



**Mariana Caleia de Carvalho Biscaia de Oliveira**

Licenciada em Engenharia de Materiais

## **Recuperação renovável de Mg a partir de MgO através da utilização concertada de Laser Solar e de Concentrador Solar**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Doutor Dawei Liang, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Professor Doutor Rodrigo Martins, Professor Catedrático, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Professor Doutor João Paulo Mirando  
Ribeiro Borges

Arguente: Professora Doutora Ana Cristina Silva

Vogal: Professor Doutor Dawei Liang



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2015**





**Mariana Caleia de Carvalho Biscaia de Oliveira**

Licenciada em Engenharia de Materiais

## **Recuperação renovável de Mg a partir de MgO através da utilização concertada de Laser Solar e de Concentrador Solar**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Doutor Dawei Liang, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Professor Doutor Rodrigo Martins, Professor Catedrático, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Professor Doutor João Paulo Mirando  
Ribeiro Borges

Arguente: Professora Doutora Ana Cristina Silva

Vogal: Professor Doutor Dawei Liang



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2015**



### **Recuperação renovável de Mg a partir de MgO usando Laser Solar e Concentrador Solar**

Copyright © Mariana Caleia de Carvalho Biscaia de Oliveira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

A presente dissertação encontra-se redigida segundo o antigo acordo ortográfico.



*Aos meus pais, Álvaro e Margarida*



## Agradecimentos

Ao Professor Dawei Liang, não só por ter estado sempre presente como orientador, mas também pelo seu optimismo, perseverança e amizade.

Ao Professor Rodrigo Martins pela sua orientação científica.

Aos meus colegas de laboratório, Joana Almeida, Cláudia Vistas e Filipe Gonçalves por toda a ajuda.

Aos Técnicos do Departamento de Física, Eduardo Jobling e João Faustino por terem sido sempre prestáveis e pelo conhecimento que me transmitiram.

Ao Professor Fernando Pina pela sua orientação na área da fotoquímica.

Aos Técnicos do Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial pela peça cedida.

Às Professoras Elvira Fortunato e Ana Rego por terem viabilizado as análises XPS.

À Faculdade de Ciências e Tecnologia por me ter acolhido como aluna de mestrado.

Ao projecto de investigação europeu SFERA II por me ter permitido estar no PROMES-CNRS.

Aos meus pais, namorado e amigos pelo seu apoio.



## Resumo

---

Apesar do elevado potencial do metal magnésio como material útil em várias áreas científicas e tecnológicas, os seus métodos de produção tradicionais têm um impacto fortemente prejudicial no ambiente e um custo elevado. Este facto é um incentivo à procura de novas soluções, nomeadamente as que recorrem à utilização da radiação solar partindo do óxido de magnésio. Alguns estudos têm já sido feitos nesse sentido, utilizando laser solar ou radiação solar concentrada mas a utilização concertada dos dois não tinha sido feita até ao momento. Neste trabalho, a exequibilidade da utilização concertada destes dois métodos será avaliada e será estudado o comportamento do óxido de magnésio face à radiação que nele incide.

**Palavras-chave:** Magnésio, Laser solar, Radiação solar concentrada.

---



## Abstract

---

Despite magnesium metal high potential applicability in various scientific and technological fields, its traditional production methods have a highly detrimental impact on the environment and high cost. This is an incentive to look for alternative solutions, particularly those based on the use of solar radiation for magnesium oxide reduction. Some studies have been made accordingly, using solar laser or solar concentrated radiation but the simultaneous use of both had not been made yet. In this work, the feasibility of the simultaneous use of these two methods will be evaluated. Magnesium oxide behaviour face to radiation will be studied as well.

**Keywords:** Magnesium, Solar laser, Concentrated solar radiation.

---



# Índice

<b>Agradecimentos .....</b>	<b>vii</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>ix</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>xi</b>
<b>Índice de Figuras.....</b>	<b>xv</b>
<b>Índice de Tabelas.....</b>	<b>xvii</b>
<b>Lista de siglas e símbolos.....</b>	<b>xix</b>
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Materiais e Métodos .....</b>	<b>7</b>
<b>3. Resultados e Discussão .....</b>	<b>9</b>
3.1. Construção dos protótipos de laser solar.....	9
3.2. Efeito do laser solar nas amostras de óxido de magnésio.....	19
3.3. Combinação da radiação solar concentrada com o laser solar .....	24
<b>4. Conclusões e Perspectivas Futuras .....</b>	<b>29</b>
<b>5. Bibliografia .....</b>	<b>31</b>
<b>Apêndices.....</b>	<b>39</b>
Apêndice I – Artigo publicado na revista científica Solar Energy Materials & Solar Cells .....	41
Apêndice II – Artigo submetido para publicação na revista científica Solar Energy Materials & Solar Cells .....	49



# Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema de bombeamento de laser solar recorrendo a 22 lentes de Fresnel e 21 espelhos planos. ....	9
Figura 2 - Potência laser em função: da reflectividade do espelho de saída (a) e da potência de bombeamento (b) para o sistema de 22 lentes de Fresnel e 21 espelhos planos e respectivos efeitos térmicos no cristal (c). ....	10
Figura 3 - Potência laser em função: da reflectividade do espelho de saída (a) e da potência de bombeamento (b) para o sistema de 18 espelhos planos e 18 lentes de Fresnel e respectivos efeitos térmicos no cristal (e); potência laser em função: da reflectividade do espelho de saída (c) e da potência de bombeamento (d) para o sistema com espelho parabólico e respectivos efeitos térmicos no cristal (f). ....	11
Figura 4 - Os espelhos planos e respectivas lentes de Fresnel montados e alinhados (a); a intersecção do foco das várias lentes de Fresnel observada com a ajuda de um gerador de fumo (b); guia utilizada no alinhamento (c). ....	12
Figura 5 – A primeira cabeça de laser construída (a), com zona indicada pela linha tracejada em pormenor (b). ....	12
Figura 6 - Protótipo testado no PROMES-CNRS: representação esquemática (a) e fotografia (b). O cristal partido (c). ....	14
Figura 7 - Potência laser em função: da reflectividade do espelho de saída (a) e da potência de bombeamento (b) para o sistema testado no PROMES-CNRS e respectivos efeitos térmicos no cristal (c). ....	14
Figura 8 - O último protótipo construído: enquadramento geral (a), fotografia da cabeça de laser (b), representação esquemática do bombeamento e produção de laser (c). ...	15
Figura 9 - Perfil da potência de bombeamento absorvida por unidade de volume (a); potência laser em função: da reflectividade do espelho de saída (b) e da potência de bombeamento (c) e respectivos efeitos térmicos (d) para o meio activo de 3mm de diâmetro do último protótipo construído. ....	16

