura L do filme pode ser escrita em função do número de átomos adsorvidos. Primeiro usamos que a espessura é dada por:

$$L = 2rN_c \quad (6.56)$$

onde r é o raio dos átomos adsorvidos e N_c é o número de camadas. A razão entre o número de átomos adsorvidos pelo número de átomos que forma uma monocamada é igual ao número de camadas, assim podemos reescrever 6.56, em função do número de átomos adsorvidos,

$$L = \frac{2r}{N_m} N. \quad (6.57)$$

Multiplicando-se a equação 6.55 por $\frac{2r}{N_m}$, obtemos:

$$(L - L_0) = (L_i - L_0) \exp(-at) \quad (6.58)$$

onde definimos $L_0 = \frac{2r}{N_m} N_0$, $L_i = \frac{2r}{N_m} N_i$. Nos experimentos, medimos $\Delta L = L - L_0$. Assim, escrevemos:

$$\Delta L = \Delta L_i \exp(-at), \quad (6.59)$$

que é a equação que usamos para ajustar aos dados experimentais.

Na Figura 6.5, apresentamos uma medida experimental da taxa de dessorção em função do tempo, mantendo-se constantes a densidade do vapor atômico, em $12,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e a temperatura da superfície de quartzo em 215°C . Primeiro, formamos na superfície de quartzo um filme induzido por laser, de aproximadamente $1,5 \text{ nm}$ de espessura. O laser em seguida é bloqueado e medimos a taxa de dessorção.

Ajustando a equação 6.59 aos dados experimentais, Figura 6.5, obtemos o parâmetro $a \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Vale ressaltar aqui que esse valor caracteriza de fato a taxa de dessorção na interface entre um filme de cézio, formado em um substrato de quartzo, e um vapor de cézio, podendo *a priori* ser diferente do valor da taxa de dessorção na interface entre o substrato de quartzo e o vapor de cézio. De fato, a grandeza $1/a$, que representa o tempo médio de residência dos átomos no poço de potencial da superfície tem o valor $1/a \approx 10^3$

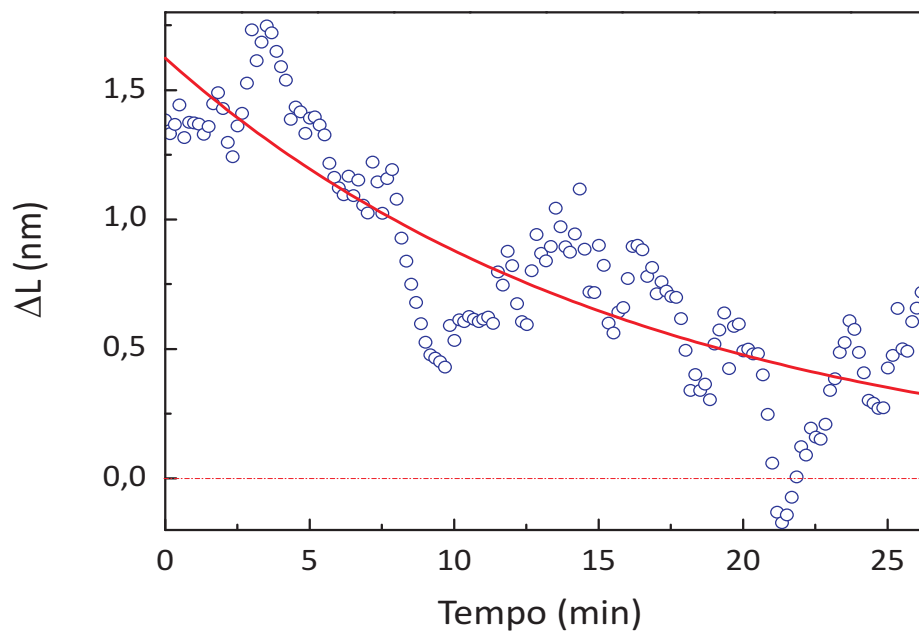


Figura 6.5 – Processo de dessorção térmica em uma superfície de quartzo a 215°C e com a densidade do vapor atômico de $12,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Mede-se a diminuição de espessura do filme quando o feixe de bombeio que formou esse filme é bloqueado, em $t = 0$. A equação 6.59 foi ajustada aos dados experimentais, obtendo-se o parâmetro $a \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

s, um tempo extremamente longo. Os valores típicos medidos para átomos alcalinos em superfícies de pyrex ou de safira são da ordem de 10^{-5} - 10^{-3} s a temperatura ambiente (Gozzini *et al.* 1992, Bloch *et al.* 1992, Stephens *et al.* 1994, Werij *et al.* 1986). Pela expressão 6.2 de a , espera-se que o tempo de residência seja menor para temperaturas mais elevadas. Claramente, o tempo medido, da ordem de dezenas de minutos, é característico de um sistema diferente (íons neutralizados em uma superfície com cobertura parcial de cério), que precisaria ser estudado mais detalhadamente.

Usando esse valor de a na expressão $b/a \approx 2,6 \times 10^{-8} \text{ m}^3$ e na equação 6.54, encontramos $b \approx 2,6 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $\alpha = 1,2 \times 10^{-7}$. De novo, encontramos valores atípicos para um sistema vapor alcalino/superfície dielétrica. O valor de α usualmente utilizado na literatura para esse sistema é $\alpha \approx 1$. Esse valor de a muito pequeno é coerente com um tempo de residência muito longo (ou, dito de outra maneira, de uma taxa de dessorção muito pequena). Entretanto, a razão b/a foi medida no regime térmico de baixa cobertura, enquanto que o valor de a foi medido com um filme “espesso” formado a partir de íons neutralizados. Assim, a dedução tentativa de um valor de b a partir dessas duas medidas indica que os parâmetros

a e b não são diferentes para adsorção de átomos neutros e para a adsorção de íons seguida pelo processo de neutralização.

Podemos determinar limites para alguns parâmetros. Começando pelo fato que o coeficiente α é, no máximo, igual a 1 (quando todos os átomos incidentes são adsorvidos), escrevemos:

$$b = \alpha \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \sigma_0 \leq \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \sigma_0, \quad (6.60)$$

assim calculamos o termo a direita para $T = 215^\circ\text{C}$, $\sigma_0 = \pi \times 10^{-6} \text{ m}^2$, encontramos o limite superior para b a essa temperatura: $b \leq 2,2 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Usamos então o valor de $b/a \simeq 2,6 \times 10^{-8} \text{ m}^3$ determinado acima para estimar um valor superior para a : $a \leq 4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Da equação 6.2 deduzimos finalmente um limite inferior para o tempo de residência a 215°C , $\tau_r = 1/a \geq 250 \text{ }\mu\text{s}$ e para a constante de tempo τ_0 (equação 6.43), usando o valor $E_0 = 0,38 \text{ eV}$ determinado acima: $\tau_0 \geq 3 \times 10^{-8} \text{ s}$. O valor usualmente usado de $10^{-13} - 10^{-12} \text{ s}$ (DEBOER 1953) é apenas indicativo, tendo sido medidos tempos ordens de grandeza diferentes em superfícies metálicas ou semicondutoras (Wang & Seebauer 2001). Particularmente, experiências realizadas no nosso grupo com átomos de césio em uma superfície de quartzo têm determinado um valor de τ_0 de fato em torno de 10^{-8} s (De Freitas *et al.* 2002).

Conclusões e perspectivas

O foco principal desse trabalho de tese é o estudo da interação entre átomos e superfície, na presença da radiação laser, seguindo uma linha de pesquisa desenvolvida no Grupo de Física Atômica e Lasers, onde essa tese foi desenvolvida. Esse trabalho de pesquisa é constituído por várias contribuições, tanto no problema da interação átomo-superfície, como no desenvolvimento de técnicas de instrumentação, particularmente no desenvolvimento de técnicas de estabilização de lasers de diodo que são importantes em laboratórios de física atômica.

Durante esse trabalho de tese, implementamos três técnicas de estabilização de lasers de diodo em uma linha atômica. Usamos uma técnica conhecida na literatura como DAVLL, para o qual apresentamos uma inovação que consiste em aplicar o sinal de realimentação no controle de temperatura do laser. Desenvolvemos ainda duas novas técnicas, completamente originais, baseadas nos efeitos não-lineares da propagação de feixes laser em vapores atômicos. A primeira versão da técnica que chamamos de ANGELLS (acrônimo para “Atomic Non-linearly GEnenerated Laser Locking Signal”) usando um único feixe, e a segunda versão, que chamamos de ANGELLS saturado com maior resolução de estabilização.

Estudamos sistematicamente o processo de adsorção induzida de átomos de césio por laser em uma superfície dielétrica (safira e quartzo), o que constitui a principal contribuição dessa tese. Observamos que tal processo dá origem à formação de um filme metálico de césio na interface vapor-dielétrico. Identificamos que esse processo é causado pela adsorção de íons de césio (Cs^+), na superfície dielétrica, seguida pela neutralização desses íons na superfície, que ficam ligados de forma estável.

Explicamos que a ionização do vapor atômico é causada pela absorção direta de dois fótons a partir do estado excitado da linha D_2 do césio. Esse resultado é obtido a partir de medidas da taxa de crescimento do filme usando dois lasers independentes, onde mostramos que a fase relativa dos lasers permite identificar o processo de absorção direta de fótons a partir do estado excitado.

Demonstramos teoricamente que, a partir desse mecanismo de ionização proposto, conseguimos explicar nossas observações experimentais. No regime não saturado a dependência cúbica da taxa de crescimento do filme em função da intensidade do laser de bombeio, e quadrática no regime saturado do vapor atômico. Explicamos também, a dependência linear da taxa de crescimento do filme em função densidade do vapor atômico, o que é característico de um processo que envolve um único átomo. Assim como, explicamos a dependência da taxa de crescimento do filme em função da dessintonização do laser de bombeio que apresenta um buraco no centro da linha, causada pela diminuição da população de átomos no estado excitado devido a colisões desses átomos com a superfície.

Tratamos a interação dos íons com a superfície considerando que os íons adsorvidos na superfície devem ser neutralizados, o que torna possível a formação do filme metálico de césio a partir dos íons gerados. Demostramos que a neutralização é possível apenas levando-se em consideração o efeito da diminuição da função trabalho da superfície dielétrica, causada pela adsorção inicial de átomos neutros de césio na superfície.

Desta forma, o processo de adsorção dos íons ocorre apenas quando temos inicialmente uma quantidade suficiente de átomos neutros adsorvidos na superfície dielétrica que possibilita a neutralização dos íons. Tal processo dá origem ao limiar das curvas da taxa de crescimento do filme em função da densidade do vapor atômico. Mostramos que essa quantidade inicial de átomos neutros adsorvidos necessária para neutralização depende das características da estrutura da banda da superfície, da estrutura eletrônica do adsorvato e de como a função trabalho varia em função do número de átomos neutros adsorvidos.

Esses resultados permitem uma compreensão bastante completa dos mecanismos de adsorção de átomos na presença da luz laser ressonante, levantando questões sobre processo de interação entre átomos neutros em superfície dielétricas, assim como a interação de íons com a superfície dielétrica, parcialmente modificada pela adsorção de átomos neutros.

Adicionalmente estudamos, o regime inicial de formação do filme metálico até espessuras menores que 3 nm. A formação de filmes com espessuras maiores fica como perspectiva para novos trabalhos, visando o uso dessa técnica como uma técnica de litografia. Destacamos também a implementação de técnicas para sondar a formação do filme, particularmente a técnica de absorção de um laser não ressonante pelo filme metálico, que foi usada para obter a taxa de crescimento e a espessura do filme, com uma resolução sub-nanométrica. Essa técnica torna possível o estudo de processos não estudados nessa tese, como o processo de difusão térmica dos átomos adsorvidos, processo de dessorção por luz e a formação de clusters estágio inicial da formação do filme.

Apêndice

Pressão de vapor do césio

Pressão de vapor ou pressão de vapor de equilíbrio é a pressão exercida por um vapor em equilíbrio térmico com a sua fase condensada (líquido ou sólido) em uma dada temperatura em um sistema fechado. A pressão do vapor pode ser determinada em função da temperatura da fase condensada usando a equação de Kirchhoff (Stone *et al.* 1966),

$$\log P_v = a + \frac{b}{T} + cT + d \log T \quad (1)$$

onde P_v é a pressão de vapor, em Pascal; T a temperatura, em Kelvin, da fase condensada e os parâmetros a , b , c e d são determinados experimentalmente. Para o césio, os valores dos parâmetros são dados na Tabela 1 (Steck 2003).

a	8,22127
b	4006,048
c	0,00060194
d	0,19623

Tabela 1 – Parâmetros obtidos experimentalmente usados na equação de Kirchhoff para obter a pressão de vapor do césio em função da temperatura.

Usando a pressão de vapor calculada a partir da equação 1 e a equação do gás ideal podemos obter a densidade do vapor atômico. Na Figura 1, apresentamos os gráficos com a pressão de vapor e a densidade do vapor atômico em função da temperatura da fase líquida do césio.

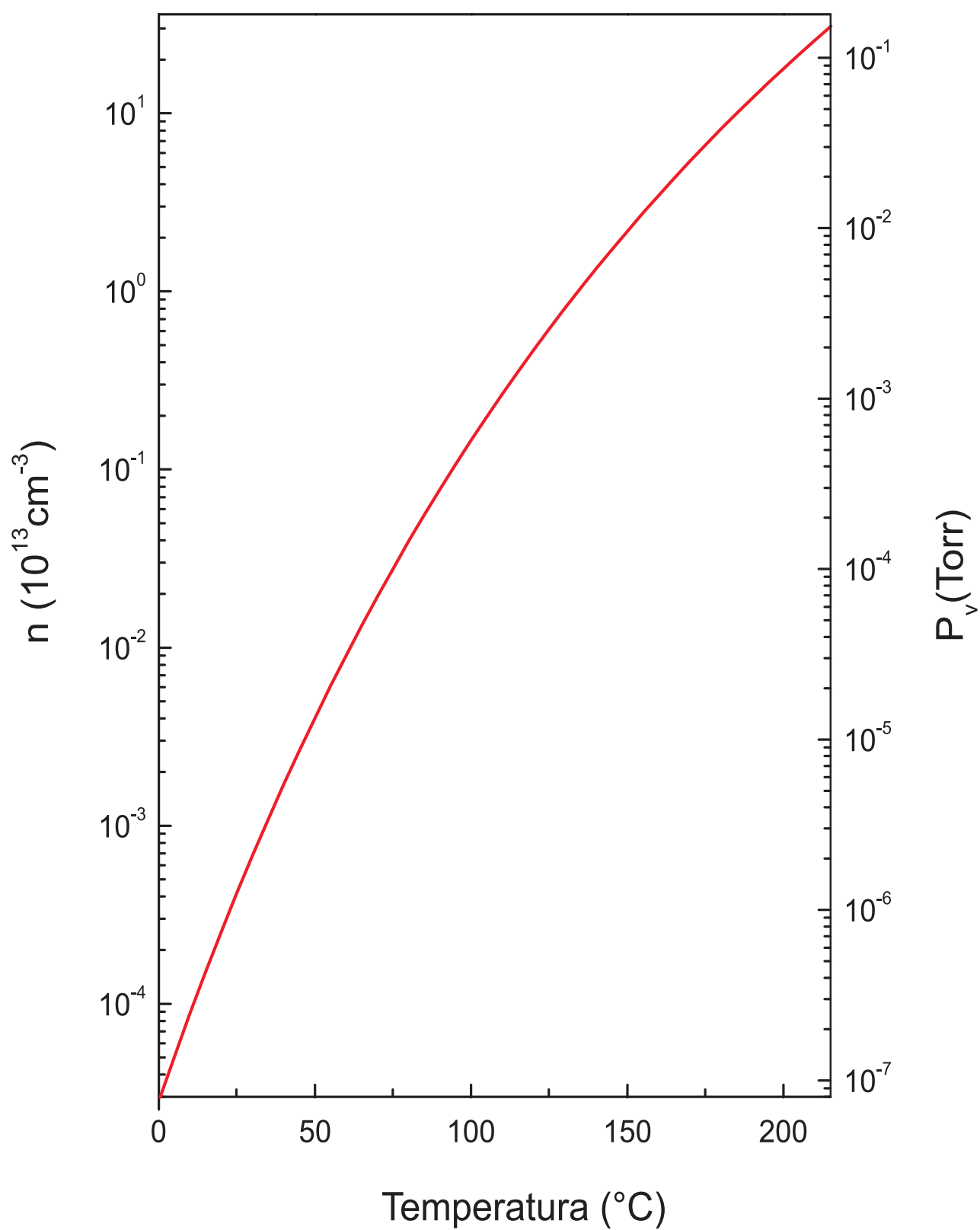


Figura 1 – Gráfico da densidade e da pressão de vapor do césio em função da temperatura do reservatório.

Artigos publicados

2D MATTER WAVES GUIDED IN VAN DER WAALS POTENTIALS OF DIELECTRIC SURFACES

WELITON M. SOARES, THIERRY PASSERAT DE SILANS,
MARCOS ORIÁ and MARTINE CHEVROLLIER*

*Laboratório de Espectroscopia Ótica – D.F. – Universidade Federal da Paraíba,
Cx. Postal 5008, 58051-970 João Pessoa – PB, Brazil*

**martine@otica.ufpb.br*

Received 30 September 2008

The dipolar interaction between neutral atoms and non-resonant surfaces results in attractive potentials. We describe here techniques to probe these interactions, particularly focussing in mechanisms to selectively prepare adsorption quantum states. The control of the external degrees of freedom of atoms very close to a surface allows one, in the one hand, to get values for the parameters of the potentials between neutral atoms and solid surfaces and, on the other hand, to develop schemes to explore matter behavior at low dimensionality. As an application for the 2D confined atomic matter-wave we consider Bloch oscillation for atoms in a periodic surface potential.

Keywords: Quantum adsorption; surface van der Waals attraction; Bloch oscillations.

PACS numbers: 03.75.-b, 03.65.Ge, 34.35.+a, 68.43.-h, 68.65.Cd

1. Introduction

The interest in the interactions between atoms and surfaces is an old one. The advent of the quantum theory boosted their formal study, with the works of London¹ and Lennard-Jones² in the 1930's and Lifschitz in the 1960's.³ These studies are related to long-range interactions, i.e. the interactions having effects at distances from the surface of the order of λ , the typical wavelength of the optical transitions of the gas atom. Short range, repulsive interactions, related to the overlap between the electrons of the atom and those of the substrate, occur on distances of the order of the atomic dimensions and are thus negligible at λ . From the general expression for the interaction between a neutral atom and a solid surface, two limit regimes can roughly be distinguished, depending on the distance z to the surface: i) For $z < \lambda/2\pi$, the dominant term is the surface van der Waals interaction, scaling as $-C_3/z^3$, with C_3 the van der Waals coefficient. ii) For $z > \lambda/2\pi$ and ground state atoms, the dominant term is the Casimir-Polder one, asymptotically scaling as $-\alpha_{stat}/z^4$ (α_{stat} is the static polarizability), while the excited atoms experience more complex couplings with the surface.⁴

The experimental observation of van der Waals and Casimir signature, frequently requiring low temperatures and high vacuum, depends on the improvement of experimental techniques, and, until recently, the main results essentially consisted in thermodynamics or scattering measurements,⁵ which are limited to the study of atoms in their ground state.⁶ Very first experiments had measured the deflection of ground-state atoms beams by conducting surfaces.^{7,8}

Laser techniques have later been used to prepare or to probe excited states, measuring cavity-QED effects such as the change in the rate of relaxation, in highly excited atoms^{9–11} and Selective Reflection has appeared as well adapted to measure surface van der Waals-related energy shifts on short-lived resonant transitions of alkali atoms close to dielectric surfaces,^{12,13} using atomic thermal vapors.

The advent of techniques of atoms manipulation with lasers¹⁴ opened the way to the development of new configurations to study atom-surface interactions. Bose-Einstein Condensates (BEC) of atoms could be approached to surfaces to probe the Casimir potential¹⁵ as well as its temperature dependence.¹⁶ The attractive van der Waals interaction has been evidenced and measured through the modifications it induces in a number of phenomena, such as the reflection of atoms by an optical dipolar¹⁷ or magnetic¹⁸ repulsive force on a surface, the diffraction of atoms by diffraction gratings¹⁹ or the specular reflection of cold atoms on a surface, modified by quantum reflection on the attractive surface potential.²⁰

Besides their use as probes to measure surface interactions, cold atoms close to surfaces have found a lot of applications in atom optics^{21,22} or in the modern industry of micro- and nanoelectronics where the control of the fabrication processes has already reached the atomic-level scale.²³ Cold atoms are thus now routinely manipulated by optical evanescent fields or, in atom chips,²⁴ by magnetic guides near solid substrates. However, such artificial matter-wave guides are designed to extend beyond the typical range of the intrinsic surface interaction, so that the van der Waals interaction can often be either avoided or neglected. The use of the intrinsic surface-interaction well as a bidimensional wave guide has been proposed²⁵ and detailed analysis have been done in order to consider the efficiency of a loading mechanism and of the dissipation by interaction of the adsorbed atoms with the solid thermal excitations.^{26,27} It has been shown that optical techniques are particularly suitable to selectively load surface potentials. Moreover, such laser techniques may allow an improvement of orders of magnitude in the resolution of measurements of the atom-surface interaction strength in comparison to atoms scattering, an indirect experimental technique to deduce the surface potential shape from adsorption resonances measurements.²⁸ Other applications for these natural wave guides can be envisioned, as will be stressed below.

2. Quantum Adsorption in Surface Bound States

For low-energy incident atoms, i.e. for atoms with a de Broglie wavelength of the order of the spatial extension of the attractive interaction potential, the formal

treatment has to be quantal for the atomic center of mass. The potential well $V_0(z)$ formed by the combination of the short-range repulsive and the long-range attractive potentials exhibits discrete bound levels of energy, labeled v , for the center of mass, in the electronic state (n, J) :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi_{n,J} \Phi_{v,l}(\vec{r}, t), \quad (1)$$

where the additional index l characterizes effects other than the lateral potential $V_0(z)$ on the center-of-mass motion (see section 3). Such discrete adsorption levels behave as bidimensional wave guides for adsorbed atoms, as the atomic waves $\Psi(\vec{r}, t)$ are confined in the direction perpendicular to the surface and are almost free to propagate in the planes parallel to the surface. 2D gases loaded into traps close to surfaces have been proposed and demonstrated.^{29,30} However, these waveguides are constituted by artificial (optical or magnetic) traps, at distances of the order of 1 μm , where the van der Waals forces are already very weak, so that atoms trapped in their discrete bound levels are not interacting with the surface. On the other hand, atoms adsorbed in bound levels of the surface potential itself constitute a probe to the surface potential, very sensitive to its spatial details, and can be used to further study these interaction potentials, in a variety of atom/surface systems. The first step towards the theoretical description of the quantum adsorption of atoms in a surface potential consists in calculating the energy and the wavefunction of the center-of-mass bound levels, by solving the time independent Schrödinger equation

$$\epsilon_v \phi_v(z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi_v(z) + V_0(z) \phi_v(z), \quad (2)$$

for the surface potential $V_0(z)$ and the eigenfunctions $\phi_n(z)$ of the bound levels of energies ϵ_n . We investigate systems consisting of alkali or light (He) atoms incident on dielectric surfaces.

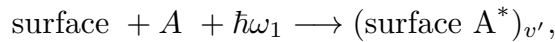
The choice of dielectric substrates is partly driven by the experimental requirement of transparency in order to optically excite and detect the vapor atoms. The isolating properties of dielectrics are also an issue in these study, since one needs to avoid any parasitic charge effect at the interface. With regards to the gas atoms, the choice of alkali atoms is mainly motivated by their wide use in laser cooling, trapping and manipulation. Cesium and rubidium atoms are very easy to trap in a Magneto Optical Trap (MOT), where they can be cooled down to temperatures of the order of one hundred μK . However, both Cs and Rb are heavy atoms, and the depth of the adsorption well for Cs and Rb atoms on a dielectric surface is of the order of 0.5 eV : for instance, calculations of Cs adsorption levels on a silica surface show that the number of bound levels in the ground as well as in the excited electronic state is larger than 300³¹ and the highest energy levels are only separated by a few MHz (a few tens of μK). However, a light atom on a dielectric surface is expected to exhibit much less bound levels. Let us consider two of such systems: He/LiF and Li/LiF. A typical system in scattering experiments, He/LiF has been shown to have 4 bound levels only. The resolution of Eq. (2) for the Li/LiF system

and a Morse potential reveals the existence of 18 bound levels in the Li electronic bound state, the highest two levels being separated by a few hundreds of GHz, or, equivalently, by a few tens of K, which is much higher than the typical temperature of Li atoms cooled in a MOT (150 μ K).¹⁴ This significant separation should permit a good resolution of detection as well as of selective population of these adsorption levels. In such a well-defined state, the adsorbed atoms behave like in a 2D waveguide, being only confined in the surface-perpendicular z direction.

Surface bound states have been observed in scattering experiments, where resonances can be seen for wave vectors $\vec{k}_i = (\vec{K}_i, k_{i,z})$ of the atomic beam incident on the surface such that the kinetic energy associated to the z -component $k_{G,z}$ of the elastically G-diffracted wave coincides with the energy of a bound level of the surface potential: $k_{G,z}^2 = \vec{k}_i^2 - (\vec{K}_i + \vec{G})^2 = -|\epsilon_v|$. The energies of the bound levels, inferred by varying the energy and/or incidence angle of the beam, are next used to build back the spatial functional dependence of the surface potential. For the atom/surface systems where it applies, this technique has allowed a very precise determination of the adsorption energies.²⁸ It is however restricted to light, ground-state atoms on crystalline surfaces.

2.1. Atom-surface photoassociation

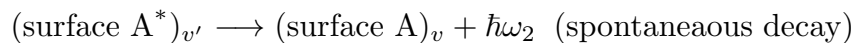
Our proposal to realize the 2D surface waveguide by selectively loading a surface potential well is to realize a laser-mediated photoassociation between a free atom and the surface.²⁶ Photoassociation is a well known technique in molecular physics, used to create excited molecules from two ground states atoms. Cold atoms photoassociation allows one to sensitively probe the molecular potential, once the process is slower than the states lifetime.³² In our case, the process can be schematized through:



where A represents a neutral atom.

A free, cold, ground state atom, incident on a surface and excited by a resonant laser to a bound state of the electronic excited level, goes through a process that may be thought of as a photoassociation between the free ground-state gas atom and its instantaneous electric image in the surface, leading thus to a long-range pseudo-molecule (see Fig. 1).

The excited pseudo-molecule formed may decay, either spontaneously or induced by a second laser, to a bound state of its electronic ground level:



It can also decay to a free state and escape the surface trap. The efficiency of either the photoassociation, the Raman, or the decay processes depends on the transition

probabilities, which are directly proportional to the overlap of the initial and of the final states, through the Franck-Condon (FC) factors. Regarding the decaying step, the atom-surface potentials are very favorable to a decay into ground bound states, due to the similar spatial dependence and extension of the electronic ground and excited states, both scaling as $-1/z^3$. This constitutes a significant difference with the atom-atom photoassociation, where the transitions occur between an excited state scaling as $-1/z^3$ and the ground state scaling, in the case of a homonuclear collision, as $-1/z^6$. The FC factors relevant in a two-step loading of the surface ground bound states are shown in Fig. 2 and Fig. 3 for the Li/LiF system.²⁶

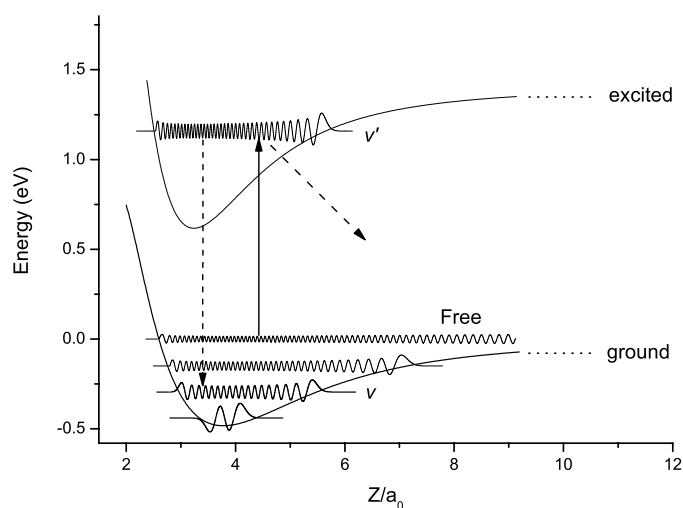


Fig. 1. Photoassociation principle scheme for cold atoms incident on a surface. The surface potentials are shown for the electronic ground and excited states, together with the incoming free wave function and vibrational wave functions. The solid arrow represents the photoassociation process, from the ground free state to an excited bound level. The dashed arrows indicate spontaneous decay to either a free or a ground bound state.

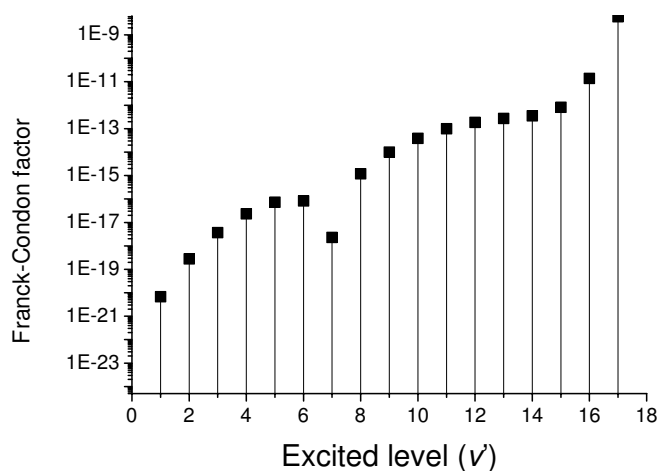


Fig. 2. Frank-Condon factors calculated for transitions between surface bound states v' of the $2P_{1/2}$ -asymptotic excited electronic level and the free incident state of Li atoms (energy $E=142 \mu\text{K}$) on a LiF surface.

The determination of the stationary population of a given ground bound level takes into account the photoassociation and photodissociation (the PA laser couples an excited bound level to free ground states as well) rates, the spontaneous decay and, when it applies, the efficiency of the Raman process from a ground free to a ground bound state. The interactions with the surface phonons represent the upper limit to the bound states lifetime. For instance, we show in Ref. 26 that the lowest bound level for the Li/LiF system can accumulate 10^4 atoms in a fraction of ms if the temperature of the LiF surface is 10 K, so that transitions from this level to the higher ones are maintained at a very small rate. For reasons of stability, applications demand atoms adsorbed in a ground bound states. Yet, the detection and characterization of all the bound states of the excited level should be a challenging and decisive step into the knowledge of the system.

2.2. Toward experimental observation of the adsorption quantum states

As highlighted before, the initial atomic free-state thermal energy spread has to be small in order that the photoassociation spectrum be well resolved. Therefore, our group first studied the behavior of a MOT-cooled Cs atoms sample as it was approached to a dielectric surface.³³ In the configuration of this experiment, the low number of cold atoms at distances of a fraction of micrometer from the surface represented a limiting issue in their preparation to be optically probed.

In a beautiful experiment, by Hakuta and co-workers,³⁵ free, cold atoms in a MOT, laser-excited to bound levels of the excited electronic state, have their fluorescence detected as they decay either to bound or to free states of the ground level. The optical detection, through coupling of the atomic fluorescence to guided

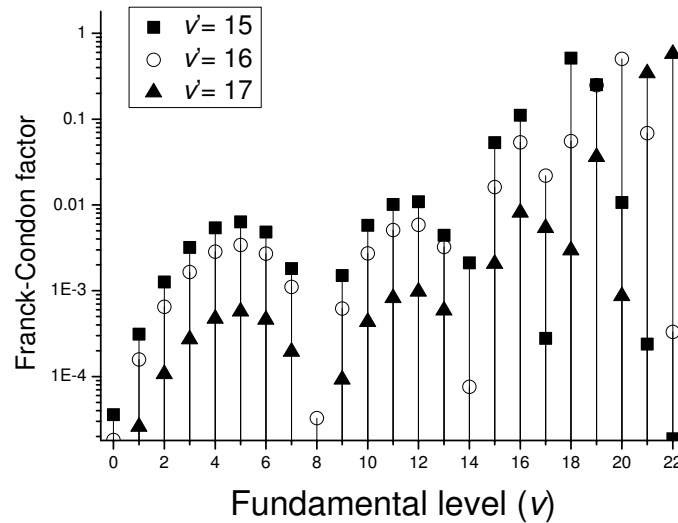


Fig. 3. Frank-Condon factors calculated for transitions between surface bound states v' of the $2P_{1/2}$ -asymptotic excited electronic level and surface bound states v of the $2S_{1/2}$ -asymptotic ground electronic level of Li atoms on a LiF surface.

modes of an optical nanofiber, overcomes some limitations pointed out before: the nanometric dimensions of the tapered fiber result in a relatively small decreasing of the number of cold atoms in the MOT around it and the high efficiency of the fluorescence coupling to the fiber mode allow for a very sensitive detection. The observed signal agrees well with the theoretical calculations of the bound atoms spectrum, but the process still misses resolution to assign quantum numbers and energies to the observed bound levels.

A clear demonstration of laser-induced adsorption has been made by Balykin and co-workers.³⁴ In their experiment, the surface potential well is loaded through the energy-pooling mechanism, whereby the collision between two excited atoms results in the decay of one of them back to the ground state, the released energy being transferred to the internal degrees of freedom of the second atom. In the case where the collision occurs close to the surface, where the contribution of the attractive surface potential is significant, the decaying atom has a reasonably high probability of ending in a bound state of this potential. The large kinetic energy of the atoms (tens of meV) in the thermal ($T=300$ to 500 K) atomic vapor, as well as the energy of the over-heated-surface phonons, which is higher than the separation between any two adjacent bound levels, lead to the population of all the discrete bound levels of the electronic ground state. The detection technique, while clearly showing and characterizing the expected steps of the adsorption process, does not discriminate the bound states, but appears as a promising way to prepare high resolution atomic nano-patterns on surfaces.

3. Bloch Oscillations in 2D Surface Periodic Potentials

The interaction potential between the surface and the atoms as used in the bound states calculations through Eq. (2) has so far treated the surface as a perfect plane, so that the interaction strength only depends on the z coordinate. The actual potential exhibits a structure along the surface, due to the localization of the substrate atoms (see Fig. 4). Particularly, for a crystalline substrate, this 2D structure is periodical and the potential energy at position $\vec{r}$ can be expanded in a Fourier series:

$$V(\vec{r}) = V_0(z) + \sum_{\vec{G} \neq 0} V_{\vec{G}}(z) e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}}, \quad (3)$$

where $\vec{r} = (\vec{R}, z)$, with $\vec{R}$ the $\vec{r}$ projection on the surface plane $z = 0$, $\vec{G} = (m \frac{2\pi}{d}, q \frac{2\pi}{d})$ a reciprocal lattice vector and d the lattice constant. The term $V_0(z)$ represents the lateral average potential that we have treated so far.

The general problem of a quantum particle in a periodic potential is well understood.³⁶ For instance, the wave function of a free electron in a solid crystal is modulated with the period of the crystalline lattice. Such electrons, if submitted to a static force, will exhibit an oscillatory behavior, known as Bloch Oscillations (BO) whose prediction dates back to 1928.³⁷ The observation of this phenomenon,

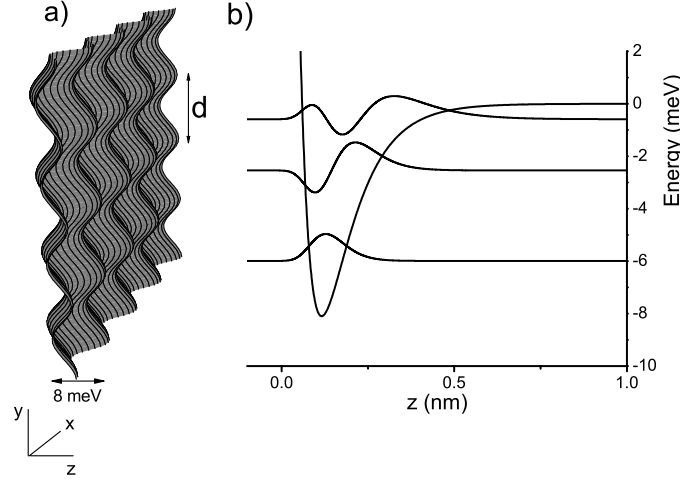


Fig. 4. a) Bidimensional potential of a crystalline surface ($x - y$ plane) and b) lateral average potential. We show the bound states and the corresponding wavefunctions for He on a LiF (0,0,1) surface (see text).

however, had to wait until the late 1980s, when technological advancements allowed the building of superlattices to overcome difficulties such as the scattering of the electronic waves by impurities, at a rate comparable to or higher than the BO frequency.³⁸ Since then, BO have been predicted and observed in other systems of particles in periodic potentials, such as cold atoms in optical lattices⁴⁰ or photons in a gradient of refractive index.³⁹ We propose to study BO in a system of cold atoms adsorbed in well-defined energy levels of a crystalline surface periodic potential. In order to have matter waves in a well defined potential state we consider here systems as He/LiF or Li/LiF, already discussed in the first sections. Then, we need to obtain the wave functions, solutions of the Schrödinger equation for the potential defined in Eq. (3).

3.1. Bloch functions for the adsorbed atoms

We write the total hamiltonian of the system, $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$ as the sum of one term acting on the lateral coordinate only, $H_1(z)$ and one term acting on the parallel coordinates, $H_2(\vec{R})$, plus a coupling term:

$$\begin{aligned}
 H &= H_1(z) + H_2(\vec{R}) + \Delta V(\vec{R}, z); \\
 H_1(z) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_0(z) \right]; \\
 H_2(\vec{R}) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \bar{V}(\vec{R}) \right].
 \end{aligned} \tag{4}$$

The periodic potential $[V(\vec{r}) - V_0(z)]$ contributes to the second term through its average value in each adsorption level v :

$$\bar{V}(\vec{R}) = \sum_v \sum_{\vec{G} \neq 0} \int \phi_v^*(z) V_{\vec{G}} \phi_v(z) dz e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}}. \tag{5}$$

In a first step, we neglect the coupling $\Delta V(\vec{R}, z)$ between the perpendicular and the parallel directions. The eigenfunctions solutions of the time independent Schrödinger equation for the hamiltonian $H_1(z) + H_2(\vec{R})$ are therefore products of eigenfunctions $\phi_v(z)$ of H_1 (see Eq. (2)) and of 2D Bloch waves $\chi_{v,l}^{\vec{K}}(\vec{R})$, eigenfunctions of H_2 , with quasimomentum $\vec{K}$ and eigenvalues $E_{v,l}^{\vec{K}}$:

$$\varphi_{v,l}^{\vec{K}}(\vec{r}) = \phi_v(z) \chi_{v,l}^{\vec{K}}(\vec{R}). \quad (6)$$

The eigenvalues $(\epsilon_v + E_{v,l}^{\vec{K}})$ of the time independent Schrödinger equation for the hamiltonian $H_1(z) + H_2(\vec{R})$ are now distributed in periodic energy bands, labeled (v, l) , in each lateral adsorption level v . The amplitude of possible BO is directly proportional to the depth of the band where the atom is adsorbed. The analysis of BO for a specific system demands therefore the determination of its energy bands. We illustrate the procedure with He atoms on a LiF(001) surface. The interaction describing this system is modeled through a Morse corrugated potential:⁴¹

$$V(\vec{r}) = D \left[e^{-2\alpha(z-z_0+Q(\vec{R}))} - 2e^{-\alpha_1(z-z_0)} \right], \quad (7)$$

with $D = 8.03$ meV, $\alpha = 1.35 \text{ \AA}^{-1}$, $\alpha_1 = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$, $z_0 = 1.0 \text{ \AA}$ and $Q(\vec{R}) = h \left(\cos(\frac{2\pi}{d}x) + \cos(\frac{2\pi}{d}y) \right)$, with $h = 0.102 \text{ \AA}$ and $d = 2.84 \text{ \AA}$.

The first few bands for the ground vibrational state of this system are shown in Fig. 5.

3.2. Bloch oscillations

The acceleration of the surface in a direction parallel to the surface plane $z = z_0$ results in an inertial force $\vec{F}$ on the adsorbed atoms and, consequently, in oscillations of the particles in the modified potential, provided that the resulting force is weak enough so that tunneling between adjacent bands can be neglected. If we take an initial state in the form of Eq. (6), the time evolution of the system when the external static force is switched on will be determined by the time dependent Schrödinger equation:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_{\vec{K}'}(\vec{R}, z, t)}{\partial t} = (H - \vec{F} \cdot \vec{R}) \Psi_{\vec{K}'}(\vec{R}, z, t). \quad (8)$$

We look for the solution as a superposition of Houston functions:⁴²

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{K}'}(\vec{R}, z, t) &= \sum_{v,l} C_{v,l}^{\vec{K}'} \phi_v(z) \exp\left(-\frac{i\epsilon_v t}{\hbar}\right) \chi_{v,l}^{\vec{K}'}(\vec{R}, t) \\ &= \sum_{v,l} C_{v,l}^{\vec{K}'} \varphi_{v,l}^{\vec{K}'}(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (9)$$

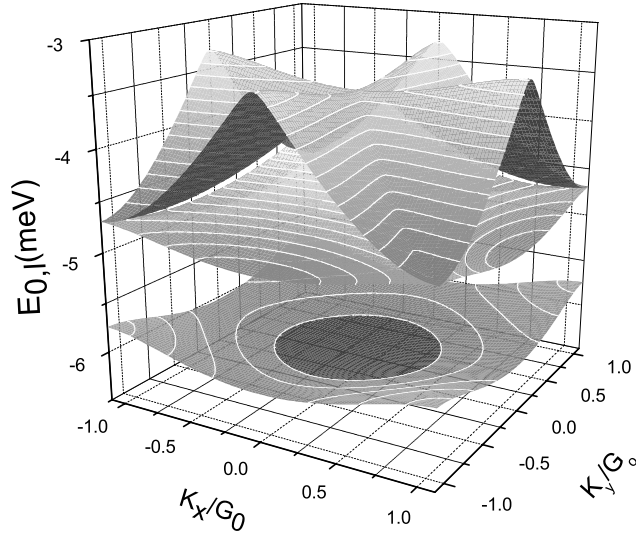


Fig. 5. Energy bands for the translational motion of particles adsorbed on a periodic surface. These three bands correspond to the lowest adsorption level ($v=0$) of He in LiF(001) surface. The width of the first band is $\Delta E = 0.5 \text{ meV}$.

with

$$\chi_{v,l}^{\vec{K}'}(\vec{R}, t) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau E_{v,l}^{K'(\tau)} \right) \chi_{v,l}^{\vec{K}'}(\vec{R}), \quad (10)$$

and $\vec{K}' = \vec{K}(t=0) + \frac{\vec{F}t}{\hbar}$.

We calculate the classical trajectory of atoms adsorbed in the ground band when they are submitted to the static force $\vec{F}$. The BO amplitude along a given direction is inversely proportional to the component of the force in this direction: $\Delta x = \Delta E_{v=0,l=0}/2F_x$, where Δx and F_x are the BO amplitude and the applied force along the Ox direction, respectively, and $\Delta E_{v=0,l=0}$ is the total depth of the first band in the ground vibrational state. The oscillations can be observed in Fig. 6, where the static force components are different along the directions Ox and Oy of the surface of the LiF crystal. The BO period is given by $T_{BO} = \hbar/(Fd)$, with $\hbar$ and d defined in Eq. (7).

Both the amplitude and the period are reduced by a increasing in the lattice parameter d : as occurs for electrons in a crystalline lattice, the way to circumvent the limitation of real crystals (where the lattice parameter can not be varied at will) is to create a super-lattice with a much bigger parameter. The configuration we chose to explore consists in spatially alternating two materials with slightly different properties (potential depth, corrugation,...) so that the new periodicity emerging be the one of the crystals alternation. The new lattice parameter can easily be made of the order of tens of the original (monocrystal) lattice parameters. The next stage in refining the super-lattice model is to treat the problem of two crystals, each one characterized by a potential energy of the form Eq. (7). This problem is beyond the present paper purpose and will be published elsewhere.

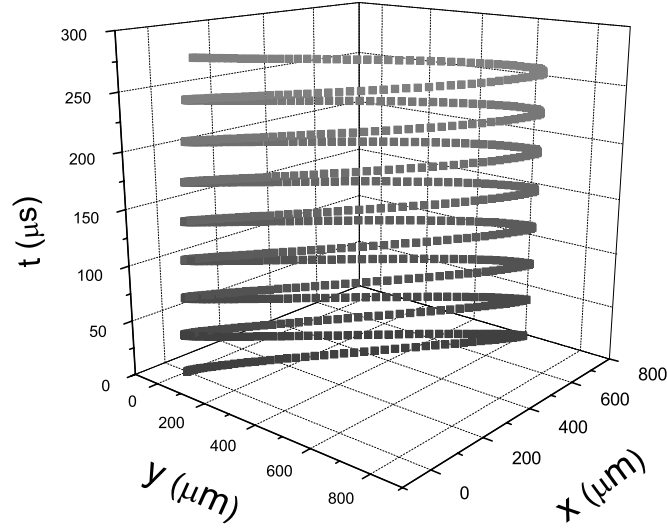


Fig. 6. Time evolution of the bi-dimensional Bloch oscillatory motion of He atoms on an accelerated LiF surface, for $F_x = F_y = F$. $F/m = 10^7 \text{ m/s}^2$, with m the atom's mass.