Figura 10 - Perfil da potência de bombeamento absorvida por unidade de volume (a); potência laser em função: da reflectividade do espelho de saída (b) e da potência de bombeamento (c) e respectivos efeitos térmicos (d) para o meio activo de 4mm de diâmetro do último protótipo construído. ....	17
Figura 11 - Sistema utilizado para produção de magnésio. ....	20
Figura 12 - Efeito do laser de múltiplos modos (a) e com um único modo (b e c) nas amostras. ....	21
Figura 13 – Ampliação dos furos produzidos nas amostras pelo laser de múltiplos modos (a) e pelo laser com um único modo (b).....	21
Figura 14 - Espectros XPS dos substratos de polycarbonato após a deposição (intensidade em cps, isto é, contagens por segundo). ....	22
Figura 15 - Efeito do laser de múltiplos modos de 17W numa amostra de óxido de magnésio.	24
Figura 16 - Efeito do laser de múltiplos modos de 17W numa amostra de óxido de magnésio ao microscópio óptico. ....	24
Figura 17 - Casos hipotéticos de utilização da lente esférica de 15mm de distância focal (a) e da lente esférica de 22mm de distância focal (b). ....	25
Figura 18 – Esquema utilizado para medir a potência laser e/ou a potência da região de maior intensidade.....	26
Figura 19 - Intensidade da radiação incidente na superfície da amostra devido ao efeito do laser, radiação solar concentrada ou ambos, em função da posição.....	26
Figura 20 - Efeitos isolados e combinados da radiação num material polimérico (a) e numa pedra de calçada (c) e placa de grafite incandescente devido ao efeito combinado da radiação (b).....	27

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Resultados obtidos para o último protótipo construído.....	18
Tabela 2 - Comparação entre o esquema estudado utilizando Cr;Nd:YAG como meio activo e o espelho de saída de -5m de raio de curvatura com outro construído no passado. ..	19
Tabela 3 – Resultados das medições da potência laser e/ou a potência da região de maior intensidade. ....	26



# Lista de siglas e símbolos

## Siglas

CPC	Concentrador Parabólico Composto
Cr;Nd:YAG	<i>Yttrium Aluminium Garnet doped with Neodymium and Chromium</i> (granada de ítrio e alumínio dopada com neodímio e crómio)
FCT	Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
Nd:YAG	<i>Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet</i> (granada de ítrio e alumínio dopada com neodímio)
PROMES-CNRS	<i>Procedes, Materiaux et Energie Solaire—Centre National de la Recherche Scientifique</i> (processos, materiais e energia solar – centro nacional da investigação científica)
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (espectroscopia de fotoelectrões excitados por raios-X)

## Símbolos

$W_0$	Raio do feixe laser medido na sua cintura
$\theta$	Semiângulo de divergência do feixe laser
$\lambda$	Comprimento de onda
$\varphi_2$	Diâmetro do feixe a $L$ metros de distância do espelho de saída
$\varphi_1$	Diâmetro do feixe na zona do espelho de saída
$L$	Distância entre as posições onde são medidos $\varphi_2$ e $\varphi_1$
$P$	Potência laser
$E$	Eficiência de Colecção
$M^2$	Factor $M^2$
$B$	Figura de mérito para o brilho



# 1 Introdução

O magnésio é um metal com características que o tornam útil numa grande diversidade de aplicações. As suas propriedades físicas tornam-no útil para as indústrias automóvel e aeroespacial [1], a sua baixa toxicidade potencia aplicações biomédicas [2, 3] e a sua capacidade de armazenar energia permite a sua aplicabilidade em baterias de elevada densidade energética [4, 5]. Pode também ser utilizado na produção e armazenamento de hidrogénio [5–7].

Além da sua versatilidade, o magnésio encontra-se entre os elementos químicos mais abundantes na Terra, estimando-se que representa cerca de 13% do peso desta [8] e é o quarto elemento mais abundante da água do mar [9].

O processo mais utilizado actualmente para produzir este material é o processo de Pidgeon [1]. Neste processo, utiliza-se dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) e ferrossilício como matérias-primas. A dolomite é sujeita a um processo de calcinação, resultando magnésia ( $\text{MgO}$ ) e cálcia ( $\text{CaO}$ ) e libertando-se dióxido de carbono. Os dois produtos sólidos resultantes reagem com o ferrossilício em vácuo a  $1200^\circ\text{C}$ , levando à obtenção de magnésio no estado gasoso juntamente com outros produtos sólidos [1]. Este processo tem associado um elevado consumo energético e baixa produtividade mas é relativamente barato e simples [1].

Outro processo também tipicamente utilizado é um processo electrolítico [5]. Neste processo, junta-se hidróxido de magnésio, proveniente da recuperação da água do mar, com ácido clorídrico, obtendo-se cloreto de magnésio, o qual, por electrólise, permite a obtenção de magnésio metálico, com libertação de gás cloro [5]. Este gás, embora não seja um poluente a nível global, pode ser muito prejudicial a nível local [10].

Em geral, pode dizer-se que os processos descritos têm um impacto ambiental nefasto e um custo elevado [1], havendo necessidade de investigar processos alternativos. A utilização de laser para converter óxido (ou hidróxido) de magnésio directamente em magnésio metálico, utilizando fontes renováveis, tem sido uma das alternativas exploradas, sendo bastante mais inofensiva do ponto de vista ambiental [4, 7, 11–14]. O magnésio produzido desta forma

pode ser utilizado como um combustível ecológico infinitamente reciclável, já que o produto da sua combustão é o óxido de magnésio [4].

O termo laser provém da sigla LASER (do inglês Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), um termo que descreve a teoria do seu funcionamento [15]. Os fundamentos teóricos para a ocorrência de laser foram publicados por Einstein em 1917 mas só em 1960 Maiman construiu o primeiro laser, um laser rubi pulsado [15]. A radiação laser é essencialmente caracterizada por apresentar reduzida divergência e praticamente um só comprimento de onda [16]. Ainda que reduzida, a divergência do feixe laser não é inexistente. O factor  $M^2$ , também conhecido como factor de qualidade do feixe, fornece uma comparação entre um determinado feixe e um feixe de divergência mínima [17]. Na situação ideal o factor  $M^2$  é igual a 1, sendo superior nos restantes casos [18]. O factor  $M^2$  define-se de acordo com a seguinte expressão:

$$M^2 = \frac{W_0 \theta}{\frac{\lambda}{\pi}}, \quad (1)$$

onde  $W_0$  representa o raio do feixe medido na sua cintura (região onde o raio do feixe apresenta o valor mínimo),  $\theta$  o semiângulo de divergência do feixe (inclinação da asymptota do raio do feixe em função da posição axial segundo a direcção de propagação do laser) e  $\lambda$  o comprimento de onda do laser [17, 19].

Para que um laser funcione são necessários três componentes básicos: um meio activo (sólido, líquido ou gasoso), um sistema de bombeamento (descarga eléctrica, reacção química, lâmpada, díodo ou outra) e uma cavidade de ressonância [15]. A cavidade de ressonância é habitualmente constituída por dois espelhos paralelos, entre os quais se encontra o meio activo. Destes espelhos, um é totalmente reflector para o comprimento de onda do laser, enquanto o outro é apenas parcialmente (espelho de saída [20]), permitindo que alguma radiação deixe a cavidade e assim possibilitando emissão do feixe laser [15].

O princípio de funcionamento de um laser assenta nas seguintes etapas: o sistema de bombeamento promove a excitação dos átomos do meio activo, inicialmente no estado fundamental; alguns átomos regressam ao estado fundamental, emitindo fotões com um certo comprimento de onda; os fotões emitidos podem colidir com os espelhos da cavidade de ressonância, voltando ao meio activo, onde podem colidir com átomos já excitados; a colisão entre cada par fóton-átomo excitado pode originar a emissão de dois fotões idênticos, num processo designado emissão estimulada; o fenómeno de emissão estimulada é amplificado devido a um efeito cascata (ganho óptico), verificando-se a partir de certo instante a emissão do feixe

laser [15]. O estado em que um pequeno ganho óptico iguala as perdas na cavidade de ressonância é designado limiar de laser [21]. Para que o laser possa ocorrer, é necessário que a maioria dos átomos se mantenha no estado excitado, uma situação vulgarmente designada inversão de população e que é garantida pelo sistema de bombeamento [15].

Os espelhos da cavidade de ressonância podem ser planos. No entanto, esta configuração torna a cavidade muito sensível a perturbações, sendo potencialmente instável, isto é, os raios vão-se afastando do eixo da cavidade, acabando por ser ejetados. Assim, muitas vezes opta-se por utilizar espelhos com alguma curvatura [19, 22].

A produção de laser por via renovável pode ser feita quer utilizando lasers cuja fonte de energia provém de electricidade produzida de forma renovável, quer utilizando o sol como fonte de bombeamento directa [7]. Esta última hipótese, uma vez que evita pelo menos um passo de conversão de energia (conversão da energia proveniente da fonte renovável em electricidade) é potencialmente mais eficiente e simples mas não tem sido alvo de tanta atenção [23, 24].

Os primeiros estudos sobre laser bombeado por energia solar (laser solar) aparecem descritos na literatura a partir de 1962 [25, 26]. Pouco depois, sistemas que utilizam o sol para bombear meios activos sólidos [27–31], líquidos [32] e gasosos [33, 34] foram considerados. Contudo, a investigação no âmbito dos lasers bombeados por energia solar acabou por convergir essencialmente em sistemas com meios activos de Nd:YAG e de Cr;Nd:YAG que operam em modo contínuo. Nos primeiros sistemas laser Nd:YAG bombeados por energia solar que foram construídos notou-se uma tendência para aumentar a potência laser produzida. Entre 1966 e 1984 a potência aumentou de 1,25W [35] para 60W [36] e em 1993, Krupkin e a sua equipa construíram um laser capaz de produzir 500W de potência [37]. Este sistema utilizava um conjunto de cristais Nd:YAG cilíndricos que eram bombeados perpendicularmente ao seu eixo (bombeamento lateral) [37]. A sua eficiência de colecção (potência laser produzida por unidade de área do concentrador primário) era, no entanto, muito reduzida (cerca de  $0,76\text{Wm}^{-2}$  [23]). Preocupados com esta problemática, Lando e a sua equipa atingiram em 2003 o mais alto valor de eficiência de colecção até aí registado para um sistema bombeado lateralmente [23], utilizando, tal como Krupkin um sistema constituído por um CPC tridimensional conjugado com um CPC bidimensional, mas melhorado e de dimensões mais reduzidas, que emitia até 45W de potência [23]. Outros investigadores esforçaram-se por atingir eficiências de colecção cada vez mais elevadas [38, 39], tendo Yabe e a sua equipa atingido em 2012 a mais alta eficiência de colecção até ao momento ( $30\text{Wm}^{-2}$ ) [40]. Um outro aspecto a que começou a ser da-

da atenção foi à qualidade do feixe de laser [41–44]. Nesse sentido, Liang e a sua equipa têm produzido feixes com factores  $M^2$  próximos da unidade [45, 46]. Contudo, verifica-se que os sistemas com elevada eficiência de colecção produzem feixes laser de reduzida qualidade e vice-versa [40, 46].