3.3. Dynamics and losses

Among the possible lifetime-limiting processes, the electric and magnetic perturbations are neglected in this work because they are orders of magnitude less important on a crystalline than on a metallic⁴³ or on a glass⁴⁴ surface. The temporal evolution of the wavepacket in the periodic surface potential is therefore only limited, on the one hand, by scattering of the atoms with lattice defects and, on the other hand, by temperature-dependent atom-phonon interactions. For practical applications, we treat separately the interaction of matter waves with the Einstein phonons and the interchanges with bulk phonons. For He adsorbed on a cold LiF surface ($T \approx 4K$), we find that the interaction with bulk phonons, polarized perpendicularly to the surface, leads to relaxation rates⁴⁵ $\Gamma_{0,0} = 5.4s^{-1}$, $\Gamma_{1,0} = 6 \cdot 10^3s^{-1}$ and $\Gamma_{2,0} = 3.7 \cdot 10^5s^{-1}$. We used, for the surface phonons, the coherence length of 300 Å that is usually considered in the scattering of He atoms in LiF surfaces.⁴⁶ In these conditions, we find $C_{0,0}^{K_0(t)} \gg C_{v',l'}^{K_0(t)}$, for $(v',l') \neq (v,l)$, meaning that atomic transitions to higher bands or adsorption levels can be neglected. We determine a lifetime of atoms in the $(0,0)$ state of approximately $0.1s$, defining a characteristic limiting time for the wave dynamics in this example with He atoms. The inclusion of the coupling term $\Delta V(\vec{r}, z)$ in the model, by creating escaping channels between bands, has also the effect of decreasing the lifetime of atoms in a given band, but only in a small amount, as long as $\Delta V(\vec{r}, z)$ can be treated as a perturbation of the decoupled hamiltonian $H_1(z) + H_2(\vec{R})$.

4. Conclusions

In conclusion, we discussed the use of laser photoassociation to selectively prepare quantum adsorption states in the van der Waals surface potential. We have shown

that atoms trapped in a periodic surface potential represent an original configuration to explore quantum transport phenomena.

We have done calculation to get cold alkali and He atoms trapped in the lower level of the adsorption potential of a crystalline surface and presented light atoms as convenient systems to explore new matter-wave coherent-processes, exploring surface lattices periodic structure.

References

1. F. London, *Z. Phys.* **63**, 245 (1930).
2. J. E. Lennard-Jones, *Trans. Far. Soc.* **28**, 333 (1932).
3. E. M. Lifshitz, *Sov. Phys. JETP* **2**, 73 (1956).
4. S. Haroche, in *Fundamental Systems in Quantum Optics, Les Houches 1990*, eds. J. Dalibard, J.-M. Raimond and J. Zinn-Justin (North-Holland, Amsterdam, 1992), p. 767.
5. D. Fariás and K.-H. Rieder, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1575 (1998).
6. A. S. Sanz and S. Miret-Artés, *Phys. Rep.* **451**, 37 (2007).
7. D. Raskin and P. Kusch, *Phys. Rev.* **179**, 712 (1969).
8. A. Shih and V. A. Parsegian, *Phys. Rev. A* **12**, 835 (1975).
9. A. Anderson, S. Haroche, E.A. Hinds, W. Jhe and D. Meschede, *Phys. Rev. A* **37**, 3594 (1988).
10. V. Sandoghdar, C. I. Sukenik and E. A. Hinds, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 3432 (1992).
11. C. I. Sukenik, M. G. Boshier, D. Cho, V. Sandoghdar and E. A. Hinds, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 560 (1993).
12. M. Oriá, M. Chevrollier, D. Bloch, M. Fichet and M. Ducloy, *Europhys. Lett.* **14**, 527 (1991).
13. M. Chevrollier, M. Fichet, M. Oriá, G. Rahmat, D. Bloch and M. Ducloy, *J. Phys. II France* **2**, 631 (1992).
14. H. J. Metcalf and P. van der Straten, *Laser Cooling and Trapping* (Springer-Verlag, New York, 1999).
15. D. M. Harber, J. M. Obrecht, J. M. McGuirk and E. A. Cornell, *Phys. Rev. A* **72**, 033610 (2005).
16. J. M. Obrecht, R. J. Wild, M. Antezza, L. P. Pitaevskii, S. Stringari and E. A. Cornell, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 063201 (2007).
17. A. Landragin, J.-Y. Courtois, G. Labeyrie, N. Vansteenkiste, C. I. Westbrook and A. Aspect, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1464 (1996).
18. A. K. Mohapatra and C. S. Unnikrishnan, *Europhys. Lett.* **73**, 839 (2006).
19. R. E. Grisenti, W. Schollkopf, J. P. Toennies, C. C. Hegerfeldt and T. Kohler, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1755 (1999).
20. F. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 987 (2001).
21. C. Adams, M. Sigel and J. Mlynek, *Phys. Rep.* **240**, 143 (1994).
22. O. Alloschery, R. Mathevet, J. Weiner and H. J. Lezec, *Opt. Express* **14**, 12568 (2006).
23. K. Tanaka, *Thin Solid Films* **341**, 120 (1999).
24. J. Fortágh and C. Zimmermann, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 235 (2007).
25. E. G. Lima, M. Chevrollier, O. di Lorenzo, P. C. Segundo and M. Oriá, *Phys. Rev. A* **62**, 013410 (2000).
26. T. Passerat de Silans, B. Farias, M. Oriá and M. Chevrollier, *Appl. Phys. B* **87**, 367 (2006).
27. Fam Le Kien, S. Dutta Gupta and K. Hakuta, *Phys. Rev. A* **75**, 062904 (2007).

28. A. P. Jardine, S. Dworski, P. Fouquet, G. Alexandrovicz, D. J. Riley, G. Y. H. Lee, J. Ellis and W. Allison, *Science* **304**, 1790 (2004).
29. P. Desbiolles and J. Dalibard, *Opt. Commun.* **132**, 540 (1996).
30. E. A. Hinds, M. G. Boshier and I. G. Hugues, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 645 (1998).
31. Fam Le Kien and K. Hakuta, *Phys. Rev. A* **75**, 013423 (2007).
32. K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett and P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 483 (2006).
33. M. Chevrollier, E. G. Lima, O. di Lorenzo, A. Lezama and M. Oriá, *Opt. Commun.* **136**, 22 (1997).
34. A. E. Afanasiev, P. N. Melentiev and V. I. Balykin, *JETP Lett.* **86**, 172 (2007).
35. K. P. Nayak, P. N. Melentiev, M. Morigana, Fam Le Kien, V. I. Balykin and K. Hakuta, *Opt. Express* **15**, 5431 (2007).
36. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).
37. F. Bloch, *Zeit. Phys.* **52**, 555 (1928).
38. J. Feldmann, K. Leo, J. Shah, D. A. B. Miller, J. E. Cunningham, T. Meier, G. von Plessen, A. Schulze, P. Thomas and S. Schmitt-Rink, *Phys. Rev. B* **46**, 7252 (1992); K. Leo, P. H. Bolivar, F. Brüggemann and R. Schwedler, *Solid State Commun.* **84**, 943 (1992).
39. R. Sapienza, P. Costantino and D. Wiersma, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 263902 (2003); H. Trompeter, W. Krolikowski, D. N. Neshev, A. S. Desyatnikov, A. A. Sukhorukov, Y. S. Kivshar, T. Persch, U. Peschel and F. Lederer, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 053903 (2006).
40. M. Ben Dahan, E. Peik, J. Reichel, Y. Castin and C. Salomon, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4508 (1996).
41. V. Celli, D. Eichenauer, A. Kaufhold and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **83**, 2504 (1985).
42. W. V. Houston, *Phys. Rev.* **57**, 184 (1940).
43. J. M. McGuirk, D. M. Harber, J. M. Obrecht and E. A. Cornell, *Phys. Rev. A* **69**, 062905 (2004).
44. M. A. Bouchiat, J. Guéna, Ph. Jacquier, M. Lintz and A. V. Papoyan, *Appl. Phys. B* **68**, 1109 (1999).
45. Z. W. Gortel, H. J. Kreuzer and R. Teshima, *Phys. Rev. B* **22**, 5655 (1980).
46. A. Lahee and J. P. Toennies, *Phys. World* **6**, 61 (1993); B. Gumhalter, *Phys. Rep.* **351**, 1 (2001).

Diode laser frequency locking using Zeeman effect and feedback in temperature

Weliton Soares Martins, Mayara Grilo, Manoel Brasileiro, Orlando di Lorenzo, Marcos Oriá, and Martine Chevrollier*

Laboratório de Espectroscopia Ótica, Departamento de Física Caixa Postal 5008 Universidade Federal da Paraíba 58051-900 João Pessoa, Paraíba, Brazil

*Corresponding author: martine@otica.ufpb.br

Received 23 September 2009; revised 28 December 2009; accepted 12 January 2010;
posted 13 January 2010 (Doc. ID 117296); published 4 February 2010

We demonstrate the stabilization of a laser diode frequency, using the circular dichroism of an alkali vapor and feeding back the correction signal to the temperature actuator of the junction. The conditions of operation and the performance of such a system are discussed. © 2010 Optical Society of America
OCIS codes: 140.2020, 140.3425, 020.7490.

1. Introduction

Atomic physics experiments often require frequency-stable and -narrow radiation sources, for high-resolution spectroscopy [1,2] or realization of magneto-optical traps [3], for instance. Diode lasers (DL) are particularly easy to stabilize because their frequency directly depends on the injection current and on the junction temperature. Diode laser sensitivity to optical feedbacks can also be exploited to reduce intracavity frequency fluctuations [4]. A very popular technique to narrow DL emission spectra consists of forming an extended cavity for laser oscillation with a diffraction grating as a frequency-selective reflector closing this cavity [5–7]. This technique leads to short-term stability (related to the laser linewidth) of the order of tens of kHz, but an additional stabilization on an ultrastable optical cavity or on an atomic transition is usually necessary to control long-term drifts [8,9]. The spectroscopic frequency discriminator frequently employed is a saturated absorption (SA) line, either at its center or at its flank. In this case, one takes advantage of a narrow line sharp slope. The main drawbacks of this technique are the narrow range of stabilization (small amplitude of the homogeneous

signal over the large Doppler-broadened background) as well as the need of frequency modulation and lock-in detection in the case of center-of-line stabilization. A very judicious way to lock a laser frequency at the peak of an atomic transition, while avoiding the drawbacks mentioned above, is to take advantage of the dichroism of an atomic vapor [10] to generate, in a very direct and simple way, a linear and antisymmetric error signal for negative feedback. As explained in more detail in Section 2, this antisymmetric error signal is generated by combining two atomic Doppler-broadened absorption line shapes, spectrally shifted from one another by the Zeeman effect. Applications of this basic technique to DLs have been exploited by many atomic physics groups [11–14]. For DL stabilization, the error signal generated can then be used to regulate any of the frequency-controlling parameters, usually the injection current. As the laser frequency also depends on the diode junction temperature, temperature variations are a major source of lasers fluctuations and drifting, and its stabilization is necessary at a level $\frac{\Delta T}{T} \approx 10^{-4}$, which is usually achieved with an electronic feedback circuit and a Peltier thermoelectric device [1]. Correcting the laser emission frequency fluctuations at their most important source (thermal, at least in our tropical laboratories) leads to a very stable and reliable radiation source for experiments extending over a long period of time [15]. In this work, we

use the circular dichroism of a Cs vapor in a magnetic field to generate an error signal that is used to stabilize the frequency of a diode laser through its temperature control. We call this procedure atomic laser locking through temperature feedback (ALL-TF), a simple and cheap option to get a spectrally stable laser source.

2. Atomic Laser Locking through Temperature Feedback

Stabilizing a diode laser on an external reference requires generating an error signal with a steep slope around the locking point (zero error signal), so that any frequency drift will be swiftly corrected through negative feedback to a frequency-varying agent. Dispersivelike signals are particularly adequate for this task because their central slope can be considered constant around the point of zero amplitude, with sign switching around this point. The principles of the stabilizing technique using the Zeeman effect in an atomic vapor have been described in [11]. Briefly, a Doppler-broadened, dispersivelike signal is obtained by subtracting two absorption signals spectrally shifted, one to the blue side and the other to the red side of an atomic transition central frequency, thanks to polarization spectroscopy of magnetic sublevels. In our setup [see Fig. 1] we used a monomode distributed feedback laser emitting about 100 mW at 852 nm, around the Cs D_2 transition. A beam splitter reflects a 2 mm diameter, 17 μ W laser beam, which is transmitted through a resonant cesium vapor in a 20 mm long optical cell. The atomic vapor/laser interaction occurs in the direction of a static, homogeneous magnetic field (≈ 140 G on the axis [16]), which shifts the energy of the atom magnetic sublevels through the Zeeman effect. The linear polarization of the incident electromagnetic field corresponds to the composition of two opposite circular polarizations of the same amplitude, whose absorp-

tion by the Zeeman-shifted transitions will be shifted in opposite directions in relation to the zero-field transition frequency. A quarter-wave plate (plastic film $\lambda/4$ retarders also work well) at the exit of the cell, followed by a high rejection (45 dB) polarizer, separates the two contributions, which are then detected by two FDS100 photodetectors.

The subtraction of one of the two absorptive line shapes from the other yields a dispersivelike signal, antisymmetric about the transition central frequency. The advantage of this technique is that it directly yields a dispersivelike discrimination signal, without modulation, with a slope comparable to that of an SA line shape [11]. Furthermore, the capture range of this Zeeman technique is much larger than that of an SA reference signal, because the error signal is Doppler broadened (in the case of Cs, Doppler width ≈ 500 MHz, as compared to ≈ 5 MHz for an SA linewidth).

3. Atomic Laser Locking through Temperature Feedback Operation

Most applications and extensions of the Zeeman technique use the error signal for controlling the piezoelectric transducer of an extended-cavity diffraction grating [11,12], sometimes combined with fast control of the injection current [13] or of the intracavity phase [14]. In this work, we feed the error signal in a servo circuit that operates the current to the thermoelectric cooler (TEC) controlling the laser diode temperature [see Fig. 1].

The locking circuit is composed of the detection circuit, a proportional-integral-derivative (PID) controller, and a current driver, which we briefly detail now. An electronic schematic of the detection circuit is depicted in Fig. 2. The detection circuit is basically

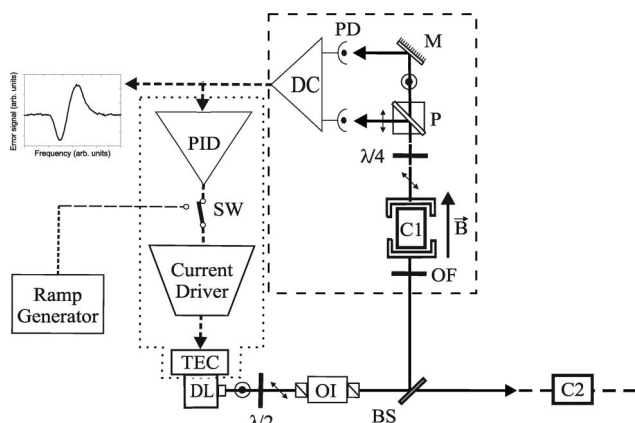


Fig. 1. Experimental setup: DL, diode laser; $\lambda/2$, half-wave plate; OI, optical isolator; BS, beam splitter; OF, optical filter; B, magnetic field; $\lambda/4$, quarter-wave plate; P, polarizer; M, mirror; PD, photodetector; DC, detector circuit; PID, proportional-integral-derivative controller; SW, switch; TEC, thermoelectric cooler; C1 and C2, optical cells with cesium vapor.

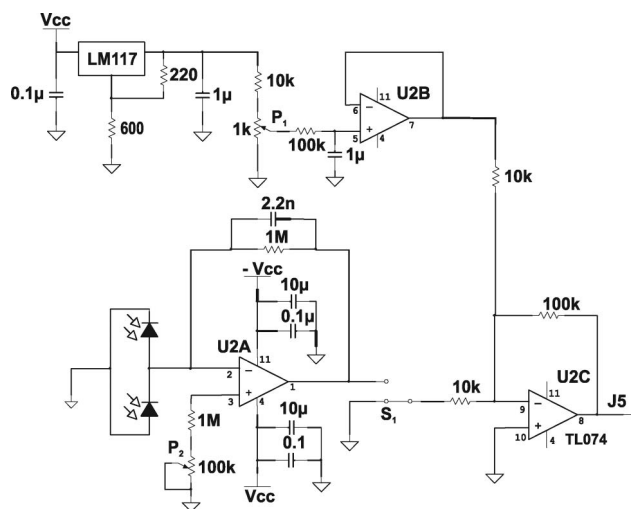


Fig. 2. Schematic of the detection circuit. The U2A operational amplifier works as a transimpedance amplifier of the photocurrent derived from the photodiodes. The configuration employed allows only the amplification of the photocurrent difference. P_1 and P_2 are potentiometers: P_1 sets the operational amplifier offset voltage to zero, and P_2 adds a reference offset, thus enabling the locking point to be slightly shifted along the locking slope side.

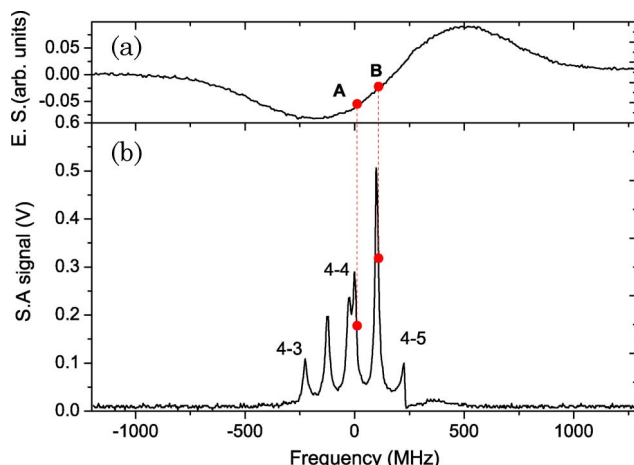


Fig. 3. (Color online) Simultaneous recording, as a function of the laser frequency around the Cs D_2 , $F = 4 \rightarrow F' = 3, 4, 5$ transition, of (a) the error signal generated through linear absorption of the two circular polarizations in the set up optical cell C1 and (b) the SA signal in an analysis optical cell C2. (c) and (d), SA amplitude as a function of time (c) with laser ALL-TF locked at points A or B, both at flank of a crossover line shape, and (d) with laser conventionally stabilized in current and temperature, both with a relative precision of about 10^{-4} .

composed of two photodetectors connected so as to yield a photocurrent proportional to the difference of the intensities of the incident beams, which improves detection sensitivity. As this circuit requires only one amplifier for the two photocurrents, the mount is compact and the closeness of the two detectors helps, moreover, to diminish relative noise between them. We use a classical PID-like circuit to generate the correction signal to control the diode laser temperature. The current driver activates the TEC, which is in direct contact with the diode laser. This circuit allows a modulation input activated either by a voltage ramp generator, to independently

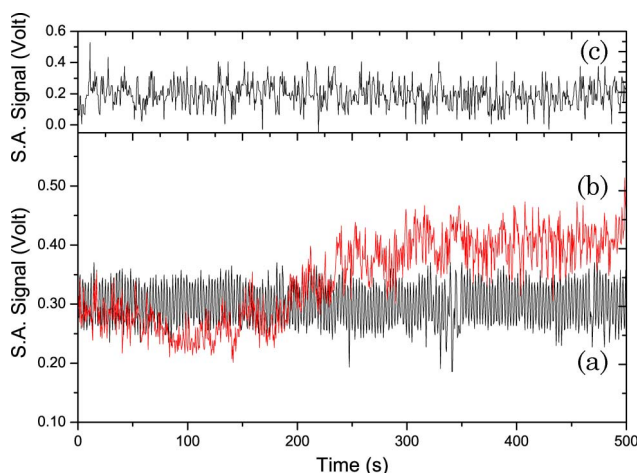


Fig. 4. (Color online) SA amplitude as a function of time with laser ALL-TF locked (a) at point A and (c) at point B of Fig. 3, both at the flank of a crossover line shape; [(b), upper curve] SA amplitude as a function of time, starting from point A, with the laser conventionally stabilized in current and temperature, both with a relative precision of about 10^{-4} .

scan the laser frequency, or by the PID controller, to lock the laser on the desired position. The selection is achieved through the SW switch [Fig. 1]. The locking procedure follows some basic steps: first, the diode laser frequency is scanned by the voltage ramp generator connected to the current driver, at a fixed value of the diode injection current (≈ 83 mA), and the current driver offset is slowly tuned until the laser emission is in resonance with the atomic vapor. The voltage ramp is switched off, and the diode current and temperature (current driver offset) are adjusted at the maximum of the resonance line. The error DC signal is then brought to zero by adjusting the electronic offset of the detection circuit, and SW switches the current driver input to the PID circuit, closing the loop and keeping the laser at the absorption maximum. The locking point may as well be slightly adjusted through modifying the offset of the detection circuit. This option allows one to operate the laser at a frequency that maximizes a magneto-optical trap [3], for instance. An auxiliary SA setup allows the monitoring of the stability of this locking around the Doppler-free lines. We do not observe any noticeable changes of this absolute frequency within the laser linewidth resolution of < 5 MHz.

4. Experimental Results

The operation of this technique on a 9 mm package DL with a large TEC controlling the temperature of the whole DL mounting block [17] showed poor performances, due to the large thermal inertia of the system. On the contrary, on a TO-3 package DL, where a small TEC acts directly on the junction of the semiconductor DL, we stabilized the frequency of the DL at the center of the cesium D_2 absorption line for hours (until the system is turned off), while the same device conventionally stabilized in temperature and current does not stay on the absorption maximum for more than a few minutes.

These two operation regimes are illustrated in Fig. 4, where the fluctuations of an analysis SA signal are shown as a function of time in the ALL-TF and unlocked cases. The SA signal is generated in an analysis cell [C2 in Fig. 1] external to the ALL-TF setup. The SA spectrum exhibits six narrow features [see Fig. 3(b)] corresponding to the three hyperfine transitions $F = 4 \rightarrow F' = 3, 4, 5$ of the Cs D_2 line and the three corresponding crossover resonances [18]. We have locked the laser frequency with the ALL-TF technique at two different positions on the spectrum, A and B, both at the flank of a crossover line. Points A and B correspond to two different slopes of the error signal [Fig. 3(a)]. The resulting long-term rms fluctuations of the locked-laser frequency are measured as 5.2 MHz and 12.5 MHz at points A and B, respectively.

The “hammer test” [19] was also successfully applied, the system coming back to the assigned frequency soon after a sudden and strong perturbation. In Fig. 5 are shown the frequency, error signal, and

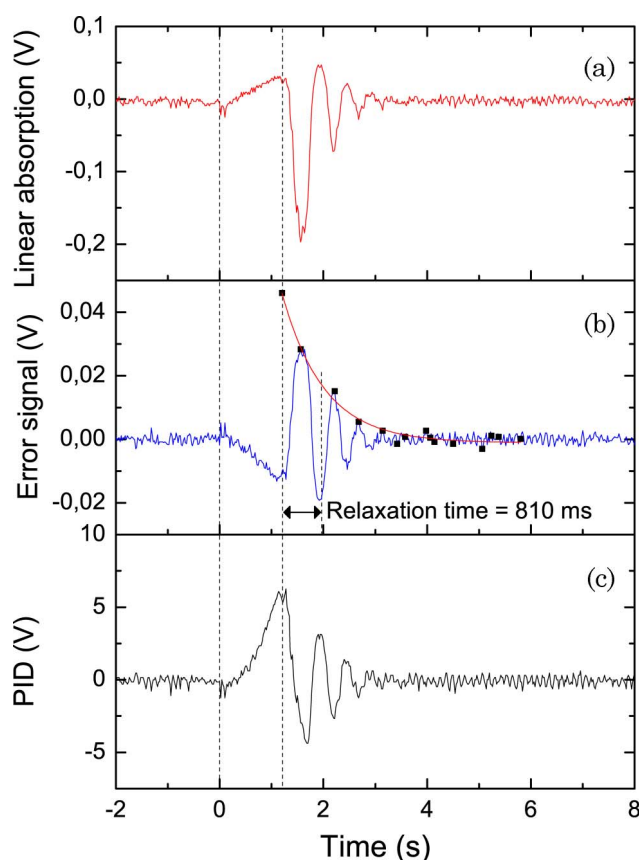


Fig. 5. (Color online) (a) linear absorption, (b) error signal, and (c) PID output before ($t < 0$) and after ($t > 0$) a manual on-off-on switching of the locking circuit.

PID signal (servo circuit output) stabilizing back after an on-off-on switching of the locking circuit, with a recovery time of about 1 s.

5. Conclusions

We have reduced the long-term spectral drift of a laser diode by feeding back to the temperature control a spectroscopic (resonant) correction signal. The dispersive error signal is directly obtained from the absorption spectra of the two circular polarization components of the laser emission, discriminated by the circular dichroism of a resonant vapor. The simplicity of this stabilization technique makes this configuration a cheap option for small atomic physics labs or undergraduate teaching laboratories. Our laser systems stabilized with this very robust technique exhibit a long-term reliability, allowing us to undertake atomic physics experiments requiring spectral stability over a long time span [15].

References and Notes

1. C. E. Wieman and L. Hollberg, "Using diode lasers for atomic physics," *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 1–20 (1991).
2. A. Hemmerich, D. H. McIntyre, D. Schropp Jr., D. Meschede, and T. W. Hänsch, "Optically stabilized narrow linewidth semiconductor laser for high resolution spectroscopy," *Opt. Commun.* **75**, 118–122 (1990).
3. E. L. Raab, M. Prentiss, A. Cable, S. Chu, and D. E. Pritchard, "Trapping of neutral sodium atoms with radiation pressure," *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2631–2634 (1987).
4. P. Laurent, A. Clairon, and C. Bréant, "Frequency noise analysis of optically self-locked diode lasers," *IEEE J. Quantum Electron.* **25**, 1131–1142 (1989).
5. M. W. Fleming and A. Mooradian, "Spectral characteristics of external-cavity controlled semiconductor lasers," *IEEE J. Quantum Electron.* **17**, 44–59 (1981).
6. G. D. Rovera, G. Santarelli, and A. Clairon, "A laser diode system stabilized on the caesium D_2 line," *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 1502–1505 (1994).
7. K. C. Harvey and C. J. Myatt, "External-cavity diode laser using a grazing-incidence diffraction grating," *Opt. Lett.* **16**, 910–912 (1991).
8. A. J. Wallard, "Frequency stabilization of the helium-neon laser by saturated absorption in iodine vapour," *J. Phys. E* **5**, 926–930 (1972).
9. R. L. Barger, M. S. Sorem, and J. L. Hall, "Frequency stabilization of a cw dye laser," *Appl. Phys. Lett.* **22**, 573–575 (1973).
10. B. Chéron, H. Gilles, J. Havel, O. Moreau, and H. Sorel, "Laser frequency stabilization using Zeeman effect," *J. Phys. III* **4**, 401–406 (1994).
11. K. L. Corwin, Z.-T. Lu, C. F. Hand, R. J. Epstein, and C. E. Wieman, "Frequency-stabilized diode laser with the Zeeman shift in an atomic vapor," *Appl. Opt.* **37**, 3295–3298 (1998).
12. G. Wasik, W. Gawlik, J. Zachorowski, and W. Zawadzki, "Laser frequency stabilization by Doppler-free magnetic dichroism," *Appl. Phys. B* **75**, 613–619 (2002).
13. T. Petelski, M. Fattori, G. Lamporesi, J. Stuhler, and G. M. Tino, "Doppler-free spectroscopy using magnetically induced dichroism of atomic vapor: a new scheme for laser frequency locking," *Eur. Phys. J. D* **22**, 279–283 (2003).
14. N. Beverini, E. Maccioni, P. Marsili, A. Ruffini, and F. Sorrentino, "Frequency stabilization of a diode laser on the Cs D_2 resonance line by the Zeeman effect in a vapor cell," *Appl. Phys. B* **73**, 133–138 (2001).
15. This system has been used in our laboratory, in atom surface experiments requiring a steady illumination by a fixed-frequency pump diode laser: see W. S. Martins, M. Oriá, and M. Chevrollier, "Probing laser-induced adsorption with selective reflection," Nineteenth International Conference on Laser Spectroscopy, ICOLS'09, Kussharo, Hokkaido, Japan, 2009.
16. The magnetic field is produced by permanent magnets removed from loudspeakers. The inhomogeneities at the extremities of the cell do not affect the performance of the system.
17. The laser is mounted on an L-shaped copper base with a large (3 cm × 3 cm) exchange surface in contact with a TEC element.
18. W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, 3rd ed. (Springer-Verlag, 2003).
19. The system recovers to stabilization after we strongly hit our homemade optical table with a rubber hammer: see [11].

Laser stabilization to an atomic transition using an optically generated dispersive line shape

F. Queiroga · W. Soares Martins · V. Mestre · I. Vidal ·
T. Passerat de Silans · M. Oriá · M. Chevrollier

Received: 1 August 2011 / Revised version: 23 February 2012 / Published online: 20 April 2012
© Springer-Verlag 2012

Abstract We report a simple and robust technique to generate a dispersive signal which serves as an error signal to electronically stabilize a monomode continuous-wave laser emitting around an atomic resonance. We explore nonlinear effects in the laser beam propagation through a resonant vapor by way of spatial filtering. The performance of this technique is validated by locking semiconductor lasers to the cesium and rubidium D₂ lines and observing long-term reduction of the emission frequency drifts, making the lasers well adapted for many atomic physics applications.

1 Introduction

The use of lasers in atomic physics often demands long-term stability of the central frequency of the light emission. For metrological applications the stabilization technique [1, 2] should be very carefully chosen and applied, frequently controlling the laser line width and avoiding the introduction of any artificial shift in the laser emission frequency. Moreover, locking to the center of an atomic or molecular transition usually requires modulation techniques and lock-in detection. On the other hand, for many scientific and technical applications one only needs to avoid frequency drifts and, sometimes, the desired laser frequency does not lie at the maximum of an atomic line shape, but rather at a displaced frequency, such as for instance when operating an

optical cooler.¹ For such applications a few simple and reliable techniques were developed [4–10] and allow one to deal with lasers in various long-run experiments. The main idea behind many of these techniques is to generate a dispersive line shape that will produce an error signal. In particular, for the dichroic atomic vapor laser lock (DAVLL) [4] and its variants [5, 10], the stabilization frequency may easily be chosen around the center of the Doppler-broadened line. However, a relatively uniform external magnetic field is needed to generate the Zeeman split of the probed hyperfine transition and a double detection with well-balanced photodetectors is also necessary.

In this work we report a simple method to generate a dispersive signal in a very direct way, and therefore of easy implementation. Our technique explores the dispersive signal obtained when a Gaussian-profile light beam is sent through an atomic vapor cell and is detected after spatial filtering by an aperture (Fig. 1). We call this method ANGELLS, an acronym for atomic nonlinearly generated laser locking signal.

2 Origin of the dispersive line shape

The third order susceptibility term of an induced atomic vapor polarization by a laser beam results in a nonlinear refractive-index term, proportional to the laser intensity. The total refractive index of the vapor can thus be written as $n(I) = n_0 + n_2 I$ and the radial intensity gradient of a Gaussian-profile beam will induce a radial refractive-index gradient in the medium. This index gradient will in turn act

F. Queiroga · W. Soares Martins · V. Mestre · I. Vidal · T. Passerat de Silans · M. Oriá · M. Chevrollier (✉)
Laboratório de Espectroscopia Óptica, DF-CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Cx. Postal 5086, 58051-900 João Pessoa, PB, Brazil
e-mail: martine@otica.ufpb.br

¹The dispersive force in an optical molasses is maximized at a frequency red shifted half a line width from the cyclic cooling transition frequency. See, for instance, [3].

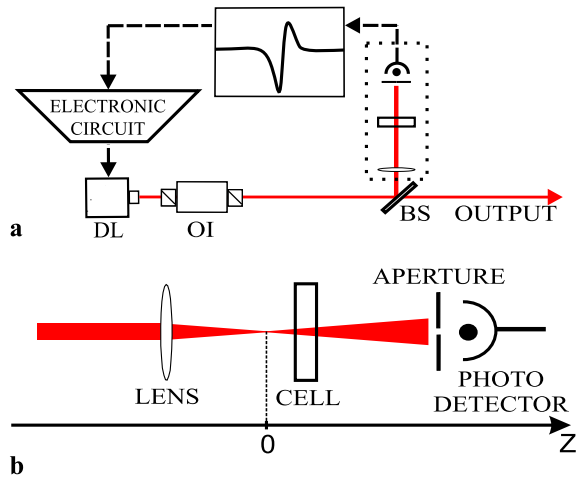


Fig. 1 (a) Experimental setup. Part of the laser beam is used to generate a dispersive-like curve that is fed to an electronic circuit used to control the laser frequency. DL, diode laser. OI, optical isolator. BS, beam splitter. (b) Detail of the beam configuration for ANGELLS

as a lens for the Gaussian beam, which will therefore suffer (self)-focusing or (self)-defocusing, depending on the sign of the nonlinear refractive index [11]. The nonlinear index changes sign across a sharp resonance of the nonlinear medium. If on one side of the resonance frequency the index increment is positive (maximum on the beam axis), the medium behaves as a converging lens and the power of an initially collimated beam transmitted through an aperture will increase (peak of the dispersive line shape). On the other side of the resonance frequency the laser-induced increment is negative (minimum on the axis), the medium behaves as a divergent lens and the transmission through an aperture yields a correspondingly diminished signal (valley of the dispersive line shape). In other words, the nonlinear medium acts as a lens whose focal length depends on the laser frequency. For a hot atomic vapor, for instance, the nonlinear refractive index can be written as [12]

$$n_2 \propto \delta e^{-\delta^2/\delta_D^2}, \quad (1)$$

where $\delta_D = \frac{k}{2\pi} \sqrt{2k_B T/M}$ is the Doppler width, T is the vapor temperature, k_B is the Boltzmann constant, k is the light wavenumber, M is the atomic mass and δ is the laser frequency detuning relative to the atomic transition. For red detuning frequencies ($\delta < 0$), n_2 is negative while, for blue detuning ($\delta > 0$), n_2 is positive. The power transmitted through the aperture is thus modulated when the frequency is scanned around an atomic transition, resulting in a dispersive-like line shape with Doppler width.

3 Experiment

In our technique, the nonlinear medium is a resonant atomic vapor, placed in the laser beam path past a converging lens

to enhance nonlinear effects with higher light intensity radial gradients. Our experimental setup is sketched in Fig. 1. An 852-nm continuous-wave tunable semiconductor laser beam is split by a 90/10 beam splitter. The lower-intensity beam ($\sim 50 \mu\text{W}$), of approximately Gaussian spatial profile (no spatial filter needed) and of slightly saturating intensity, is focused by a 150-mm-focal-length lens. A warm (40 to $\approx 60^\circ\text{C}$, corresponding to densities of 2×10^{11} – 10^{12} at/cm^3) atomic cesium vapor² contained in a 1-mm-long optical cell³ is placed close (≈ 20 mm) to the focus of the laser beam. We detect the transmission of the laser beam through an aperture adjusted so as to capture $\sim 20\%$ of the beam power (typically a 2-mm aperture for a beam of diameter 6 mm). When the frequency is scanned around the Cs $6S_{1/2}$, $F = 4 \rightarrow 6P_{3/2}$, $F' = 3, 4, 5$ Doppler transition, the nonlinear refraction turns from self-focusing to self-defocusing. This gives rise to a dispersive-like line shape superimposed to a non-zero offset corresponding to the out-of-resonance aperture transmission (no vapor-induced modifications). Very small structures in these spectra are attributed to nonlinear effects due to the beam reflection on the cell windows. The comparable dimensions of the beam diameter and the cell thickness make the prevention of this high-order interaction difficult. However, this does not pose any additional problem to lock the laser at any position in the broad range inside the Doppler width.

The error signal is the subtraction of a reference voltage (corresponding to a frequency within the Doppler line) from the photodetector amplifier voltage. Such an error signal is amplified and sent to the control of the laser frequency to correct for laser frequency drifts. In semiconductor lasers, the frequency is changed mostly through the injection current, the junction temperature or, in the case of an extended-cavity configuration, the external diffraction grating angle. We worked with a distributed feedback (DFB) laser diode resonant with the Cs D_2 line and a Fabry–Pérot semiconductor laser with extended cavity, emitting around the Rb D_2 line. The electronic correction signal is fed back in the junction current in the DFB or in the piezoelectric actuator in the extended-cavity laser.⁴ For the sake of simplicity, we have operated both systems with a home-made electronic circuit having only proportional and integral gains.

A scheme of the locking circuit is shown in Fig. 2. A voltage ramp generator allows one to scan the laser frequency (through current or cavity PZT modulation) around

²We have performed similar experiments of laser stabilization using an atomic Rb vapor to lock a 780-nm diode laser to different transitions of the two rubidium isotopes.

³The cell length was chosen to have a thickness small compared to the lens focal length. Stabilization was also observed with longer cells (10 and 20 mm); however, thin cells help enhance dispersive effects over absorptive ones.

⁴Our home-made external cavity is tuned thanks to a low-voltage piezoelectric actuator (displacement of about $6 \mu\text{m}/\text{V}$).

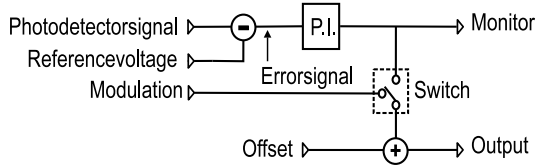


Fig. 2 Schematic of the circuit to choose and lock the laser to an atomic frequency

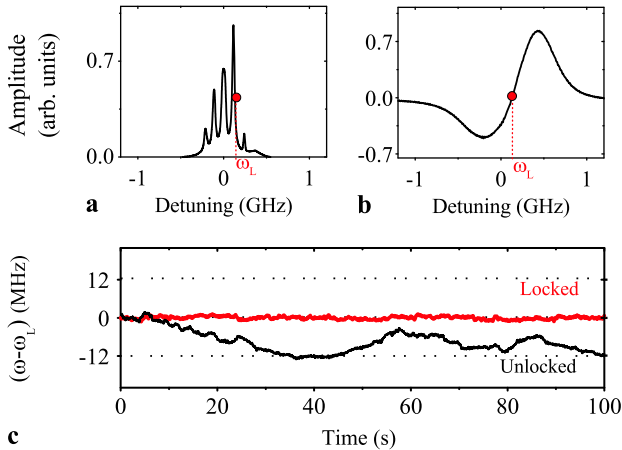


Fig. 3 (a) Cs saturated absorption (SA) spectrum from an extra reference cell (not shown in Fig. 1), (b) dispersion curve for the error signal as a function of frequency detuning relative to the atomic resonance and (c) SA signals with the ANGELLS-frequency-locked laser and with the unlocked laser. The chosen frequency of stabilization (ω_L) is marked by a red dot in spectra (a) and (b)

the atomic resonance. We choose a locking frequency with the help of a reference saturated absorption (SA) spectrum carried out in an extra vapor cell and exhibiting characteristic sub-Doppler features (see Fig. 3a). We use the SA signal obtained in this additional cell as frequency reference (Fig. 3a) as well as to monitor the locking performance (Fig. 3c). The locking procedure follows some basic steps: the ramp is turned off and the offset finely tuned until the laser frequency is at the desired locking point (ω_L), marked by dots in Fig. 3a and b. The error signal is then brought to zero by adjusting the reference voltage (Fig. 3b) and a switch closes the loop, ultimately locking the laser at the desired frequency (Fig. 3c). Modifying the reference voltage allows one to lock the laser at any point within the Doppler width and thus to explore the different hyperfine transitions shown in the SA spectrum. Notice that the reference voltage brings the error signal around zero and so compensates for the non-resonant background signal.

4 Results

Figure 3c exhibits the SA signal with the laser locked at the selected frequency, over a period of a few minutes, as well

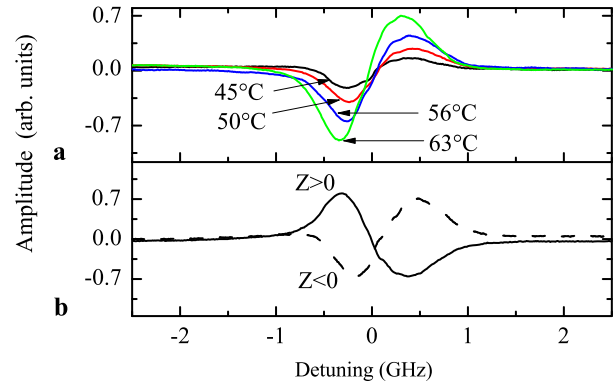


Fig. 4 Error signal as a function of frequency detuning relative to atomic resonance (a) for different temperatures of the atomic vapor and (b) when the cell (Cs vapor) is placed a few millimeters before ($z < 0$, dashed line) and after ($z > 0$, solid line) the beam minimum waist

as the SA signal for an unlocked laser. The system remains locked for hours even after we have strongly and repeatedly hit our home-made optical table. The short-term rms frequency width is the same for the locked and the unlocked lasers, i.e. of the order of 2 MHz or less, as measured using the saturated absorption line flank as a frequency discriminator. The long-term frequency fluctuations of the locked laser remain limited to less than 2 MHz rms, while the frequency of the laser unlocked for a few minutes fluctuates in excess of 20 MHz.

We checked the stabilization sensitivity to vapor density and cell alignment along the beam. Although the vapor temperature has been varied between 45 and 63 °C, the line shape of the generated signal is stable against temperature changes, as shown in Fig. 4a. The Doppler-profile center position changes very little (≈ 2 MHz/°C) over this 20 °C temperature variation. Each line shape in Fig. 4a has been recorded at a given temperature (values indicated in the figure frame), fluctuating less than 1 °C from its reference value. Thus, the laser frequency locking, particularly at the Doppler center, is not affected by small temperature fluctuations of the vapor which lead to frequency drifts of the order of magnitude of or less than the rms frequency width, as evidenced in Fig. 3c. Even to lock the laser at frequencies other than at the line center, we have only monitored the cell temperature, without active control. More noticeable modifications appear in the profile wings, which do not play a role in the stabilization process inside the Doppler width. Similarly, the error signal remains approximately unchanged over ≈ 2 -mm displacements along the beam, around the optimal position of the cell (≈ 20 mm on either side from the focal point). Another characteristic of using the ANGELLS technique is the possibility of choosing the sign of the error signal slope by purely optical means, as shown in Fig. 4b. The dispersive curve becomes inverted when the vapor is displaced across the focal position (see Fig. 1). We also

emphasize here the fact that semiconductor lasers are well known to exhibit very stable amplitude [13], allowing us to disregard amplitude noise in the detected signal. For lasers with higher intensity fluctuations, a second photodetector may be used to ‘normalize’ the frequency error signal.

5 Conclusion

In summary, we have presented an optoelectronic stabilization method based on the direct generation of an optical dispersive-like signal. The ANGELLS technique has proved to be an easy and robust locking method against diode laser frequency drifts. For similar performance, the setup is simpler than traditional locking techniques, not requiring magnetic fields or beam modulation. The setup is flexible: different combinations of laser power, beam diameter, focalization, cell length and vapor density have been used, the values given in the article corresponding to those used for the presented results.

Acknowledgements This work was partially funded by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, contract 472353/2009-8) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). F.Q., W.S.M., I.V. and M.C. acknowledge grants by CNPq.

References

1. J.L. Hall, L.-S. Ma, M. Taubman, B. Tiemann, F.-L. Hong, O. Pfister, J. Ye, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **48**, 583 (1999)
2. C. Salomon, D. Hils, J. Hall, *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 1576 (1988)
3. P.D. Lett, W.D. Phillips, S.L. Rolston, C.E. Tanner, R.N. Watts, C.I. Westbrook, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 2084 (1989)
4. B. Chéron, H. Gilles, J. Havel, O. Moreau, H. Sorel, *J. Phys., III* **4**, 401 (1994)
5. K.L. Corwin, Z.-T. Lu, C.F. Hand, R.J. Epstein, C.E. Wieman, *Appl. Opt.* **37**, 3295 (1998)
6. C.P. Pearman, C.S. Adams, S.G. Cox, P.F. Griffin, D.A. Smith, I.G. Hughes, *J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys.* **35**, 5141 (2002)
7. J.E. Debs, N.P. Robins, A. Lance, M.B. Kruger, J.D. Close, *Appl. Opt.* **47**, 5163 (2008)
8. N.P. Robins, B.J.J. Slagmolen, D.A. Shaddock, J.D. Close, M.B. Gray, *Opt. Lett.* **27**, 1905 (2002)
9. E.A. Gazazyan, A.V. Papoyan, D. Sarkisyan, A. Weis, *Laser Phys. Lett.* **4**, 801 (2007)
10. W.S. Martins, M. Grilo, M. Brasileiro, O. di Lorenzo, M. Oriá, M. Chevrollier, *Appl. Opt.* **49**, 871 (2010)
11. T. Ackemann, T. Scholz, Ch. Vorgerd, J. Nalik, L.M. Hoffer, G.L. Lippi, *Opt. Commun.* **147**, 411 (1998)
12. C.F. McCormick, D.R. Solli, R.Y. Chiao, J.M. Hickmann, *Phys. Rev. A* **69**, 023804 (2004)
13. K. Peterman, *Laser Diode Modulation and Noise* (Kluwer Academic, Dordrecht, 1991)

Two-beam nonlinear Kerr effect to stabilize laser frequency with sub-Doppler resolution

Weliton Soares Martins, Hugo L. D. de S. Cavalcante, Thierry Passerat de Silans,*
Marcos Oriá, and Martine Chevrollier

Laboratório de Espectroscopia Ótica, DF-CCEN, Cx. Postal 5086—Universidade Federal da Paraíba,
58051—900 João Pessoa—PB, Brazil

*Corresponding author: thierry@otica.ufpb.br

Received 11 April 2012; revised 26 May 2012; accepted 29 May 2012;
posted 30 May 2012 (Doc. ID 166395); published 12 July 2012

Avoiding laser frequency drifts is a key issue in many atomic physics experiments. Several techniques have been developed to lock the laser frequency using sub-Doppler dispersive atomic lineshapes as error signals in a feedback loop. We propose here a two-beam technique that uses nonlinear properties of an atomic vapor around sharp resonances to produce sub-Doppler dispersivelike lineshapes that can be used as error signals. Our simple and robust technique has the advantage of not needing either modulation or magnetic fields. © 2012 Optical Society of America

OCIS codes: 140.3425, 260.5950, 300.6210, 300.6460, 020.3690.