Para que o óxido de magnésio possa sofrer alguma alteração aquando da incidência do feixe laser é necessário, em primeiro lugar, que ocorra absorção [47]. A quantidade de energia absorvida [48] e os efeitos dessa absorção [49, 50] dependem do comprimento de onda da radiação incidente. Na zona do ultravioleta [51], verifica-se um decréscimo significativo da radiação reflectida pelo óxido de magnésio para comprimentos de onda inferiores a cerca de 300nm [52–58]. Complexos processos químicos e térmicos ocorrentes nesta região do espectro podem conduzir à redução do magnésio [59]. Na zona do espectro correspondente ao fim do infravermelho médio e início do infravermelho distante ( $\lambda \approx 20\mu\text{m}$ ) [60], observa-se um aumento da energia absorvida. Este aumento deve-se ao facto do campo eléctrico das ondas electromagnéticas entrar em ressonância com os modos ópticos de vibração transversais do cristal, levando à produção de fonões (quanta de energia vibracional [61]) [49, 62–64]. Na região espectral situada entre as duas zonas descritas, o óxido de magnésio reflecte praticamente toda a radiação que nele incide [51, 63–67], sendo mesmo utilizado como padrão em análises de espectroscopia de reflectância difusa realizadas na zona do visível [65, 66].

Outros factores influenciam a absorção da radiação electromagnética, como por exemplo a duração dos pulsos de laser, a pressão e a temperatura [48, 62, 68–70], potenciando esta última a ocorrência de interacções entre os fonões (processos anarmónicos) [71, 72]. A duração dos pulsos e a intensidade (potência por unidade de área [73]) do feixe laser são também variáveis importantes. Pulsos mais curtos contribuem para que a energia absorvida fique confinada numa área mais reduzida [74, 75]. A intensidade condiciona a velocidade a que ocorrem os fenómenos descritos, pelo que é desejável que o feixe tenha elevada potência e reduzida divergência [50, 74, 76]. Para pulsos muito curtos (inferiores a 10 ps) e intensidades muito elevadas (superiores a  $10^8 \text{Wcm}^{-2}$ ) podem também ocorrer processos de absorção não lineares [47, 50, 70, 77].

Duas técnicas têm sido utilizadas para obter magnésio a partir de óxido de magnésio com recurso a laser bombeado por energia solar. Numa delas o laser opera em modo contínuo, é utilizado como material activo Cr:Nd:YAG, o processo ocorre em atmosfera inerte e é utilizado silício como agente redutor [11]; na outra o laser opera em modo pulsado (duração dos pulsos na ordem dos nanosegundos), é utilizado como material activo Nd:YAG, o processo

ocorre em meio líquido e não é utilizado agente redutor [12]. Contudo, ambas utilizam laser com comprimento de onda de 1064nm [12], correspondendo, portanto a uma região do espectro onde a radiação é maioritariamente reflectida pelo óxido de magnésio (o silício também praticamente não absorve nessa região do espectro [78]). Ainda assim, no óxido de magnésio, os processos anarmónicos entre os fonões contribuem talvez para a existência de alguma absorção [62, 79], conduzindo ao aumento da sua temperatura e a certo ponto originando um vapor de magnésio metálico que, ao ser arrefecido, permite a obtenção de partículas metálicas de magnésio [7, 80–82]. Durante este processo, forma-se uma nuvem de vapor com aglomerados de material sólido e líquido em que os vários constituintes podem interagir entre si, com a superfície do óxido de magnésio, com a luz (o que altera o fluxo recebido pela superfície) [50] e com o meio líquido circundante (caso exista) [83].

Ao longo dos anos, a produção de magnésio a partir do respectivo óxido tem também sido realizada recorrendo à utilização directa da radiação solar concentrada e de carbono como agente redutor [84, 85]. Um sistema de concentradores solares é geralmente mais simples e eficiente do que um sistema laser mas a potência por unidade de área que se consegue atingir é habitualmente muito mais reduzida [11, 86, 87].

Este trabalho tem como objectivo estudar a possibilidade de obter magnésio a partir de óxido de magnésio combinando laser bombeado por energia solar com radiação solar concentrada. Desta forma, protótipos de laser solar serão desenhados, construídos e testados e o efeito do laser e deste combinado com radiação solar concentrada será avaliado.



# 2 Materiais e Métodos

A arquitectura dos sistemas de laser solar foi teoricamente estudada por simulações numéricas realizadas nos programas de *software* ZEMAX® e LASCAD™. O método utilizado foi semelhante àquele que se encontra descrito na referência [88]. O diâmetro dos furos produzidos pelo laser nas várias amostras foi medido recorrendo ao *software* ImageJ.

As lentes de Fresnel foram fornecidas pela empresa Nihon Tokushu Kogaku Jushi e as respectivas especificações encontram-se na referência [89]. Os espelhos planos utilizados na FCT têm uma reflectividade de 93,5% e o espelho parabólico tem uma distância focal de 0,66m e 80% de reflectividade. No caso do sistema helióstato-espelho parabólico do PROMES-CNRS, a percentagem da energia incidente que chega ao foco é de 59% e o espelho parabólico tem uma distância focal de 0,85m. O cristal Nd:YAG de 8mm de diâmetro e 15mm de comprimento (1,0% de Nd) foi fornecido pela empresa CRYTUR. Relativamente à radiação de 1064nm, uma das faces do cristal apresenta um revestimento de elevada reflectividade (superior a 99,8%), enquanto a outra face tem um revestimento anti-reflexo (reflectividade inferior a 0,2%). O cristal de Nd:YAG de 3mm de diâmetro e 25mm de comprimento utilizado foi o mesmo que no trabalho descrito na referência [39]. O cilindro de Cr;Nd:YAG utilizado foi o mesmo que no trabalho descrito na referência [90]. O processo de produção do cilindro de sílica para os primeiros protótipos construídos iniciou-se a partir de um cilindro de sílica maciço (de diâmetro próximo do pretendido) com 99,995% de pureza, fornecido pela empresa Beijing Kinglass Quartz, o qual foi cortado, perfurado e polido. A lente esférica foi adaptada da que foi anteriormente utilizada no trabalho descrito na referência [45], tendo sido perfurada e polida. O último protótipo construído foi adaptado daquele que foi utilizado nos trabalhos descritos nas referências [39, 90], tendo sido cortado e polido um disco a partir de uma placa de sílica com 99,995% de pureza fornecida pela empresa Beijing Kinglass Quartz. As restantes peças foram maquinadas a partir de peças existentes.

Os percursos utilizados na preparação das amostras foram fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich, sendo 63107 a referência do óxido de magnésio e 215619 a referência do silício.

O óxido de magnésio foi colocado numa estufa a 100°C por 15 horas e parte dele foi misturado com silício na proporção de 2 moles para 1 mole, respectivamente. Os pós de óxido de magnésio e de óxido de magnésio com silício foram prensados em pastilhas, aplicando uma pressão de 20MPa.

O alinhamento do helióstato com o espelho parabólico de 1,5 metros foi feito através de dois métodos: eliminação da sombra provocada por uma vara fixada no espelho parabólico perpendicularmente a este e utilização de uma máscara com 4 furos idênticos centrada com o espelho parabólico. Considerou-se que o helióstato estava correctamente alinhado quando a imagem de cada um dos 4 furos era idêntica e convergia para um mesmo ponto no foco.

O alinhamento dos vários pares de espelhos planos-lentes de Fresnel foi feito alinhando primeiro o helióstato com o espelho parabólico, onde todo o sistema foi montado. De seguida, fez-se coincidir o foco das lentes de Fresnel com a região menos polida da guia que se encontra representada na Figura 4c e alinhou-se cada par espelho plano-lente de Fresnel de forma a que a potência no detector fosse máxima. A guia foi previamente centrada com o espelho parabólico.

O alinhamento das cavidades de ressonância foi feito com o auxílio de um feixe de laser hélio-néon. De modo a garantir que as faces de cada cilindro Nd:YAG/Cr;Nd:YAG ficassem paralelas ao respectivo espelho de saída, fez-se coincidir as imagens das reflexões nas faces do cilindro e no espelho de saída com a fonte de laser.

O alinhamento do feixe laser com a lente e a amostra na câmara de árgon foi feito recorrendo a um detector fixado na zona indicada na Figura 11 (sem colocar a amostra e o cilindro de sílica). Uma vez registada a potência máxima no detector, este foi retirado juntamente com a peça onde se encontrava fixado, que foi recolocada juntamente com a amostra e o cilindro de sílica.

Para alinhar o espelho parabólico de 0,5m de diâmetro com o feixe laser, manteve-se em primeiro lugar o helióstato sempre alinhado com o espelho parabólico de 1,5m de diâmetro. De seguida, fez-se incidir o feixe laser num alvo. Sem mover o alvo, ajustou-se a posição do espelho parabólico de 0,5m de diâmetro de modo a que o foco coincidisse com a marca deixada pelo laser no alvo, tendo-se recorrido a uma máscara de 4 furos para facilitar o processo.

A potência laser e a irradiância solar foram medidas através de um detector de modelo PM100D da empresa Thorlabs. A caracterização por XPS foi feita recorrendo ao equipamento XSAM800 (KRATOS) de modo semelhante ao que foi feito no trabalho descrito na referência [91] e o microscópio óptico utilizado é da marca Olympus®, com referência BX51.

# 3 Resultados e Discussão

## 3.1. Construção dos protótipos de laser solar

Antes da construção dos protótipos de laser solar, vários cenários foram considerados em simulações numéricas. Uma das hipóteses estudadas encontra-se esquematicamente representada na Figura 1. Neste sistema, a radiação reflectida pelos espelhos planos de um helióstato iria atingir uma lente de Fresnel de secção circular com 1,1 metros de diâmetro, bem como 21 espelhos planos, os quais encaminhariam a radiação para as respectivas 21 lentes de Fresnel rectangulares de 0,43 metros de comprimento e 0,19 metros de largura. As lentes de Fresnel concentrariam a radiação na cabeça de laser, constituída por um cilindro oco, uma lente esférica<sup>1</sup> e um cristal Nd:YAG cilíndrico com 8mm de diâmetro e 15mm de comprimento, constantemente arrefecido por água destilada.