1. Introduction

Many important atomic transitions, such as the D2 line of alkali atoms, have a linewidth of typically a few megahertz, and most monomode lasers emitting around one of these transitions have a narrower linewidth, thus meeting high resolution spectroscopy requirements. However, in order to resonantly excite an optical transition ($\sim 10^{14}$ Hz), it is necessary to tune the laser frequency with a relative precision of $\sim 10^{-8}$. Resonant matching may not hold for a long time due to thermal and other small fluctuations of the laser parameters that result in frequency drifts and make the laser depart from resonance. Therefore, active control of the center frequency of the laser emission may be necessary, particularly in long-run experiments [1].

Many different schemes to lock the laser frequency have been developed. The basic idea behind those techniques is to produce a dispersivelike error signal used to actively control the laser frequency. It can be interesting to generate dispersive sub-Doppler

signals centered at hyperfine transitions to have an absolute frequency reference. Most of the techniques employed involve modulation with homodyne detection to generate dispersive lineshapes from the derivative of absorptive sub-Doppler lines, such as saturated absorption spectroscopy with frequency modulation [2] and two-photon absorption in the presence of ac magnetic field [3]. On the other hand, the use of modulation can limit the feedback linewidth [4] and should be avoided for some purposes [5]. Techniques without modulations have been developed and use, for instance, the induced birefringence in the vapor [4] or the difference of absorption of Zeeman sublevels in the presence of a magnetic field, the so-called sub-Doppler dichroic atomic vapor laser lock (DAVLL) technique [6,7].

Recently, we have proposed to use nonlinear optical properties of alkali vapors to produce Doppler-broadened dispersivelike lineshapes by exploring the intensity dependence of the refractive index of the vapor due to a third-order effect in the field amplitude. We have called this technique the atomic nonlinearly generated laser lock signal (ANGELLS) [8]. Alkali vapors are very interesting nonlinear systems since the third-order susceptibility ($\chi^{(3)}$) can be easily

modified by changing the field amplitude or by finely tuning the laser frequency across the resonance [9]. The dependence of $\chi^{(3)}$ with the detuning is the key element of the ANGELLS technique we have developed to lock the laser frequency with Doppler resolution [8]. Moreover, the $\chi^{(3)}$ term can be drastically modified by the introduction of a second laser beam permitting sub-Doppler resolution. In this manuscript we report on a modified ANGELLS technique to produce sharp dispersive resonances, with homogeneous linewidth, in the intensity-dependent refractive index, and use such a signal to lock the laser frequency to any hyperfine transition of the Rb D2 line.

2. Exploring the Intensity-Dependent Refractive Index to Obtain a Dispersive Lineshape

In the presence of strong laser beams, an atomic vapor behaves as a Kerr medium, whose intensity-dependent refractive index is given by

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (1)$$

where I is the beam intensity. If one sends through the vapor a beam with Gaussian intensity profile

$$I(r) = I_0 e^{-ar^2}, \quad (2)$$

with r the beam radial coordinate, one “prints” in the vapor a radial index variation with the same spatial profile as the beam:

$$n(r) = n_0 + n_2 I_0 e^{-ar^2}, \quad (3)$$

which changes the beam shape in a process named self-lensing [10]. In other words, the laser changes the vapor index and the medium acts back to the radiation as a lens for the beam itself. For a positive n_2 , the wave front travels more slowly in the center than on the edge, inducing the focusing of the beam [see Fig. 1(a)]. Conversely, for a negative n_2 , the wave front travels faster in the center, thus inducing defocusing [see Fig. 1(b)]. The self-focusing/defocusing leads to a change in the power transmitted through an aperture placed past the atomic vapor cell, allowing this phase effect to be directly measured by a photodetector.

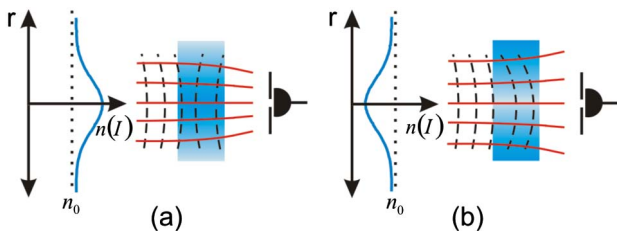


Fig. 1. (Color online) Illustration of the effect of positive (a) and negative (b) increment in the nonlinear refractive index. Positive increment (a) results in self-focusing of a Gaussian beam, while negative increment (b) induces self-defocusing.

The nonlinear coefficient of the refractive index is a third-order effect on the field amplitude and can be calculated as [11]

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \Re(\chi^{(3)}), \quad (4)$$

where ϵ_0 is the vacuum permittivity, c is the light speed, and $\Re(\chi^{(3)})$ is the real part of $\chi^{(3)}$. The signal of $\Re(\chi^{(3)})$ changes across the atomic resonance, giving rise to a sign change of n_2 and of the self-lensing effect, which passes from self-defocusing (red detuned) to self-focusing (blue detuned). Detection of the laser beam after an aperture past a hot resonant atomic vapor thus results in a Doppler-broadened dispersive lineshape, used in the ANGELLS technique to lock the laser frequency [8].

Differently from [8], a second counterpropagating pump beam is introduced to produce a sharp dispersive lineshape. It velocity-selectively saturates the vapor and modifies the medium seen by the detected probe beam. We use the density matrix formalism for a closed two-level system to treat the interaction of the probe beam with this pump-modified medium. The $\chi^{(3)}$ is obtained from the medium polarization expression [11]:

$$P = N(\mu_{eg}\rho_{ge} + \mu_{ge}\rho_{eg}) = \epsilon_0(\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E_P|^2)E_P, \quad (5)$$

where μ_{eg} is the electric dipole moment of the transition, ρ_{eg} is the coherence term of the density matrix, and E_P is the probe beam electric field. Note that we are only interested in the term $\propto E_P^3$ in the third-order susceptibility [Eq. (5)], because it is the term that is responsible for the self-lensing effect of the probe beam. The medium modification induced by the pump beam is implicit in the $\chi^{(3)}$ value. The coherence term can be obtained from the steady-state regime ($\dot{\rho} = 0$) of the equation of motion for the density matrix [12]. For a hot atomic vapor, the Doppler effect must be taken into account by shifting the probe and the pump frequencies in opposite directions for a given velocity class and integrating over the Maxwell-Boltzmann velocity distribution. We have numerically solved and integrated the steady-state solutions for a closed two-level system, and we show in Fig. 2 the obtained real and imaginary parts of $\chi^{(3)}$.

The imaginary part of $\chi^{(3)}$ is plotted in Fig. 2(a), where we see, superposed to the Doppler-broadened signal, a peak with homogeneous width corresponding to the saturation of atoms travelling perpendicular to the laser beams. The real and imaginary parts of $\chi^{(3)}$ are related by Kramers-Kronig relations [11]; therefore, a sharp saturation effect must also appear in the real part of the susceptibility, as a dispersive lineshape [see Fig. 2(b)].

For a real system, the signal lineshape should include the hyperfine structure of the ground and excited levels. For the D2 transition of Rb vapor used in this work, the expected real part of the $\chi^{(3)}$ lineshape

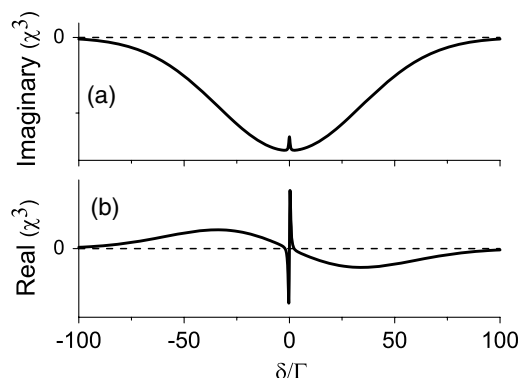


Fig. 2. Imaginary (a) and real (b) parts of $\chi^{(3)}$ for a closed two-level system as a function of frequency detuning (δ) normalized by natural linewidth (Γ). The lineshapes were calculated by numerical integration over a Maxwell-Boltzmann velocity distribution corresponding to a temperature of 70 °C and with pump intensity $0.02I_S$ and probe intensity $0.1I_S$ (I_S is the saturation intensity).

is a Doppler-broadened dispersive signal superposed to sharp dispersive lineshapes at the frequencies of the hyperfine and crossover resonances. Therefore, the change in the power transmitted through an aperture past the vapor and induced by those sub-Doppler resonances can be used to lock the laser to the corresponding frequencies within homogeneous width [13].

3. Experimental Setup

A. Optical Setup

The experimental setup used to generate the saturated dispersive signal is illustrated in Fig. 3. The light source is a temperature- and current-stabilized external-cavity diode laser. The semiconductor chip has an antireflection coating on its front side and the 15 mm external cavity is closed by a blazed diffraction grating with 1800 lines/mm. This laser system is tunable around the D2 line of rubidium atoms

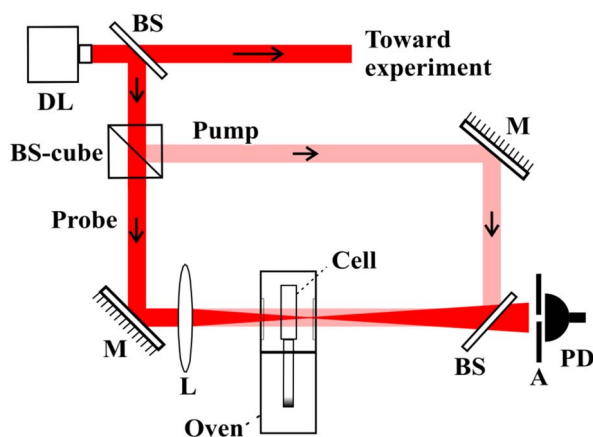


Fig. 3. (Color online) Experimental setup to produce sub-Doppler dispersive lineshapes. For the sake of clarity, the optical isolator and the auxiliary saturated absorption experiment are not shown. M, mirrors; BS, beamsplitters; L, focusing lens; A, aperture; PD, photodetector.

at 780 nm. A small fraction (~ 1 – 2 mW) of the laser power is deflected by a beamsplitter and used in the stabilization setup. A 60 dB optical isolator is placed at the laser exit in order to avoid optical feedback in the laser direction, from the counterpropagating beam and residual reflections. A cube beamsplitter (50/50) splits the beam into the probe and the pump beams, each one with ~ 0.5 – 1.0 mW. The probe beam with ~ 1 mm diameter goes through a lens (~ 100 mm focal length), through the atomic vapor cell, which is placed ~ 20 mm before the focal point, and through an aperture of diameter ~ 2 mm, which allows around 20% of the beam power to be transmitted and detected by an amplified photodiode. The focusing of the probe beam in the vapor allows us to both enhance the nonlinear effects and diminish the beam absorption by saturating the vapor. Just before the aperture, a beamsplitter reflects 90% of the pump beam toward the vapor cell in the direction opposite to the probe beam. The pump beam is not focused so as to ensure a better overlap with the probe beam. A 10 mm-long cell containing a natural mixture of ^{87}Rb and ^{85}Rb is placed in an oven that allows us to control the atomic density via the temperature of the Rb reservoir ($T = 70 \pm 1^\circ\text{C}$). The parameters, including focal length, aperture transmission, cell length, and optical power, given above are typical values, used to produce the results shown in this article, and are not optimized. We were able to generate clear sub-Doppler dispersive signals for a variety of setup parameters around these typical values, the technique showing nice flexibility.

In order to provide a diagnostic signal, an auxiliary saturated absorption experiment was set up (not displayed in Figure 3) and used as a frequency discriminator for analyzing the laser emission characteristics and the locking performance.

B. Electronic Feedback

We have used in this experiment an external-cavity diode laser whose emission frequency can be finely controlled by applying a voltage to a piezo-electric (PZT) ceramic that controls the diffraction grating angle. In order to lock the laser frequency, a voltage is fed back to the PZT using, as an error signal, the dispersive lineshape detected by the photodiode.

The scheme of the electronic circuit that produces the electronic feedback is detailed elsewhere [8] and will be described here in a simplified way: the photodetector signal has a dispersive-like shape with a nonzero voltage average value, corresponding to the off-resonance aperture transmission. We obtain an error signal centered at zero by subtracting a controlled reference voltage from the photodetector signal. This procedure allows us to finely choose the locking frequency inside the narrow homogeneous line by adjusting the reference voltage. This error signal is fed into a homemade electronic circuit having adjustable proportional and integral gains, whose output is sent to the PZT.

4. Results

By scanning the laser frequency, one can access the different hyperfine transitions from the hyperfine ground state levels of both ^{87}Rb and ^{85}Rb isotopes. In Fig. 4 we show the transmission of the probe beam through the aperture when the laser frequency is scanned around the $^{85}\text{Rb}5S_{1/2}(F=2) \rightarrow 5P_{3/2}(F=1, 2, 3)$ transitions. Without the pump beam, a Doppler-broadened dispersive lineshape is observed as in [8] [Fig. 4(a)]. When the pump is on [Fig. 4(b)], a clear sub-Doppler dispersive lineshape appears, corresponding to saturation of velocity classes almost perpendicular to the beams. One can use this sub-Doppler resonance as an error signal to lock the laser frequency. Note that for this specific hyperfine transition, the lineshape is well described by our closed two-level model since the excited levels are not resolved due to collisional and power broadening.

In Fig. 5, the signal corresponding to the $^{87}\text{Rb}5S_{1/2}(F=1) \rightarrow 5P_{3/2}(F=0, 1, 2)$ transitions is shown for different probe powers, together with a simultaneously-recorded reference saturated absorption spectrum [Fig. 5(d)]. For a low probe power [Fig. 5(a)], the nonlinear contribution to the refractive index is negligible and the probe beam transmission detected past the aperture is only affected by first-order absorption (imaginary part of $\chi^{(1)}$), whose sub-Doppler well-resolved structures are due to saturation by the pump beam of selected velocity classes, corresponding thus to usual saturated absorption. For higher probe powers, the product $n_2 I$ becomes important and the signal is a mixture of absorption and dispersion [see Fig. 5(b)], exhibiting asymmetric lineshapes. To get a more symmetric signal, one can either use a thinner vapor cell or increase the power of the probe beam, to enhance nonlinear dispersive effects against linear absorptive ones. For still higher probe powers, one observes well-resolved dispersive-like sub-Doppler lineshapes at hyperfine transitions and crossover resonance frequencies, corresponding to saturation of selected

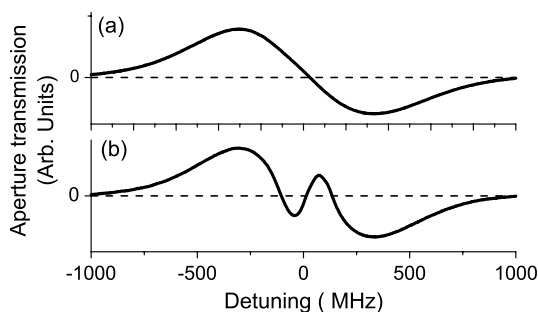


Fig. 4. Transmission of the probe beam through the aperture without (a) and with (b) the counterpropagating pump beam when the frequency is scanned around the $^{85}\text{Rb}5S_{1/2}(F=2) \rightarrow 5P_{3/2}(F=1, 2, 3)$ (unresolved) transitions. The probe and pump powers used are both 0.3 mW, and the temperature of the Rb reservoir is $T = 70^\circ\text{C}$ (atomic density of 2×10^{12} at/cm 3). The zero line corresponds to the off-resonance transmission.

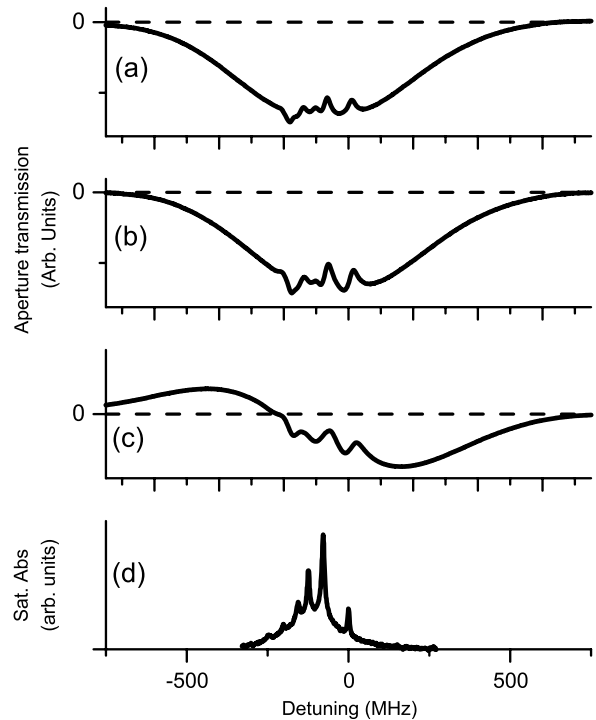


Fig. 5. Transmission of the probe beam through the aperture when the laser frequency is scanned around the $^{87}\text{Rb}5S_{1/2}(F=1) \rightarrow 5P_{3/2}(F=0, 1, 2)$ transitions, for different probe beam powers and for a Rb vapor at $T = 70^\circ\text{C}$ (atomic density $\sim 2 \times 10^{12}$ at/cm 3): for a probe power of (a) 20 μW , (b) 60 μW , and (c) 300 μW ; (d) homodyne detection of an amplitude-modulated saturated absorption reference signal. The zero line in (a), (b), and (c) corresponds to the off-resonance transmission.

velocity classes. We use those sharp dispersive lineshapes to lock the laser frequency.

We produce the error signal by subtracting the adjustable reference voltage from the detector signal, in order to have a zero at the center of the hyperfine or crossover sub-Doppler dispersive lineshape at which the laser frequency will be locked. As an example, in Fig. 6(a), the dispersive sub-Doppler signal corresponding to the hyperfine transition $5S_{1/2}(F=1) \rightarrow 5P_{3/2}(F=2)$ of ^{87}Rb is brought close to zero and the laser frequency is then locked to this transition. The saturated absorption signal used as a reference to analyze the locking efficiency is shown in Fig. 6(b). In Fig. 6(c), the slow frequency drift is shown for the laser locked to this hyperfine transition as well as for the unlocked laser. One observes that the locked frequency remains at the desired position for time scales of minutes with a resolution corresponding to the laser linewidth of ~ 1 MHz, while for the unlocked laser the frequency departs from the homogeneous linewidth within a few seconds. We have locked the laser frequency during a typical run time of a few hours with the above resolution and have obtained similar performance for the different hyperfine and crossover transitions. Moreover, by modifying the setup parameters (laser power, cell temperature, etc.), it is possible to subtly make the

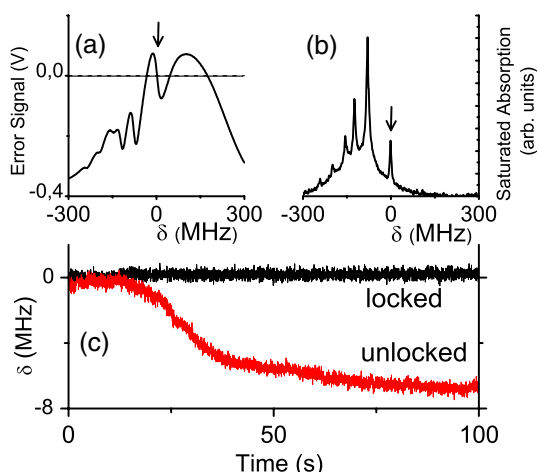


Fig. 6. (Color online) (a) Error signal as a function of frequency detuning relative to $^{87}\text{Rb}5S_{1/2}(F=1) \rightarrow 5P_{3/2}(F'=2)$ hyperfine transition; (b) saturated absorption from a reference cell; (c) saturated absorption signal for the laser locked to the $^{87}\text{Rb}5S_{1/2}(F=1) \rightarrow 5P_{3/2}(F'=2)$ hyperfine transition as well as for an unlocked laser. The locking frequency is indicated by arrows in (a) and (b). (c) shows locking times up to 100 s to compare with the unlocked laser but locking times of more than 1 h were reached with similar performance.

homogeneous-width dispersive curve asymmetric in such a way that the center of the lineshape is at the flank of a particular hyperfine transition and allows us to lock the laser at a frequency slightly detuned from the resonance, for instance at the optimal $\Gamma/2$ detuning used to cool atomic vapors [14].

5. Conclusion

We have described a technique to lock the frequency of a diode laser to a hyperfine transition of the Rb D2 line. The technique uses nonlinear properties of an atomic vapor to produce sub-Doppler dispersive lineshapes in a two-beam extension of the ANGELLS technique developed before [8]. The saturation of selected velocity classes results in homogeneous-width dispersive signals at hyperfine and crossover transitions. Such narrow signals allow us to lock the laser to hyperfine and crossover transitions frequencies, without the need of a second reference cell to monitor the atomic resonances. The proposed technique has very simple implementation and is robust in the sense that it has little sensitivity to fluctuations of parameters (room temperature and humidity, beam alignment fluctuations, etc.), the laser frequency remaining locked for more than 1 h. The technique has simpler implementation than other well-known ones like saturated absorption spectroscopy [2] or DAVLL [6,7], with the clear advantage

of not requiring modulation techniques or magnetic fields to be performed, at the expense of only a small power broadening of the sub-Doppler lines.

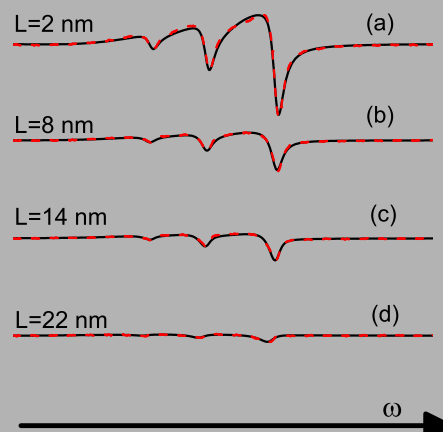
This work was partially funded by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, contract 472353/2009-8), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/Pró-equipamentos), and Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP). H.L.D.S.C., W.S.M., and M.C. thank Brazilian agency CNPq for financial support.