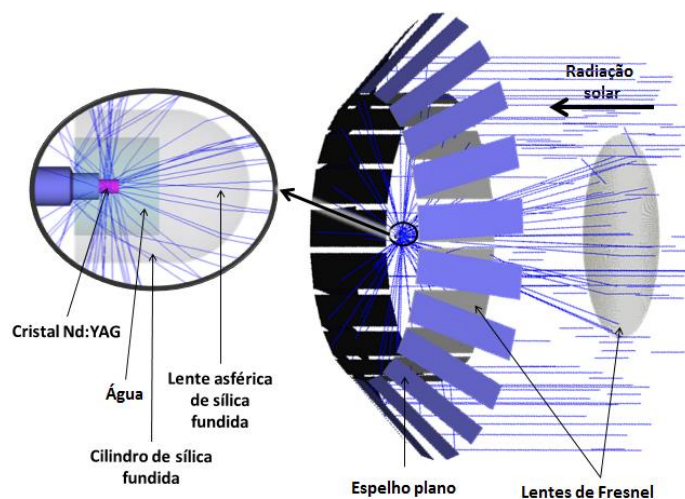
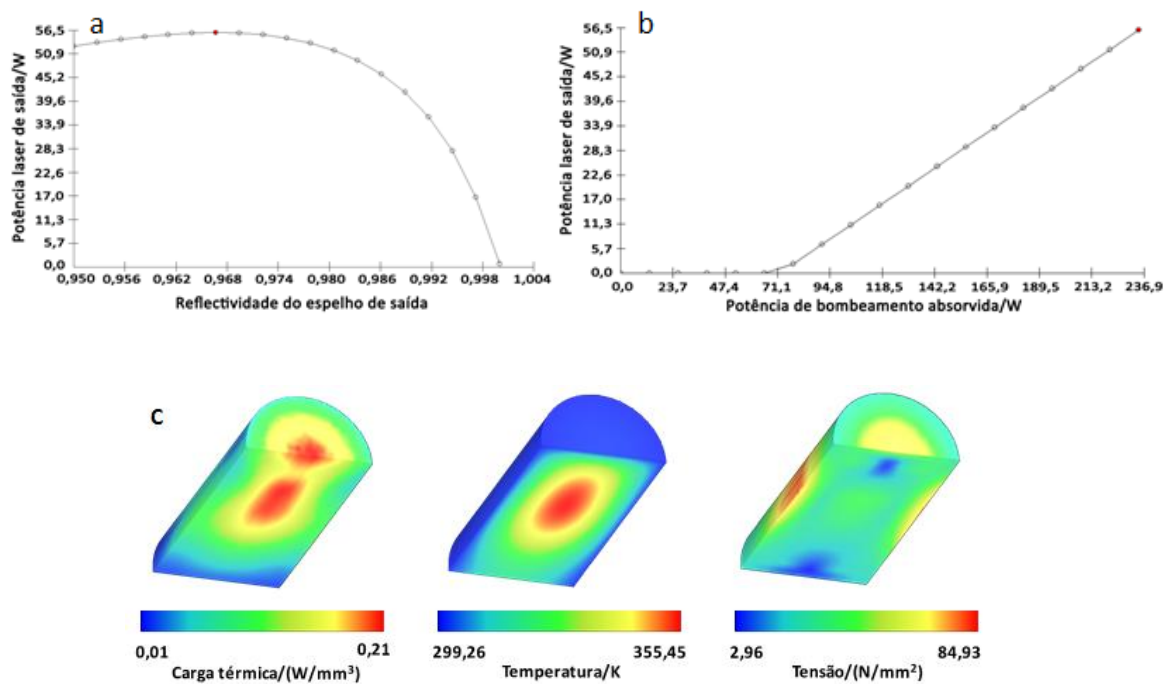


Figura 1 - Esquema de bombeamento de laser solar recorrendo a 22 lentes de Fresnel e 21 espelhos planos.

<sup>1</sup> As lentes classificam-se em dois tipos: esféricas e asféricas [92]. As lentes asféricas têm a capacidade de corrigir aberrações típicas das lentes esféricas [93].

Esta configuração iria permitir obter uma potência relativamente elevada de laser o que seria muito útil na produção de magnésio. Cerca de 56W foram calculados recorrendo aos programas ZEMAX® e LASCAD™. Esta potência seria conseguida utilizando um espelho de saída com cerca de 97% de reflectividade relativamente ao comprimento de onda de 1064nm, como mostra a Figura 2. Poderia assim ser atingida uma eficiência de colecção de aproximadamente  $21\text{Wm}^{-2}$ . Contudo, o cristal Nd:YAG suportaria uma tensão provocada por efeitos térmicos muito elevada, colocando-o em risco de estilhaçar, conforme é possível constatar tendo em conta a referência [94].



**Figura 2 - Potência laser em função: da reflectividade do espelho de saída (a) e da potência de bombeamento (b) para o sistema de 22 lentes de Fresnel e 21 espelhos planos e respectivos efeitos térmicos no cristal (c).**

No LASCAD™, os gráficos potência laser em função da reflectividade do espelho de saída são traçados para uma potência constante e igual à potência máxima atingível e para um determinado raio de curvatura do espelho de saída considerado óptimo. No entanto, o raio de curvatura do espelho de saída praticamente não influencia os resultados, ao contrário do que acontece na prática. Assim, a optimização do raio de curvatura do espelho de saída deve ser feita com base nos resultados experimentais.

De forma a começar por situações mais seguras, mas perspectivando a construção futura deste protótipo, consideraram-se outros dois sistemas. No primeiro, o bombeamento do cristal seria feito recorrendo apenas a 18 espelhos planos e respectivas lentes de Fresnel e, no segundo, recorrendo apenas a um espelho parabólico de 1,5m de diâmetro. Nestes sistemas, a lente esférica seria substituída por um disco de sílica. A Figura 3 mostra que, para uma reflectividade de 98% do espelho de saída, seria possível atingir cerca de 20W de potência laser no caso do primeiro sistema e 17W no caso do segundo, sem sujeitar o cristal a uma tensão térmica muito elevada. Além disso, com estes dois sistemas seria necessária uma potência de bombeamento mais baixa para iniciar o laser relativamente ao sistema de 22 lentes de Fresnel e 21 espelhos planos.