References and Notes

1. A. Banerjee, D. Das, U. Rapol, and N. Natarajan, "Frequency locking of tunable diode lasers to a rubidium-stabilized ring-cavity resonator," *Appl. Opt.* **43**, 2528–2531 (2004).
2. G. D. Rovera, G. Santarelli, and A. Clairon, "A laser diode system stabilized on the Caesium D2 line," *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 1502–1505 (1994).
3. S. Balushev, N. Friedman, L. Khaykovich, D. Carasso, B. Johns, and N. Davidson, "Tunable and frequency-stabilized diode laser with a Doppler-free two photon Zeeman lock," *Appl. Opt.* **39**, 4970–4974 (2000).
4. Y. Yoshikawa, T. Umeki, T. Mukae, Y. Torii, and T. Kuga, "Frequency stabilization of a laser diode with use of light-induced birefringence in an atomic vapor," *Appl. Opt.* **42**, 6645–6649 (2003).
5. Fast external phase modulation, as, for example, using electro-optic modulators, can solve the problem of limited feedback bandwidth, but with the drawback of losing simplicity and making the experiment more expensive.
6. M. L. Harris, S. L. Cornish, A. Tripathi, and I. G. Hughes, "Optimization of sub-Doppler DAVLL on the rubidium D2 line," *J. Phys. B* **41**, 085401 (2008).
7. T. Petelski, M. Fattori, G. Lamporesi, J. Stuhler, and G. M. Tino, "Doppler-free spectroscopy using magnetically induced dichroism of atomic vapor: a new scheme for laser frequency locking," *Eur. Phys. J. D* **22**, 279–283 (2003).
8. F. Queiroga, W. Martins Soares, V. Mestre, I. Vidal, T. Passerat de Silans, M. Oriá, and M. Chevrollier, "Laser stabilization to an atomic transition using an optically generated dispersive lineshape," *Appl. Phys. B: Laser and Optics*, doi: 10.1007/s00340-012-4981-1.
9. J. E. Bjorkholm and A. Ashkin, "Cw self-focusing and self-trapping of light in sodium vapor," *Phys. Rev. Lett.* **32**, 129–132 (1974).
10. T. Ackemann, T. Scholz, C. Vorgerd, J. Nalik, L. M. Hoffer, and G. L. Lippi, "Self-lensing in sodium vapor: influence of saturation, atomic diffusion and radiation trapping," *Opt. Commun.* **147**, 411–428 (1998).
11. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd ed. (Academic, 2008).
12. J. Gea-Banacloche, Y.-q. Li, S.-z. Jin, and M. Xiao, "Electromagnetically induced transparency in ladder-type inhomogeneously broadened media: theory and experiment," *Phys. Rev. A* **51**, 576–584 (1995).
13. As the technique described is induced by nonlinear effects, thus requiring strong fields, the sub-Doppler signal might be power-broadened. The technique resolution is thus larger than the natural (or pressure-broadened) width.
14. P. Lett, W. D. Phillips, S. L. Rolston, C. E. Tanner, R. N. Watts, and C. I. Westbrook, "Optical molasses," *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 2084–2107 (1989).

Abstract: Controlling thin film formation is technologically challenging. The knowledge of physical properties of the film and of the atoms in the surface vicinity can help improve control over the film growth. We investigate the use of the well-established selective reflection technique to probe the thin film during its growth, simultaneously monitoring the film thickness, the atom-surface van der Waals interaction and the vapor properties in the surface vicinity.

Change of the FM selective reflection spectra during the metallic thin film growth. Experimental spectra for four different film thicknesses are shown in solid (black) lines. The respective theoretical fits are shown in dashed (red) lines. The film thicknesses are measured using the He-Ne laser transmission.



© 2012 by ASTRO, Ltd.
Published exclusively by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Selective reflection technique as a probe to monitor the growth of a metallic thin film on dielectric surfaces

Weliton Soares Martins¹, Marcos Oriá¹, Martine Chevrollier¹ and Thierry Passerat de Silans^{2*}

¹ Laboratório de Espectroscopia Ótica, DF-CCEN, Cx. Postal 5086 - Universidade Federal da Paraíba, 58051 - 900 João Pessoa - PB, BRAZIL

² Laboratório de Superfície, DF-CCEN, Cx. Postal 5086 - Universidade Federal da Paraíba, 58051 - 900 João Pessoa - PB, BRAZIL

Received: ♣

Published online: ♣

Key words: Selective reflection, atom-surface interaction, thin metallic film

PACS: 32.70-n, 34.35.+a, 78.20.Ci

1. Introduction

Nanofabrication is a challenge for technology development. On the one hand research has been made in developing lithography with the aim of generating structures in the nanometer range, using, for instance, either electron beam lithography which has reached the few-nanometer range [1,2] or atomic force microscope to reach ultimate atomic resolution [3]. On the other hand, current-carrying nanowires are used to manipulate cold atoms near a surface and are a promising technique for the development of new devices such as atom chips [4] and for matter waves interferometry [5]. An alternative

approach for such devices is to use the atomic adsorption to construct structures with which the free atoms can interact, for example an array of adatom nanowires to diffract Bose Einstein condensates [6].

For the optimization of the build up of atomic structures on a surface it is important to get information on the adsorption process [7] and to control it. For some applications, it might be of interest to control the adsorption in the presence of a vapor at saturated vapor pressure. Resonant light seems to be a good candidate to manipulate the number and position of atoms on the surface [8–12].

* Corresponding author: thierry@otica.ufpb.br

To probe a thin metallic film formed at the interface between a dielectric and an atomic gas at vapor pressure, the use of traditional techniques, such as photoelectron spectroscopy, is limited. Moreover, for alkali films, as we are interested here, one cannot easily take away the sample from vacuum environment, because of the reactivity of alkali metals to moisture. It is thus important to develop probing methods compatible with the alkali vapor pressure environment to study *in situ* the film formation [7]. Light techniques seem to be adequate and, among them, spectroscopic reflection techniques are particularly suitable for studying the interface between transparent dielectric surfaces and alkali vapors. Using reflection techniques with resonant light can also give information on the properties of the vapor in the vicinity of the surface. One approach consists in using the localized field of an evanescent wave (EW) to probe the atomic vapor very close to the surface as well as the thickness of a metallic film on the surface [7]. Non-resonant techniques such as differential reflectance have also been used to probe film thickness [13].

Selective reflection (SR) spectroscopy is a resonant technique that has been used to probe atomic vapor properties in the vicinity of a surface. The technique was used, for instance, (i) to measure the van der Waals (vW) atom-surface interaction for atomic short-lived excited states [14,15]; (ii) to measure resonant effects between atomic transitions and surface polariton modes that might change the vW interaction into repulsive [16] or induce a surface temperature dependence of the vW force [17]; (iii) to probe linewidth modifications due to atom-atom collisions [18,19]. Furthermore, the SR lineshape is modified if the interface is changed from a simple dielectric surface-alkali vapor to a dielectric surface-metallic film-alkali vapor structure [20] and this reflection technique has therefore been suggested as an adequate tool to probe films thickness in such structures. In this article we discuss the appropriateness of the SR-spectroscopy technique to probe, *in situ* and simultaneously, the metallic film thickness, the atom-surface van der Waals interaction and the atomic vapor properties in the surface vicinity.

2. Selective reflection: theory

When a laser beam is sent to an interface between a dielectric surface and a dilute vapor, a change in the reflected intensity occurs when the frequency is scanned across the atomic resonance. The refractive index of the dilute vapor can be written as $n_v = 1 + \delta n(\omega)$, where $\delta n(\omega) \ll 1$

is a resonant contribution. The resonant index increment $\delta n = \frac{1}{2}\chi$ is due to the vapor polarization induced by the incident beam, and χ is the medium effective susceptibility, given at normal incidence by [21]:

$$\chi = -\frac{2ikN\mu}{\epsilon_0 E} \int_0^\infty dz \int dv W(v) \sigma_{ge}(z, v) \exp(2ikz), \quad (1)$$

where ϵ_0 is the vacuum permittivity, k is the incident light wavevector, z is the distance from the surface, E is the incident electric field, N is the atomic number density, μ is the electric dipole moment of the transition and $\sigma_{ge}(z)$ is the coherence term of the density matrix at position z . The velocity integration is taken over the Maxwell-Boltzmann distribution, $W(v)$.

Close to the surface the atomic resonance is shifted by the vW atom-surface interaction which yields thus a position-dependent transition frequency: $\omega_0(z) = \omega_0 - C_3/z^3$, where C_3 is called the vW coefficient. Pressure-induced homogeneous broadening and frequency shift also change the atomic polarization. Therefore, the observation of the reflected intensity of a laser scanned around the atomic resonance can be used to measure the collisional pressure broadening [18,19] and the van der Waals coefficient for excited short-lived levels [14–16].

A SR spectrum expresses the weighted contribution to the reflected beam of all the atomic velocity classes (see Eq. (1)) which results in a logarithmic singularity around zero detuning ($\delta = 0$). It has been shown that the use of Frequency Modulation (FM), together with homodyne detection, allows one to obtain a derivative of the SR signal, resulting in a sub-Doppler spectrum with homogeneous linewidth, Γ [18]. In the asymptotic limit, where the Doppler linewidth is much larger than the homogeneous linewidth ($\Gamma/\Gamma_D \rightarrow 0$), the FM-SR spectra are well described by a single dimensionless parameter $A = \frac{2C_3 k^3}{\Gamma}$ [21].

Considering now a three-layer configuration where a metallic thin film, with complex index $n_2 = \alpha + i\beta$, is placed between the dielectric (index n_1) and the vapor, the field re-radiated by atomic dipoles in the backward direction is dephased and attenuated compared to the situation without the film. The lineshape of SR spectra is modified and the change in the reflected intensity is given by [20]:

$$\Delta R = 2R_0 \Re(F\delta n), \quad (2)$$

where R_0 is the dielectric-vacuum reflectance, and $F(L)$ is an “attenuation and dephasing reflection coefficient” that depends on the film thickness (L) [20]:

$$F(L) = \frac{8n_1 n_2^2 e^{-2in_2 kL}}{(1+n_2)^2 (n_2^2 - n_1^2) + 2e^{-2in_2 kL} (1-n_2^2) (n_2^2 + n_1^2) + e^{-4in_2 kL} (1-n_2)^2 (n_2^2 - n_1^2)}. \quad (3)$$

The introduction of the complex function $F(L)$ mixes the absorptive ($\Im(\chi)$) and refractive ($\Re(\chi)$) atomic responses, distorting the SR spectra as a function of the film thickness.

In Fig. 1 we show calculated FM-SR spectra for different values of the dimensionless parameter A , without metallic film ($L = 0$) (Fig. 1a) and for different film thicknesses in the absence of vW interaction ($A = 0$) (Fig. 1b).

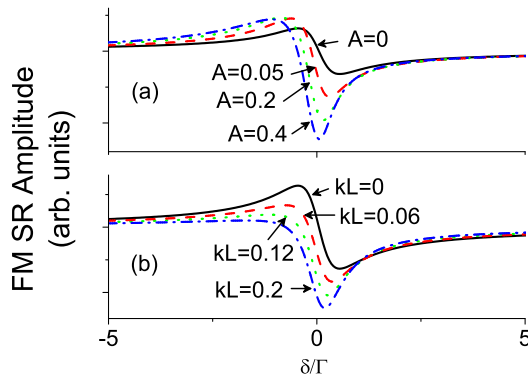


Figure 1 Theoretical FM-SR spectra as a function of the detuning normalized by homogeneous linewidth (δ/T). The spectra were calculated for (a) different values of parameter A in the absence of metallic film ($L = 0$); (b) in the absence of vW interaction ($A=0$) and for different film thicknesses (values of kL).

The dependence of the SR lineshape on the film thickness, the vdW coefficient and the homogeneous linewidth (typically broadened by pressure effects) may be used as a tool to simultaneously probe, during the film growth, the film thickness, the atom-surface interaction and the vapor in the vicinity of the surface.

3. Methodology

We discuss in this section the methodology of using SR as a probe of the film thickness and of the vapor properties at the same time. After describing the experimental apparatus, we discuss a method to obtain information through the fitting of experimental spectra by theoretical ones.

3.1. Experimental set-up

The experimental apparatus (see Fig. 2) is set up to achieve two aims: (i) produce a metallic film on a dielec-

tric surface in a controlled way and (ii) probe the film thickness and the vapor in the vicinity of the surface.

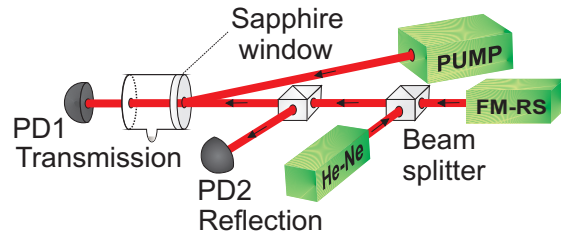


Figure 2 Experimental set-up scheme. The near-resonant pump beam induces the metallic film growth (the angle of incidence is enhanced for visualization). The FM-SR and the He-Ne laser are sent perpendicular to the sapphire window internal surface. The reflected FM-SR beam is detected and sent to the homodyne detection apparatus. The transmitted He-Ne beam is used as a second measurement of the film thickness.

We want to deposit a Cs metallic film on a sapphire dielectric crystalline surface in an “atmosphere” of dilute Cs vapor. For this purpose we have built a T-shaped sealed vacuum-compatible metallic cell with two sapphire viewports connected to the cell body by flanges. The cell is placed in ovens with independent control of temperature for the cell windows and for the cesium reservoir. The cesium reservoir is typically heated to temperatures of $180 - 220^\circ\text{C}$, corresponding to a vapor density of $1 - 6 \times 10^{15}$ atoms/cm³. The windows temperature is kept $30 - 60^\circ\text{C}$ hotter than the Cs reservoir temperature in order to avoid condensation of cesium on them.

To deposit the metallic film we use a light-induced lithographic technique [11], where the film growth is controlled by the intensity of a laser nearly resonant with the atomic vapor. We send to the interface a 5 mm-diameter laser beam, 900 MHz red-detuned from the D2 cesium line, with power 40 mW, yielding a linear film growth at a rate of ~ 0.5 nm/min. Preliminary spatial filtering of the laser beam gives it a Gaussian shape, ensuring that the film has a smooth thickness variation across the radial axis.

A second, low power beam from an external cavity diode laser is frequency modulated and sent in the normal direction to the dielectric-metallic film-vapor interface. We scan the laser frequency around the Cs $6S_{1/2}(F = 4) \rightarrow 6P_{3/2}(F' = 3, 4, 5)$ transitions to perform a FM-SR probing of the film thickness and of the vapor in the surface vicinity. The FM-SR (probe) beam has a diameter of 1 mm, being, therefore, smaller than the film-forming beam, in order to ensure that a film grows

with a relatively uniform thickness in the probed area.

A second independent measurement of the film thickness is provided by a low-power He-Ne laser beam, also sent perpendicular to the interface. Its transmission through the cell is detected by a photodetector and the film thickness is calculated using the Beer-Lambert law. This technique is very sensitive and we could measure film thicknesses with resolution of about 1 nm¹.

The experiment obeys the following procedure: The film-forming laser is turned on during 5 min, then it is turned off during 2 min, the duration necessary to proceed with the measurement of the film thickness through both the He-Ne laser transmission and the FM-SR technique. The sequence is then repeated.

3.2. Fitting the experimental spectra

In order to extract information from the SR signals we fit the experimental spectra by theoretical ones. The SR lineshapes are function of many parameters: the vW coefficient (C_3), the homogeneous linewidth (Γ) and the metallic film thickness (L). The last two are *a priori* unknown. The theoretical lineshapes of FM-SR can be calculated as a function of the detuning (normalized by the homogeneous linewidth, δ/Γ) for two dimensionless parameters: $A = \frac{2C_3k^3}{\Gamma}$ and kL . The multilevel structure of the Cs D2 line is taken into account in our calculations. Three hyperfine excited states are accessible from each hyperfine level of the ground state. Therefore, we sum three identical theoretical curves weighted by their relative transition strength and shifted by the hyperfine splittings. In order to compare a specific theoretical curve (A, kL) to an experimental spectrum we proceed as follows: (i) we multiply the abscissa axis by the homogeneous linewidth Γ ; (ii) we shift the abscissa axis by a quantity Δ that corresponds to a frequency shift due to processes other than the vW shift, usually pressure lineshift. The vW shift is implicitly taken into account in the FM-SR lineshape; (iii) we multiply the vertical axis by a constant C that is proportional to N/Γ and (iv) we translate the vertical axis by an offset V that is related to the lasers power slope when the frequency is scanned. We use the least-square method to obtain an ensemble of parameters (Γ, δ, C and V) that minimizes the quadratic error between experimental and a theoretical curve. We select the theoretical curve given by the pair of parameters (A, kL) which gives the smaller quadratic error and then obtain from the fitting the desired information about the film and the vapor in the vicinity of the surface: $kL, \Gamma, \delta, N \propto C\Gamma$ and $C_3 = \frac{A\Gamma}{2k^3}$.

¹ Notice that part of the He-Ne laser might be absorbed by Cs₂ formed by three-atom collisions at those densities. Since the atomic density is not modified during the experiment, the Cs₂ absorption does not influence the thickness measurement.

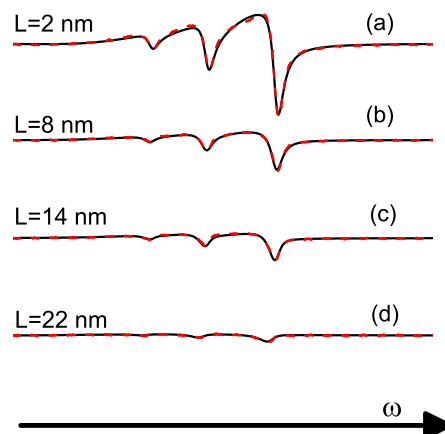


Figure 3 Change of the FM-SR spectra during the metallic thin film growth. Experimental spectra for four different film thicknesses are shown in solid (black) lines. The respective theoretical fits are shown in dashed (red) lines. The film thicknesses are measured using the He-Ne laser transmission.

4. Results

4.1. Change in FM SR spectra with film thickness

We have acquired FM-SR spectra during a controlled film growth and fitted those curves by theoretical ones (Fig. 3). The thickness indicated in each figure was obtained measuring the He-Ne laser transmission. At low thickness the FM-SR lineshape essentially has contribution from the real part of χ and displays a dispersive lineshape (Fig. 3a). For thicker films, the FM-SR lineshapes become a mixture of absorptive and dispersive contributions [20], as seen in Fig. 3(b,c,d). The increase of the film thickness also results in reduction of the signal amplitude, due to the field absorption by the metallic film. The change in the FM-SR spectra shown in Fig. 3 is thus quite pronounced and is expected to allow film-thickness measurements.

4.2. C_3 and the metallic film thickness

We fit each experimental spectrum by several theoretical curves and analyze the obtained values of C_3 and film thickness. In Fig. 4a we show the quadratic error as a function of C_3 obtained from the fitting of an experimental spectrum corresponding to a film thickness of 11 nm (as measured from He-Ne beam transmission). A very large range of C_3 values gives the same fitting quality, according to the quadratic error criterion as well as by visual inspection. In Fig. 4b we plot the quadratic error as a function of the film thickness as extracted from the

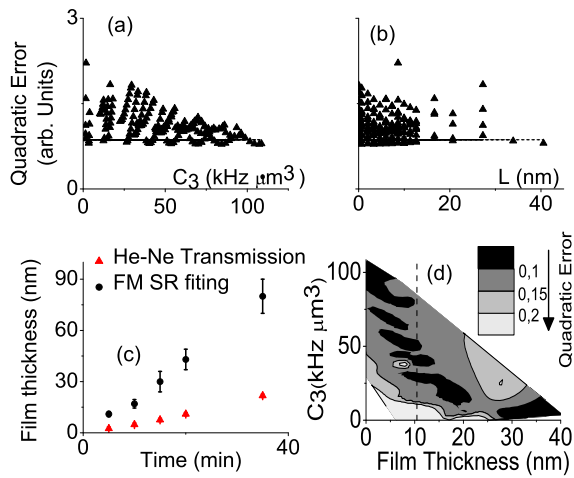


Figure 4 Quadratic error as a function of (a) the vW coefficient C_3 ; (b) the film thickness L , which are obtained from the fitting of different theoretical curves to an experimental spectrum. The film thickness for this spectrum was measured with He-Ne beam transmission to be 11 nm. (c) Evolution of the thickness during a film growth, obtained from fitting FM-SR spectra and from He-Ne transmission. (d) Gray scale plot of the quadratic error as a function of the vW coefficient C_3 and of the film thickness obtained from fitting distinct theoretical curves to the same experimental FM-SR spectrum as in (a) and (b). The dashed vertical line indicates the 11 nm thickness, obtained from He-Ne transmission measurement.

fitting of the same experimental curve as in Fig. 4a. There is similarly a large range of L values obtained through fits with the same quality. These results show a relatively large unselectivity on the C_3 and film thickness values, which may be attributed to a similar modification of the lineshape for changes of the vW interaction and of the film thickness.

As we could not obtain simultaneously consistent values of C_3 and film thickness, we have fitted a series of experimental spectra imposing a value of $2.6 \text{ kHz} \cdot \mu\text{m}^3 < C_3 < 3.4 \text{ kHz} \cdot \mu\text{m}^3$ (the measured value is $C_3 = 2 \text{ kHz} \cdot \mu\text{m}^3$ for the Cs D2 line in the sapphire vicinity [14, 15]). The thickness values extracted from the fitting of FM-SR spectra as a function of the film formation time are shown in Fig. 4c, as well as the thickness values deduced from He-Ne laser transmission. We clearly see that the values extracted from the FM-SR spectra are systematically larger than those obtained from He-Ne transmission. To get better insight into the simultaneous measurement of C_3 and of film thickness, we plot in gray scale the quadratic error as a function of the mentioned parameters for the experimental spectrum analyzed in Fig. 4(a,b) ($L = 11 \text{ nm}$, measured from He-Ne transmission). The region where the quadratic error is minimized is incompatible with the expected values of C_3 and L .

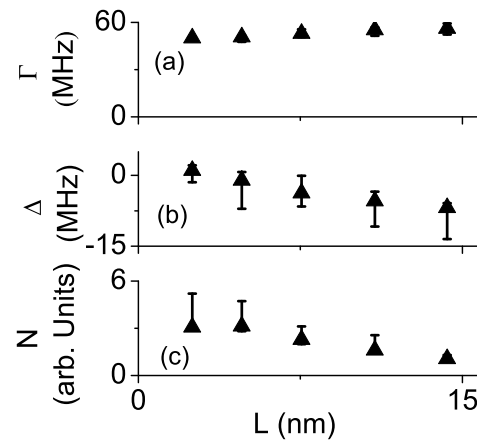


Figure 5 Changes of (a) the transition homogeneous width Γ ; (b) the pressure shift and (c) the atomic density in the surface vicinity, obtained from fitting theoretical FM-SR curves to experimental spectra, as a function of the film thicknesses obtained from measuring He-Ne transmission.

4.3. Homogeneous linewidth, collisional shift and density in the surface vicinity

The FM-SR technique gives the homogeneous linewidth and the collisional shift of the atomic transition during the film growth. Besides, the signal amplitude is proportional to the atomic density. Possible changes of the transitions width and shift and of the atomic density with film thickness can thus be detected. In Fig. 5 we show the values of Γ , Δ and N obtained from the fitting of experimental spectra as a function of the film thickness (as measured by He-Ne transmission). Figure 5a shows that the homogeneous linewidth remains almost constant during the film growth. In Fig. 5b the transition red shift is shown to increase with the film thickness. The atomic density in the surface vicinity decreases as the film grows as shown in Fig. 5c. These behaviors are not yet clearly understood and need further investigation, but are beyond the scope of the present work.

5. Discussion

The SR technique was developed to probe the interface between a dielectric surface and a dilute atomic vapor with a smooth metallic film sandwiched between them [20]. Notice, however, that such a model of multiple interfaces is limited because adsorption on ionic surfaces, as for instance, sapphire, does not occur uniformly on the surface [22, 23]. Those surfaces usually exhibit terraces along which the atoms tend to adsorb, forming lines. Moreover, the diffusion of atoms on the surface, including

photo-stimulated diffusion, may favor the accumulation of atoms into metallic clusters [12]. Thus, the film formed by laser-induced adsorption might be non uniform and possibly clustered. The optical properties of the interface are thus different from a dielectric-smooth metallic film - atomic vapor one, with the possibility of near field enhancement and nonlinear atom light interaction. Furthermore, the reflection of the atomic dipole radiation is changed by the presence of the metallic clusters, including possible resonant plasmons effects, which might change the C_3 value. The use of such a simple model of the SR technique for such an interface [20] is therefore probably limited.

In SR experiments at the interface between alkali atoms and a dielectric surface, the experimental values obtained for C_3 are usually 1.5 – 2.0 larger than the theoretically expected one [15,16,24,25], which considers ideal dielectric surfaces. Indeed, the experiments are done with surface temperatures that are a few tens of degrees above the reservoir temperature in order to avoid alkali condensation on the surface. However, even in these conditions, the surfaces are not ideal dielectrics, and a small quantity of alkali atoms (typically less than a monolayer) is adsorbed on it. Our results indicate that it is necessary to consider this thermal equilibrium coverage of submonolayer metallic film in order to fit the experimental spectra. This may explain the previous systematic disagreement between experimental and theoretical C_3 values.

6. Conclusion

We have investigated the SR technique at a dielectric - metallic thin film - dilute vapor interface, as a tool to probe simultaneously the film thickness, the atom-surface van der Waals interaction and the atomic vapor properties. Our results indicate a very large dispersion in the vW coefficient and film thickness measurements, suggesting that the applicability of this reflection technique demands very careful consideration about the uniformity of the thin metallic film. Our analyze also indicates that the usual disagreement between measured vW coefficient and theoretical expected values may be induced by the presence of adsorbed atoms, and eventually clusters, on the surface. The technique seems to have enough resolution to measure the atomic transitions homogeneous linewidth and lineshift as well as the number of atoms that re-radiate the field. Further quantitative interpretation of experimental SR spectra will rely on a more refined theoretical model taking into account e.g. the discontinuous nature of the film and the variation of the atomic decay rate with the distance to the surface, due to enhanced electric image or non-radiative decay of excitation due to surface quenching.

Acknowledgements This work was partially funded by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, contract 472353/2009-8), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/Pró-equipamentos) and Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP). W.S.M and M.C. thank Brazilian agency CNPq for financial support.

References

- [1] H. G. Craighead, R. E. Howard, L. D. Jackel and P. M. Mankiewich, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 38 (1983).
- [2] W. Chen and H. Ahmed, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1499 (1993).
- [3] V. Bouchiat and D. Esteve, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3098 (1996).
- [4] R. Folman, P. Krüger, D. Cassettari, B. Hessmo, T. Maier and J. Schmiedmayer, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4749 (2000).
- [5] T. Schumm, S. Hofferberth, L. M. Andersson, D. Wildemurth, S. Groth, I. Bar-Joseph, J. Schmiedmayer and P. Krüger, *Nature Physics* **1**, 57 (2005).
- [6] J. M. McGuirk, D. M. Harber, J. M. Obrecht and E. A. Cornell, *Phys. Rev. A* **69**, 062905 (2004).
- [7] V. G. Bordo and H.-G. Rubahn, *J. Phys: Conf. Series* **19**, 10 (2005).
- [8] T. Passerat de Silans, B. Farias, M. Oriá and M. Chevrollier, *Appl. Phys. B: Laser and Optics* **82**, 367 (2006).
- [9] V. G. Bordo and H.-G. Rubahn, *Optics Express* **4**, 59 (1999).
- [10] D. Meschede and H. Metcalf, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R17 (2003).
- [11] A. E. Afanasiev, P. N. Melentiev and V. I. Balykin, *JETP Lett.* **86**, 172 (2007).
- [12] A. Burchianti, A. Boge, C. Marinelli, E. Mariotti and L. Moi, *Phys. Scr.* **T135**, 014012 (2009).
- [13] E. Proehl, R. Nitzche, T. Dienes, K. Leo and T. Fritz, *Phys. Rev. B* **71**, 016207 (2005).
- [14] M. Oriá, M. Chevrollier, D. Bloch, M. Fichet and M. Ducloy, *Europhys. Lett.* **14**, 527 (1991).
- [15] M. Chevrollier, M. Fichet, M. Oriá, G. Rahmat, D. Bloch and M. Ducloy, *J. Phys. II France* **2**, 631 (1992).
- [16] H. Failache, S. Saltiel, M. Fichet, D. Bloch and M. Ducloy, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5467 (1999).
- [17] M.-P. Gorza and M. Ducloy, *Eur. Phys. J. D* **40**, 343 (2006).
- [18] A. M. Akul'shin, V. L. Velichanskiĭ, A. S. Zibrov, V. V. Nikitin, V. V. Sautenkov, E. K. Yurkin and N. V. Senkov, *JETP Lett.* **36**, 303 (1983).
- [19] V.A. Sautenkov, *Laser Phys. Lett.* **8**, 771 (2011).
- [20] M. Chevrollier, M. Oriá, J. G. de Souza, D. Bloch, M. Fichet and M. Ducloy, *Phys. Rev. E* **63**, 046610 (2001).
- [21] M. Ducloy and M. Fichet, *J. Phys. II France* **1**, 1429 (1991).
- [22] A. M. Bonch-Bruевич, T. A. Vartanyan, Y. N. Maksimov, S. G. Przhibel'skiĭ and V. V. Khromov, *JETP* **85**, 200 (1997).
- [23] M. Brause, J. Günster, Th. Mayer, B. Braun, V. Puchin, W. Maus-Friedrichs and V. Kempter, *Surface Science* **383**, 216 (1997).
- [24] A. Laliotis, I. Maurin, M. Fichet, D. Bloch, M. Ducloy, N. Balasanyan, A. Sarkisyan and D. Sarkisyan, *Appl. Phys. B: Laser and Optics* **90**, 415 (2008).
- [25] P. Chaves de Souza Segundo, I. Hamdi, M. Fichet, D. Bloch and M. Ducloy, *Laser Physics* **17**, 983 (2007).

Laser-induced atomic adsorption: A mechanism for nanofilm formation

WELITON S. MARTINS, THIERRY PASSERAT DE SILANS, MARCOS ORIÁ and MARTINE CHEVROLIER

Laboratório de Espectroscopia Ótica - DF, Universidade Federal da Paraíba - Caixa Postal 5086, 58051-900 João Pessoa, PB, Brazil

received 29 July 2013; accepted in final form 31 October 2013

published online 29 November 2013

PACS 34.35.+a – Interactions of atoms and molecules with surfaces

PACS 32.80.Fb – Photoionization of atoms and ions

PACS 73.30.+y – Surface double layers, Schottky barriers, and work functions

Abstract – We demonstrate and interpret a technique of laser-induced formation of thin metallic films using alkali atoms on the window of a dense-vapour cell. We show that this intriguing photo-stimulated process originates from the adsorption of Cs atoms via the neutralization of Cs^+ ions by substrate electrons. The Cs^+ ions are produced via two-photon absorption by excited Cs atoms very close to the surface, which enables the transfer of the laser spatial intensity profile to the film thickness. An initial decrease of the surface work function is required to guarantee Cs^+ neutralization and results in a threshold in the vapour density. This understanding of the film growth mechanism may facilitate the development of new techniques of laser-controlled lithography, starting from thermal vapours.

Copyright © EPLA, 2013

Atomic vapours in optical cells are convenient and ubiquitous systems in many studies of matter-radiation interaction. Interactions of the atomic samples with the cell walls are often unavoidable and may interfere with the processes studied, because of the production of stray electric fields [1], spin depolarization [2], surface conductivity [3] and optical transparency impairment due to the reactivity of hot alkali atoms with the glass. On the other hand, these atom-surface interactions can be explored for applications in fundamental as well as in applied physics. For example, alkali adsorbates represent a controllable source of atoms via light-induced desorption [4]. Selective, laser-controlled quantum adsorption of cold atoms for realization of 2D atomic waveguides remains a theoretical possibility [5–7], to be experimentally demonstrated. The perspective of controlling adsorption using light opens the way to grow nanostructures directly on a dielectric surface, which is particularly attractive for such applications as building circuitry with the aim of manipulating cold and ultracold atomic samples close to surfaces [8]. We demonstrate here the laser-induced adsorption of caesium atoms from a dense hot vapour, leading to the formation of a thin caesium film on a dielectric window when illuminated with a laser resonant with the Cs D_2 transition. The occurrence of this photo-stimulated atom-surface process

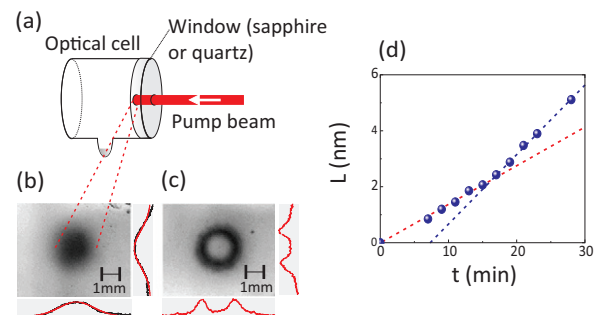


Fig. 1: (Color online) (a) Experimental set-up. Laser power ≈ 10 mW, waist ≈ 1.5 mm, frequency detuning $|\delta| < 1$ GHz. (b), (c): image of a thick caesium film (grey scale) with thickness (red profiles) that follows the laser beam transverse intensity profile. For illustrative purpose, the beam have been given (b) a Gaussian and (c) a ring shape. (d) Metallic film thickness increasing as a function of time.

has essentially gone unnoticed or ignored, in spite of its potential relevancy in studies involving alkali vapour cells [9] or as a new lithographic technique [10], for which the fundamental mechanisms have been elusive until now [11].

The basic experimental configuration shown in fig. 1(a) consists in a low-power (a few mW/mm², beam radius

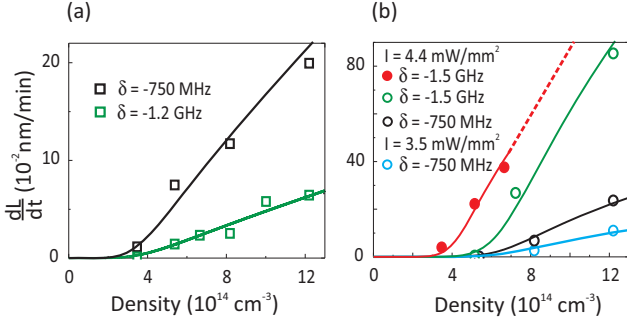


Fig. 2: (Color online) Growth rate of the light-induced film in the initial few-layers regime, as a function of the atomic vapour density: (a) in a sapphire window, for $I = 3.2 \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-2}$ and $T_w = 215^\circ\text{C}$; (b) in a quartz window. Open circles: $T_w = 215^\circ\text{C}$; solid circles: $T_w = 190^\circ\text{C}$. Solid lines: fits obtained from eqs. (1)–(5).

$\approx 1 \text{ mm}$) cw laser beam sent through an optical cell containing a hot vapour of caesium atoms. The laser frequency is tuned close to the frequency of the alkali D_2 transition ($\lambda = 852 \text{ nm}$). Surprisingly, we observe the formation of a metallic film on the illuminated spot at the interface between the window of the cell and the vapour [11]. The thickness profile of the film follows the transverse intensity of the pump laser beam (figs. 1(b) and (c)), which suggests potential applications as a lithographic technique¹. Light-induced formation of CsH particles in metal vapours and their subsequent deposit as a dielectric film has been reported in the literature [12] but the phenomenon observed and described in the present work is not related to this so-called “laser snow”, and the films we study are clearly metallic [11]. We can infer the average thickness, L , of a film with Gaussian profile from the transmission of a non-resonant (NR), low-power He-Ne laser probe ($\lambda_{NR} = 632.8 \text{ nm}$, $I_{NR} \approx 0.6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) through the optical cell. We assume this transmission follows the Beer-Lambert law, $I(L)/I_{NR} = \exp(-4\pi/\lambda_{NR})n''L$, where n'' is the imaginary part of the index of refraction of the caesium film. We use the bulk extinction coefficient of caesium, $n'' = 1.28$ at 633 nm [13]. The pump beam is blocked during measurements of the probe-beam transmission through the cell. The ratio of probing to growing time is typically $1/300$. We measure a film growth rate on the order of $10^{-3} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$.

The metallic film induced by laser is characterized by two distinct growth rates (see fig. 1(d)). The typical growth rate change observed at $t \approx 15 \text{ min}$ occurs when the *average* film thickness is on the order of a few atomic layers. We study the film formation in the *initial* regime: Figures 2(a) and (b) show the behaviour of the film growth rate as a function of the atomic density in the vapour for two different dielectric substrates (sapphire and quartz, respectively) and for different sets of window temperature,

¹Here we study the film starting process. The regime of thick film will be discussed elsewhere.

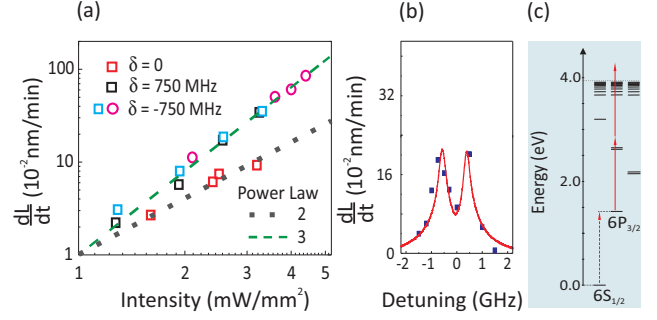


Fig. 3: (Color online) (a) Growth rate of the light-induced film in the initial few-layers regime as a function of the laser intensity for $n = 12 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ and $T_w = 215^\circ\text{C}$. Circles: quartz window; squares: sapphire window. All of the rates follow a power law $dL/dt = AI^\mu$, where $\mu = 2, 3$ (dotted and dashed lines, respectively). The curves have been normalized to $A = 1$. (b) The same as (a) as a function of laser detuning from the Cs D_2 line center for a sapphire window at $T_w = 215^\circ\text{C}$, $n = 12 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ and $I = 3.2 \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-2}$. The solid line is the spectrum of the back-scattered fluorescence at 852 nm (see text and [14]). The relative uncertainties are $\approx 20\%$ on the intensity, $\approx 15\%$ on the growth rate and $\approx 5\%$ on the laser detuning. (c) Relevant Cs energy levels and the ionization scheme of the excited atoms.

laser frequency detuning and power. We finely control the temperature of the cell windows and of the reservoir. The latter determines the vapour density and is set at a few tens of $^\circ\text{C}$ colder than the cell body. The temperature of the reservoir ranges between 150°C and 190°C , corresponding to atomic densities between 2×10^{14} and $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. The measurements have been made at two different temperatures of the window, 190°C and 215°C . The temperatures are stabilized with a precision of 1°C , leading to a relative uncertainty of $\approx 4\%$ in the atomic density. The uncertainty on the growth rate is $\approx 15\%$.

The growth rate is linear with atomic density, suggesting a one-atom process. However, there is a peculiar density threshold for film formation. All other parameters being equal, this threshold is larger for quartz (fig. 2(b)) than for sapphire (fig. 2(a)) surfaces, increases with the temperature of the window (fig. 2(b)) and does not depend on pump power or frequency (figs. 2(a) and (b)), which only affect the efficiency of the film growth.

The growth rate increases cubically with the pump laser intensity (fig. 3(a)) for a frequency detuned from resonance so as not to saturate the atomic transition (detunings on the order of the transition Doppler linewidth). Thus, a three-photon process is the basis of the film growth on the surface. Notice that three 852 nm photons have a total energy of approximately 4.37 eV , sufficient to ionize a caesium atom (ionization energy $\approx 3.89 \text{ eV}$). This cubic dependence has been verified for various detunings on both sides of the atomic one-photon resonance, in the non-saturating regime (fig. 3(a)). Complementarily, using two lasers of similar frequencies, intensities I_1 and I_2 and with

no fixed phase relationship, we studied the role of laser coherence effects on the film formation. Because the lasers frequency is close to resonance with the Cs D_2 transition, it is expected that, in a first step, the excited level $6P_{3/2}$ will be significantly populated by any of the lasers, with a probability proportional to the total intensity. Indeed, series of experiments on the film formation using different combinations of the intensities I_1 and I_2 pointed to the interpretation that the growth rates are only compatible with the dependence expected for coherent two-photon absorption by $6P_{3/2}$ excited atoms, in both the resonant and the non-resonant regimes (see figs. 3(a) and (c)). This interpretation is further supported by the observation that the growth rate (see fig. 3(b)) follows the $6P_{3/2}$ fluorescence spectrum, which exhibits a typical minimum at resonance, due to excitation quenching at the surface [14]. Moreover, for small detunings, the laser saturates the D_2 transition and the two-photon absorption from the saturated $6P_{3/2}$ excited state results in a growth rate increasing quadratically with the beam intensity (fig. 3(a)).

Therefore, our measurements show that, in the early stages of film formation, there is a linear growth with vapour density and a cubic dependence on the laser intensity. These are our main results, which demonstrate that, among many multiple-atom and multiphoton processes near the surface, the film genesis is due to single-atom ionization with three photons. This is a low-probability mechanism, which explains the relatively slow process of alkali film formation on windows of vapour cells in the presence of low-power resonant lasers. The atomic-density threshold further limits the conditions in which such a laser-induced atom-surface process can be observed. Therefore, this process is not ordinarily observed in low-density experiments.

To explain these observations, the processes that occur at the interface are described using simplified rate equations, in terms of adsorption and desorption rates. The interaction between atoms and surfaces originates either from the dipolar van der Waals interaction (physisorption, see for instance [15,16]) or from charge exchange with the substrate (chemisorption, see for instance [17]). Pure physisorption and chemisorption constitute limiting cases and varying degrees of hybridization can actually be present. Adsorption of neutral atoms from the thermal vapour acknowledgedly falls into the physisorption category, while the light-induced film, intermediated by ions, involves stronger charge exchange processes and falls into the chemisorption one. These two processes, as expected, evolve at very different rates: at the typical temperatures we worked, we measured the desorption rate of the thermal atoms to be on the order of 10^3 s^{-1} , while the desorption rate of the film (neutralized ions) is on the order of 10^{-3} s^{-1} (see footnote 2).

²We estimated the thermal desorption rate at a given temperature of the window by measuring the variation of the equilibrium caesium adatoms density (eq. (2)) as a function of the vapour density, all other parameters kept constant, and assuming a sticking

The evidence for very different time scales for the two processes in our system allows us to separately consider the contributions from the neutral atoms in the vapour and from the neutralized ions. Therefore, for the very initial regime of film formation, the two equations can take the same general form:

$$\frac{dN_j}{dt} = p_j \sqrt{\frac{k_B T_w}{2\pi m}} n_j - \frac{1}{\tau_j} e^{-E_j/k_B T_w} N_j, \quad (1)$$

where the subscript index $j = A, I$ stands for the thermal neutral atoms (A) and the neutralized ions (I). N_j is the surface density of the j -kind adsorbed atoms (adatoms) in the area illuminated by the laser, p_j is a sticking coefficient, n_A (n_I) is the atomic (ionic) density in the vapour, k_B is the Boltzmann constant, m is the atom mass and T_w is the window temperature. The first and second terms in eq. (1) are the adsorption and an Arrhenius-like [18] desorption rate per unit area, respectively. The residence time of the j -adatoms in the surface potential well is characterized by the adsorption energy E_j and by the time constant τ_j , associated to physisorption ($j = A$) and chemisorption ($j = I$) bound states. The adatom surface density in eq. (1) is proportional to the measured average film thickness L , through a coefficient $N_{ml}/(2r)$, where r is the caesium atom radius ($r = 0.26 \text{ nm}$) and N_{ml} the caesium surface density for a monolayer ($N_{ml} = 4.7 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$).

Before the light is turned on, the physisorbed atoms are in thermal equilibrium with the surface, forming a sub-monolayer film, *i.e.*, the fluxes of thermal particles going to and from the surface are taken as being the same. Although they do not directly participate in the film growth, their equilibrium density on the surface determines the effective substrate for the light-induced ions incident from the vapour. Let us therefore first analyse the thermal equilibrium rate (eq. (1) for $N_A(t)$). The equilibrium density of adatoms N_{A0} on the surface results from the balance between the desorbed and adsorbed neutral atomic fluxes on the surface and is obtained by solving the thermal rate equation (1) for $dN_A/dt = 0$:

$$N_{A0}(T_w, n_A) = p_A \sqrt{\frac{k_B T_w}{2\pi m}} \tau_A e^{E_A/k_B T_w} n_A. \quad (2)$$

It is responsible for the density threshold observed in figs. 2(a) and (b). Alkali adatoms are known to significantly lower the work function of metal substrates and are used to increase surface ion or electron emission [19]. Studies of the interaction of alkali atoms with insulators are less numerous but confirm that alkali adatoms also lower the work functions of dielectric substrates [20].

The interaction between atoms or ions and a partially caesiated solid surface depends on the relative electronegativities of the surface and the impinging species [21]. The

coefficient p_A equal to unity. The light-induced film desorption rates are obtained by measuring the decrease of the film thickness when the laser is turned off, all other conditions being the same.