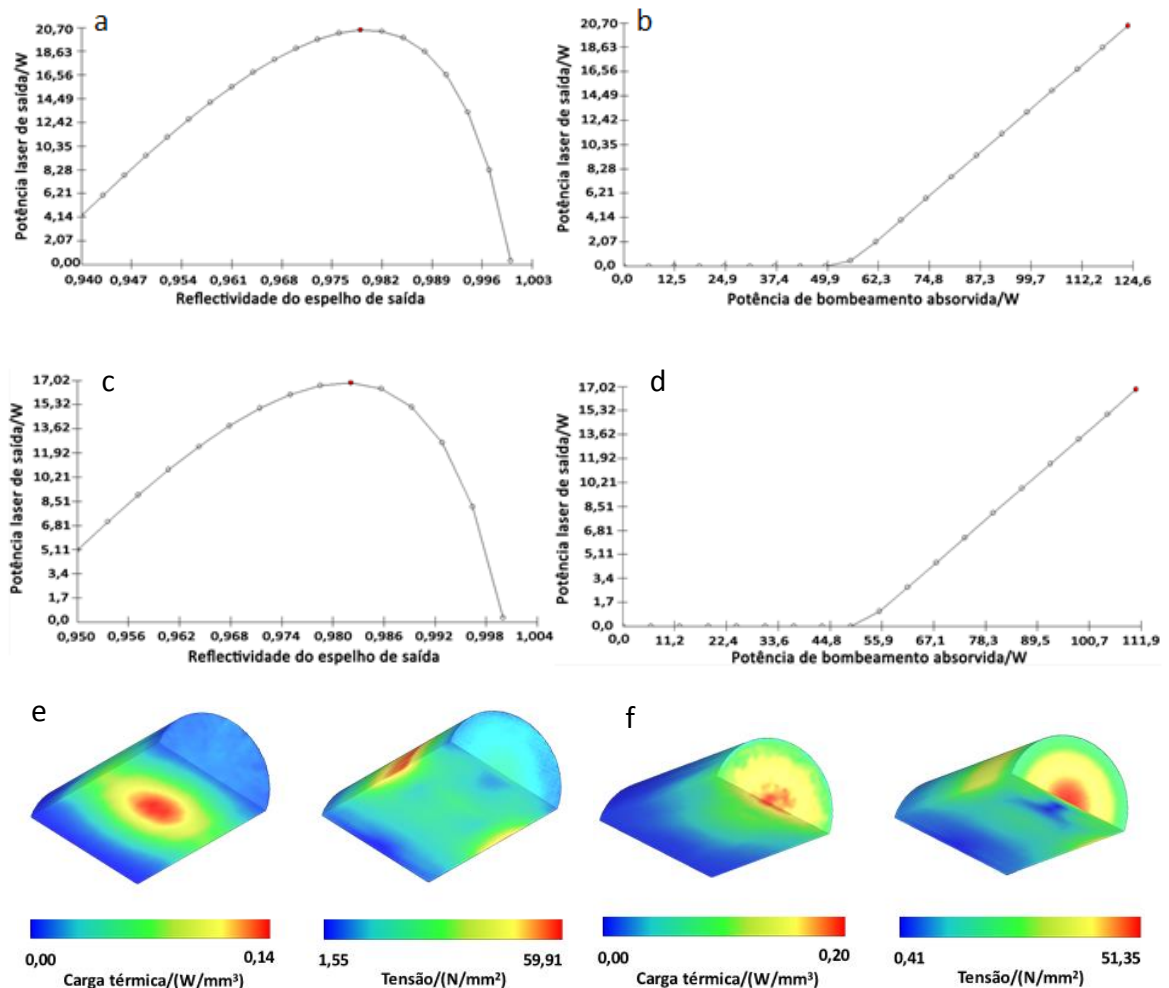
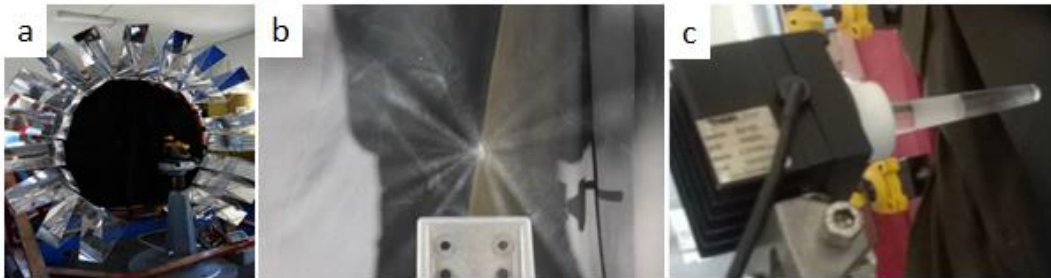
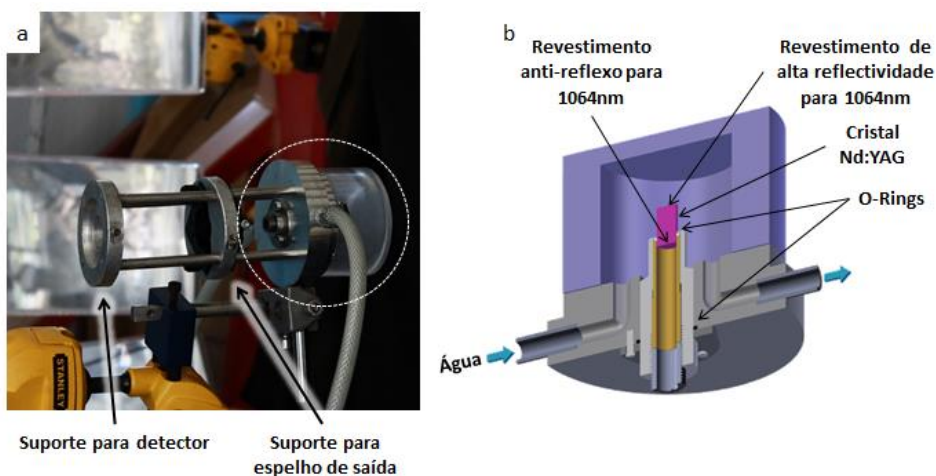


Figura 3 - Potência laser em função: da reflectividade do espelho de saída (a) e da potência de bombeamento (b) para o sistema de 18 espelhos planos e 18 lentes de Fresnel e respectivos efeitos térmicos no cristal (e); potência laser em função: da reflectividade do espelho de saída (c) e da potência de bombeamento (d) para o sistema com espelho parabólico e respectivos efeitos térmicos no cristal (f).