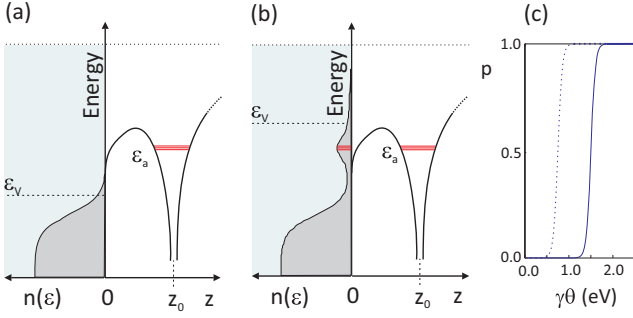


Fig. 4: (Color online) (a), (b): left-hand side: evolution with Cs coverage of the electronic surface density of states of a dielectric substrate. ϵ_v is the energy of the valence-band edge. Right-hand side: electronic potential for a Cs atom located at distance z_0 from the plane insulator surface. ϵ_a is the atomic valence state energy. As Cs coverage increases, from 0 in (a) to $\theta > 0$ in (b), electronic states emerge in the substrate at the energy of the atomic valence state, which raises the valence-band edge and decreases the substrate work function from ϕ_0 to $\phi(\theta)$. (c) Evolution with caesium coverage of the probability of ion neutralization p_I at the surface, for $\phi_0 - \epsilon_a = 0.75$ eV (dotted line) and $\phi_0 - \epsilon_a = 1.5$ eV (solid line), considering a linear decrease of the work function with coverage, $\phi = \phi_0 - \gamma\theta$.

relative electronegativity, in turn, depends on the pre-existent adatom coverage θ (see fig. 4). Coverage is defined as the ratio between the density of adatoms and the density N_{ml} for a monolayer. At low Cs coverage (fig. 4(a)), the surface is more electronegative than the Cs atoms, and thus, the impinging Cs atoms transfer their valence electron to the substrate [20]. The positive core of adatoms then gives rise to an “electrical double layer” on the surface [22]. A higher coverage of Cs adatoms lowers the work function of the solid substrate [23] and thus diminishes the relative electronegativity between the adatoms and the surface (fig. 4(b)).

As a result of the thermal surface caesiation, two interaction regimes may therefore occur between the caesiated surface and impinging Cs^+ ions. If the Cs coverage is low, the ions are repelled from the surface by the adsorbed atoms and their outward positive pole, thus preventing the film from forming. If the Cs coverage is sufficiently high to lower the substrate work function to less than the atom ionization energy, an electron can be transferred from the substrate to the ion, thus neutralizing it [24]. The vapour density threshold, which varies with the window temperature, therefore corresponds to a thermal coverage threshold. Of course, this threshold also depends on the window material, as shown in figs. 2(a) and (b). For a given material, the variation of the threshold coverage with temperature is given by eq. (2): if the temperature T_w increases, the atomic density n_A must increase to compensate the decreasing term $\sqrt{T_w} \exp(E_A/k_B T_w)$ and maintain the density of adatoms constant. This is what we observe in fig. 2(b), where the threshold at $T_w = 215^\circ\text{C}$ is obtained for an atomic density larger than the one necessary to reach the threshold at $T_w = 190^\circ\text{C}$.

We now analyse in more details the radiative equation (eq. (1) for $N_I(t)$). Unlike the thermal neutral atoms, the ion flux toward the surface is very different from the flux of the “chemisorbed” atoms escaping from the surface: as stressed before (see footnote ²), the desorption term in the radiative equation has been measured to be much smaller than the adsorption one and can be neglected. The adsorption term is the product of the ion flux close to the surface and the probability p_I that an ion will be neutralized on the surface. The ion flux itself is proportional to the flux of excited atoms and to their two-photon ionization rate:

$$\frac{dN_I}{dt} = p_I \sigma_2 \sigma_1(\delta) g(\delta) \frac{I^3}{(\hbar\omega)^3} \sqrt{\frac{k_B T_w}{2\pi m}} \tau^2 n_A, \quad (3)$$

which is consistent with our observation that this contribution is proportional to the atomic density and has a cubic dependence on the laser intensity for constant p_I . In eq. (3), σ_2 is a generalized cross section for two-photon absorption, τ is the lifetime of excited atoms, δ is the laser detuning in relation to the D_2 central frequency and $\sigma_1(\delta)$ is the cross section for absorption by a ground-state atom. In $\sigma_1(\delta)$ the Doppler-broadening effect of atoms in motion is taken into account. The factor $g(\delta)$ incorporates the resonant dip due to the surface quenching of excited atoms [14] (see fig. 3(b)).

A simple model of the interaction between a solid surface and a singly charged ion makes explicit the dependence of the probability p_I [25] on the coverage-dependent work function of the substrate [23] $\phi(\theta) = \phi_0 - \gamma\theta$ and the consequent threshold behaviour:

$$p_I = \frac{\sum_{\vec{k}} |T_{\vec{k}a}|^2 L(\epsilon_{\vec{k}}, \epsilon_a, \Delta) f(\epsilon_{\vec{k}}, \epsilon_F, T_w)}{\sum_{\vec{k}} |T_{\vec{k}a}|^2 L(\epsilon_{\vec{k}}, \epsilon_a, \Delta)}, \quad (4)$$

where p_I is the product of $T_{\vec{k}a} = \langle a|V|\vec{k}\rangle$, the transition probability of an electron from a surface level $|\vec{k}\rangle$ to a vacant atomic level $|a\rangle$, the surface Fermi distribution $f(\epsilon_{\vec{k}}, \epsilon_F, T_w)$ at temperature T_w and the atomic lineshape $L(\epsilon_{\vec{k}}, \epsilon_a, \Delta)$, of width Δ , that we approximate by a Dirac delta function at the energy ϵ_a of the vacant atomic level. With such simplifications we obtain

$$p_I = \frac{1}{1 + \exp[(\phi_0 - |\epsilon_a|) - \gamma\theta]/k_B T_w]}, \quad (5)$$

where ϕ_0 is the work function of the clean surface and γ is a proportionality coefficient. The range of Cs coverage in which p_I significantly varies is very narrow (see fig. 4(c)). The order of magnitude of the difference $(\phi_0 - |\epsilon_a|)$ is a few eV for an alkali atom close to a clean metallic surface [26]. For our experiment, p_I can be assumed to be a constant (saturated value) almost immediately above the threshold density, so that the film growth rate varies linearly with the atomic density as observed (figs. 2(a)

and (b)). We thus interpret all of the features observed during the Cs film growth on our cell's window. Fits of the growth rate as a function of the atomic density, with eqs. (1)–(5), are shown in figs. 2(a) and (b). The fixed parameters in each case are the experimental values of the intensity, of the window temperature and of the atomic density, as well as $\gamma = 20$ eV (from [23]) and $(\phi_0 - |\epsilon_a|) = 4$ eV (from [20]) in eq. (5). The adjustable parameter is $\sigma = (dN_I/dt)/(p_I n_A I^3)$. Using a typical measured rate of film growth, $dL/dt \approx 4 \times 10^{-3} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$, we estimate the adsorption rate of ions at these intensities to be on the order of 10^{11} atoms/s on the illuminated surface. The fits yield values of σ on the order of $10^{-2} \text{ J}^{-3} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{cm}^7$. The functional dependence of the fits on the parameters is consistent with the experimental measurements. A detailed quantitative analysis of the process, and particularly the estimation of the effective ion yield in the vapour, depends on a systematic study of the function $g(\delta)$ for a given material of the window.

In conclusion, we have identified the sequence of vapour and surface processes leading to the formation and growth of a light-induced thin metallic film at the interface between a transparent dielectric solid and an alkaline vapour. Preliminary results show that the structure is very stable, provided that the window temperature is quickly lowered after the pump laser is switched off. In addition to its technological appeal [27], this film growth technique also provides a method of characterizing various aspects of the interaction between a dielectric surface and gas phase atoms, particularly the adsorption time and energy and the caesiation-induced lowering of the work function in dielectric substrates. Further spatial study of the film growth may also provide insights into effects neglected in this work, such as dark- or light-induced diffusion on the surface.

We acknowledge support from FINEP, CNPq and CAPES (Brazil). We warmly acknowledge J. W. R. TABOSA for carefully reading the manuscript.

REFERENCES

- [1] OBRECHT J. M., WILD R. J. and CORNELL E. A., *Phys. Rev. A*, **75** (2007) 062903.
- [2] HAPPER W., *Rev. Mod. Phys.*, **44** (1972) 169.
- [3] BOUCHIAT M. A., GUÉNA J., JACQUIER PH., LINTZ M. and PAPOYAN A. V., *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **68** (1999) 1109.
- [4] HATAKEYAMA A., WILDE M. and FUKUTANI K., *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **4** (2006) 63.
- [5] LIMA E. G., CHEVROLLIER M., DI LORENZO O., SEGUNDO P. C. and ORIÁ M., *Phys. Rev. A*, **62** (2000) 013410.
- [6] PASSERAT DE SILANS T., FARIAS B., ORIÁ M. and CHEVROLLIER M., *Appl. Phys. B*, **82** (2006) 367.
- [7] FAM LE KIEN, DUTTA GUPTA S. and HAKUTA K., *Phys. Rev. A*, **75** (2007) 032508.
- [8] GÜNTHER A., KRAFT S., KEMMLER M., KOELLE D., KLEINER R., ZIMMERMANN C. and FORTÁGH J., *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 170405.
- [9] JHA P. K., DORFMAN K. E., YI Z., YUAN L., SAUTENKOV V. A., ROSTOVTSSEV Y. V., WELCH G. R., ZHELTIKOV A. M. and SCULLY M. O., *Appl. Phys. Lett.*, **101** (2012) 091107.
- [10] AFANAS'EV A. E., MELENT'EV P. N. and BALKIN V. I., *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.*, **72** (2008) 664.
- [11] AFANASIEV A., MELENTIEV P. and BALKIN V., *JETP Lett.*, **86** (2007) 172.
- [12] TAM A., MOE G. and HAPPER W., *Phys. Rev. Lett.*, **35** (1975) 1630.
- [13] PALIK E. D., *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press) 1985.
- [14] ZAJONC A. G. and PHELPS A. V., *Phys. Rev. A*, **23** (1981) 2479.
- [15] DE BOER J. H., *The Dynamical Character of Adsorption* (Oxford University Press) 1953.
- [16] HOINKES H., *Rev. Mod. Phys.*, **52** (1980) 933.
- [17] NORSKOV J. K., *Rep. Prog. Phys.*, **53** (1990) 1253.
- [18] LAIDLER K. J., *Pure Appl. Chem.*, **68** (1996) 149.
- [19] YU M. L., *Phys. Rev. B*, **29** (1984) 2311.
- [20] BRAUSE M., OCHS D., GÜNSTER J., MAYER TH., BRAUN B., PUCHIN V., MAUS-FRIEDRICHS W. and KEMPTER V., *Surf. Sci.*, **383** (1997) 216.
- [21] KAMINS T. I., *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 4529.
- [22] GURNEY R. W., *Phys. Rev.*, **47** (1935) 479.
- [23] BRISON J., MINE N., POISSEROUX S., DOUHARD B., VITCHEV R. G. and HOUSIAU L., *Surf. Sci.*, **601** (2007) 1467.
- [24] WINTER H., *Phys. Rep.*, **367** (2002) 387.
- [25] VAN WUNNIK J. N. M., BRAKO R., MAKOSHI K. and NEWNS D. M., *Surf. Sci.*, **126** (1983) 618.
- [26] BORISOV A. G., KAZANSKY A. K. and GAUYACQ J. P., *Surf. Sci.*, **430** (1999) 165.
- [27] MESCHÉDE D. and METCALF H., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36** (2003) R17.

Referências

- Afanasiev, A. E., Melentiev, P. & Balykin, V. I. (2007). Laser-induced quantum adsorption of atoms on a surface, *JETP Letters* **86**(3): 172–177.
- Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. (1981). *Solid State Physics (Saunders College, Philadelphia, 1976)*.
- Atkins, P. W. (1972). Physical chemistry, 1998, *Kap* **24**: 24–10.
- Basov, N., Vul, B. & Popov, Y. M. (1959). Quantum-mechanical semiconductor generators and amplifiers of electromagnetic oscillations, *Sov. Phys. JETP* **10**: 416.
- Bebb, H. B. (1966). Quantitative theory of the two-photon ionization of the alkali atoms, *Physical Review* **149**(1): 25.
- Bebb, H. B. (1967). Theory of three-photon ionization of the alkali atoms, *Physical Review* **153**: 23–28.
- Bjorklund, G. (1980). Frequency-modulation spectroscopy: a new method for measuring weak absorptions and dispersions, *Optics Letters* **5**(1): 15–17.
- Bloch, D. & Ducloy, M. (2005). Atom-wall interaction, *Advances in atomic, molecular, and optical physics* **50**: 91–154.
- Bloch, D., Oriá, M., Chevrollier, M., Fichet, M. & Ducloy, M. (1992). Reflection spectroscopy of an atomic vapour, *Braz. J. Phys* **22**: 15.

- Bonch-Bruevich, A. M., Vartanyan, T. A., Maksimov, Y. N., Przhibel'skii, S. G. & Khromov, V. V. (1997a). Adsorption of cesium atoms at structural defects on sapphire surfaces, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **85**(1): 200–204.
- Bonch-Bruevich, A., Vartanyan, T., Leonov, N., Logunov, A., Przhibel'skii, S. & Khromov, V. (2005). Optical methods of creating, studying, and modifying metallic nanostructures on the surface of transparent dielectric materials, *Journal of optical technology* **72**(12): 885–893.
- Bonch-Bruevich, A., Vartanyan, T., Maksimov, Y., Przhibel'skii, S. & Khromov, V. (1997b). Adsorption of cesium atoms at structural defects on sapphire surfaces, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **85**(1): 200–204.
- Bouchiat, M., Guéna, J., Jacquier, P., Lintz, M. & Papoyan, A. (1999). Electrical conductivity of glass and sapphire cells exposed to dry cesium vapor, *Applied Physics B* **68**(6): 1109–1116.
- Brause, M., Ochs, D., Günster, J., Mayer, T., Braun, B., Puchin, V., Maus-Friedrichs, W. & Kempter, V. (1997). Cs adsorption on oxide films (Al_2O_3 , MgO , SiO_2), *Surface science* **383**(2): 216–225.
- Brison, J., Mine, N., Poisseroux, S., Douhard, B., Vitchev, R. & Houssiau, L. (2007). Measurement and modeling of work function changes during low energy cesium sputtering, *Surface science* **601**(6): 1467–1472.
- Bruch, L. W., Cole, M. W. & Zaremba, E. (1997). Physical Adsorption: Forces and Phenomena, *Series Monographs in Chemistry* **33**.
- Brunauer, S., Emmett, P. & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society* **60**(2): 309–319.
- Butt, H., Graf, K. & Kappl, M. (2006). *Physics and chemistry of interfaces*, John Wiley & Sons.
- C. F. McCormick, D. R. S. & R. Y. Chiao, J. M. H. (2004). Saturable nonlinear refraction in hot atomic vapor, *Phys. Rev. A* **69**.

- Chevrollier, M. (1992). *Spectroscopie de réflexion sélective à une interface diélectrique-vapeur de césium. Observation de l'attraction van der Waals de surface*, PhD thesis, Paris XIII.
- Chevrollier, M., Oriá, M., De Souza, J., Bloch, D., Fichet, M. & Ducloy, M. (2001). Selective reflection spectroscopy of a resonant vapor at the interface with a metallic layer, *Physical Review E* **63**(4): 046610.
- Chin, S. L. (1984). *Multiphoton Ionization of Atoms*, Elsevier.
- De Freitas, H. N., Oriá, M. & Chevrollier, M. (2002). Spectroscopy of cesium atoms adsorbing and desorbing at a dielectric surface, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **75**(6): 703–709.
- De Silans, T. P., Farias, B., Oriá, M. & Chevrollier, M. (2006). Laser-induced quantum adsorption of neutral atoms in dielectric surfaces, *Applied Physics B* **82**(3): 367–371.
- DEBOER, J. H. (1953). The dynamical character of adsorption, *Soil Science* **76**(2): 166.
- Demtröder, W. (2002). *Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation*, Springer.
- Diehl, R. & McGrath, R. (1996). Structural studies of alkali metal adsorption and coadsorption on metal surfaces, *Surface science reports* **23**(2): 43–171.
- Drabrowski, A. (2001). Adsorption - from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science* **93**: 135–224.
- Ducloy, M. & Fichet, M. (1991). General theory of frequency modulated selective reflection. influence of atom surface interactions, *Journal de Physique II* **1**(12): 1429–1446.
- Duong, D. (1998). *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*, Vol. 2.
- Faisal, F. H. (1987). *Theory of multiphoton processes*, Springer.
- Foot, C. J. (2004). *Atomic physics*, Oxford University Press.
- Gadzuk, J. (1967). Theory of atom-metal interactions: I. alkali atom adsorption, *Surface Science* **6**(2): 133–158.

- Gagné, J., Le Bris, K. & Gagné, M. (2002). Laser energy-pooling processes in an optically thick Cs vapor near a dissipative surface, *JOSA B* **19**(12): 2852–2862.
- Gauyacq, J., Borisov, A. & Bauer, M. (2007). Excited states in the alkali/noble metal surface systems: A model system for the study of charge transfer dynamics at surfaces, *Progress in Surface Science* **82**(4): 244–292.
- Gordon, J. P., Zeiger, H. J. & Townes, C. H. (1954). Molecular microwave oscillator and new hyperfine structure in the microwave spectrum of NH_3 , *Physical Review* **95**(1): 282–284.
- Gorris-Neveux, M., Monnot, P., Fichet, M., Ducloy, M., Barbé, R. & Keller, J. (1997). Doppler-free reflection spectroscopy of rubidium d_1 line in optically dense vapour, *Optics Communications* **134**(1): 85–90.
- Gozzini, S., Nienhuis, G., Mariotti, E., Paffuti, G., Gabbanini, C. & Moi, L. (1992). Wall effects on light-induced drift, *Optics Communications* **88**(4): 341–346.
- Griffiths, D. & College, R. (1999). *Introduction to Electrodynamics*, Vol. 3, prentice Hall New Jersey.
- Gurney, R. W. (1935). Theory of electrical double layers in adsorbed films, *Phys. Rev.* **47**: 479–482.
- Hall, R., Fenner, G., Kingsley, J., Soltys, T. & Carlson, R. (1962). Coherent light emission from ga-as junctions, *Phys. Rev. Lett* **9**: 366.
- Ishida, H. (1991). Theory of alkali adsorption on simple metal surfaces, *Surface Science* **242**(1): 341–348.
- Jabbour, Z. J., Namiotka, R. K., Huennekens, J., Allegrini, M., Milošević, S. & De Tomasi, F. (1996). Energy-pooling collisions in cesium: $6P_J + 6P_J \rightarrow 6S + (nl = 7P, 6D, 8S, 4F)$, *Physical Review A* **54**(2): 1372.
- Jabbour, Z., Sagle, J., Namiotka, R. & Huennekens, J. (1995). Measurement of the self-broadening rate coefficients of the cesium resonance lines, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **54**(5): 767–778.

- Kingdon, K. & Langmuir, J. (1924). Electron emission from caesium-covered filaments, *Physic. Rev* **23**: 112.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society* **40**(9): 1361–1403.
- Le Kien, F., Gupta, S. D. & Hakuta, K. (2007). Phonon-mediated decay of an atom in a surface-induced potential, *Physical Review A* **75**(6): 062904.
- Lima, E. G., Chevrollier, M., Di Lorenzo, O., Segundo, P. C. & Oriá, M. (2000). Long-range atom-surface bound states, *Phys. Rev. A* **62**: 013410.
- Maiman, T. H. (1960). Stimulated optical radiation in ruby.
- Martins, W., de S. Cavalcante, H., Passerat de Silans, T., Oriá, M. & Chevrollier, M. (2012). Two-beam nonlinear Kerr effect to stabilize laser frequency with sub-doppler resolution, *Applied Optics* **51**(21): 5080–5084.
- Martins, W., Grilo, M., Brasileiro, M., di Lorenzo, O., Oriá, M. & Chevrollier, M. (2010). Diode laser frequency locking using zeeman effect and feedback in temperature, *Applied Optics* **49**(5): 871–874.
- Martins, W. S., Oriá, M., Chevrollier, M. & de Silans, T. P. (2013). Selective reflection technique as a probe to monitor the growth of metallic thin film on dielectric surfaces, *Applied optics* **52**(24): 6074–6080.
- Nathan, M., Dumke, W., Burns, G., Dill, F. & Lasher, G. (1962). Stimulated emission of radiation from gaas p-n junctions, *Applied Physics Letters* **1**(3): 62–64.
- Ortega, J., Oellig, E., Ferron, J. & Miranda, R. (1987). Cs and O adsorption on Si (100) 2×1 : A model system for promoted oxidation of semiconductors, *Physical Review B* **36**(11): 6213.
- Palik, E. & Ghosh, G. (1998). Handbook of optical constants of solids five-volume set: Handbook of optical constants of solids I, II, and III.

- Queiroga, F., Martins, W. S., Mestre, V., Vidal, I., de Silans, T. P., Oriá, M. & Chevrollier, M. (2012). Laser stabilization to an atomic transition using an optically generated dispersive line shape, *Applied Physics B* **107**(2): 313–316.
- Reif, F. (1965). *Fundamentals of statistical and thermal physics*, Vol. 11, McGraw-Hill New York.
- Sakurai, J. J. & Tuan, S. F. (1985). *Modern quantum mechanics*, Vol. 1, Addison-Wesley Reading, Massachusetts.
- Sautenkov, V. A. (2011). Line shapes of atomic transitions in excited dense gas, *Laser Physics Letters* **8**(11): 771–781.
- Schawlow, A. L. & Townes, C. H. (1958). Infrared and optical masers, *Physical Review* **112**(6): 1940.
- Steck, D. A. (2003). Cesium D line data, *Los Alamos National Laboratory (unpublished)* **124**.
- Stephens, M., Rhodes, R. & Wieman, C. (1994). Study of wall coatings for vapor-cell laser traps, *Journal of applied physics* **76**(6): 3479–3488.
- Stone, J., Ewing, C., Spann, J., Steinkuller, E., Williams, D. & Miller, R. (1966). High temperature vapor pressures of sodium, potassium, and cesium, *Journal of Chemical and Engineering Data* **11**(3): 315–320.
- Taylor, J. & Langmuir, I. (1933). The evaporation of atoms, ions and electrons from caesium films on tungsten, *Physical Review* **44**(6): 423.
- Topping, J. (1927). On the mutual potential energy of a plane network of doublets, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **114**(766): 67–72.
- Van Kampen, H., Sautenkov, V., Shalagin, A., Eliel, E. & Woerdman, J. (1997). Dipole-dipole collision-induced transport of resonance excitation in a high-density atomic vapor, *Physical Review A* **56**(5): 3569.

- van Wunnik, J. N. M. & Los, J. (1983). Resonant charge transfer in atom-metal surface reactions, *Physica Scripta* **T6**: 27 – 34.
- Wang, Z. & Seebauer, E. (2001). Estimating pre-exponential factors for desorption from semiconductors: consequences for a priori process modeling, *Applied surface science* **181**(1): 111–120.
- Werij, H., Haverkort, J. & Woerdman, J. (1986). Study of the optical piston, *Physical Review A* **33**(5): 3270.
- Wieman, C. & Hollberg, L. (1991). Using diode lasers for atomic physics, *Review of Scientific Instruments* **62**(1): 1–20.
- Yashchuk, V., Budker, D. & Davis, J. (2000). Laser frequency stabilization using linear magneto-optics, *Review of Scientific Instruments* **71**(2): 341–346.