Os espelhos planos e respectivas lentes de Fresnel foram então montados e alinhados, como mostra a Figura 4 e a cabeça de laser, cujas características se encontram descritas na Figura 5, foi construída. Na cavidade de ressonância, utilizou-se um espelho de saída com 98% de reflectividade e -2m de raio de curvatura e o cristal foi bombeado quer com o conjunto de espelhos planos e lentes de Fresnel, quer com o espelho parabólico, não tendo sido detectada qualquer emissão de laser em nenhum dos casos, contrariamente ao pretendido.



**Figura 4 - Os espelhos planos e respectivas lentes de Fresnel montados e alinhados (a); a intersecção do foco das várias lentes de Fresnel observada com a ajuda de um gerador de fumo (b); guia utilizada no alinhamento (c).**



**Figura 5 – A primeira cabeça de laser construída (a), com zona indicada pela linha tracejada em por-menor (b).**

No caso do espelho parabólico, vários aspectos podem ter contribuído para este problema: baixa irradiância solar, espelho de saída com uma reflectividade ou um raio de curvatura demasiado baixos, alinhamento imperfeito dos espelhos do helióstato, problemas do cristal. De facto, considerando uma irradiância de  $700\text{Wm}^{-2}$  e uma área efectiva de colecção de  $1,6\text{m}^2$  (descontando a sombra da mesa onde é colocada a cabeça de laser) é expectável uma potên-

cia de bombeamento absorvida de cerca de 79W, tendo por base simulação em ZEMAX®. Além disso, no momento em que foi realizado este ensaio ainda havia pouca experiência na utilização do helióstato e notava-se que os espelhos deste não estavam a reflectir todos exactamente na mesma direcção, fazendo baixar ainda mais a potência de bombeamento absorvida. Um raio de curvatura do espelho de saída demasiado baixo poderia ainda fazer com que a totalidade do volume do cristal não fosse bombeada. Apesar da Figura 3c, baseada nos resultados das simulações em ZEMAX® e LASCAD™ mostrar que a reflectividade do espelho de saída deve ser de 98% para produzir a máxima potência laser, pode haver algum desfasamento entre estes resultados e a situação prática. Assim, 98% de reflectividade pode ser insuficiente para que o laser seja iniciado, tendo que se utilizar um espelho de maior reflectividade.

No caso do conjunto de 18 espelhos planos e lentes de Fresnel, para além de todos os factores enumerados para o espelho parabólico, pode acontecer que o pequeno desalinhamento que possa existir entre os focos das diferentes lentes de Fresnel impeça um bombeamento eficaz.

Continuando a utilizar o espelho parabólico para bombear o cristal, substitui-se o espelho de saída da cavidade de ressonância por um espelho com 99,8% de reflectividade e -5m de raio de curvatura. A utilização de um espelho de maior reflectividade tinha como intenção fazer passar mais vezes o feixe pelo meio activo e garantir que era iniciado laser; um maior raio de curvatura permitiria garantir que todo o volume do cristal era bombeado. Apesar de não ser expectável a obtenção de uma potência laser muito elevada, este método iria pelo menos possibilitar alguma emissão de laser para verificar se haveria algum problema com o cristal. Conseguiu-se a emissão de 0,5W de laser.

Entretanto surgiu a possibilidade de utilizar o espelho parabólico de 2 metros de diâmetro no PROMES-CNRS, onde vários protótipos de laser solar já tinham funcionado com êxito, contrariamente ao sistema da FCT que ainda estava a dar os primeiros passos. Aproveitando esta oportunidade, adaptou-se o protótipo anteriormente construído para aí ser testado. A Figura 6 (a e b) mostra este novo protótipo. Teoricamente, utilizando um espelho de saída com cerca de 97% de reflectividade, seria possível obter perto de 51W mas a tensão térmica seria novamente bastante elevada como é possível verificar analisando a Figura 7. De facto, o cristal acabou por estilhaçar, como se observa na Figura 6c, não tendo sido detectada qualquer emissão de laser. No sistema de arrefecimento do PROMES-CNRS, a água encontra-se à temperatura ambiente, contrariamente ao sistema da FCT, onde a água é arrefecida até uma temperatu-

ra muito mais baixa. Com um sistema de arrefecimento mais eficaz, poderia ter-se evitado esta situação.

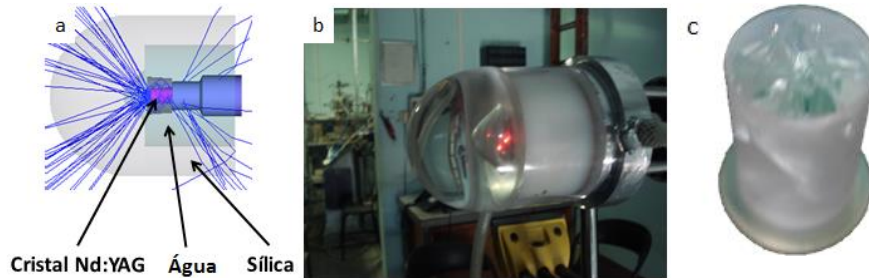


Figura 6 - Protótipo testado no PROMES-CNRS: representação esquemática (a) e fotografia (b). O cristal partido (c).

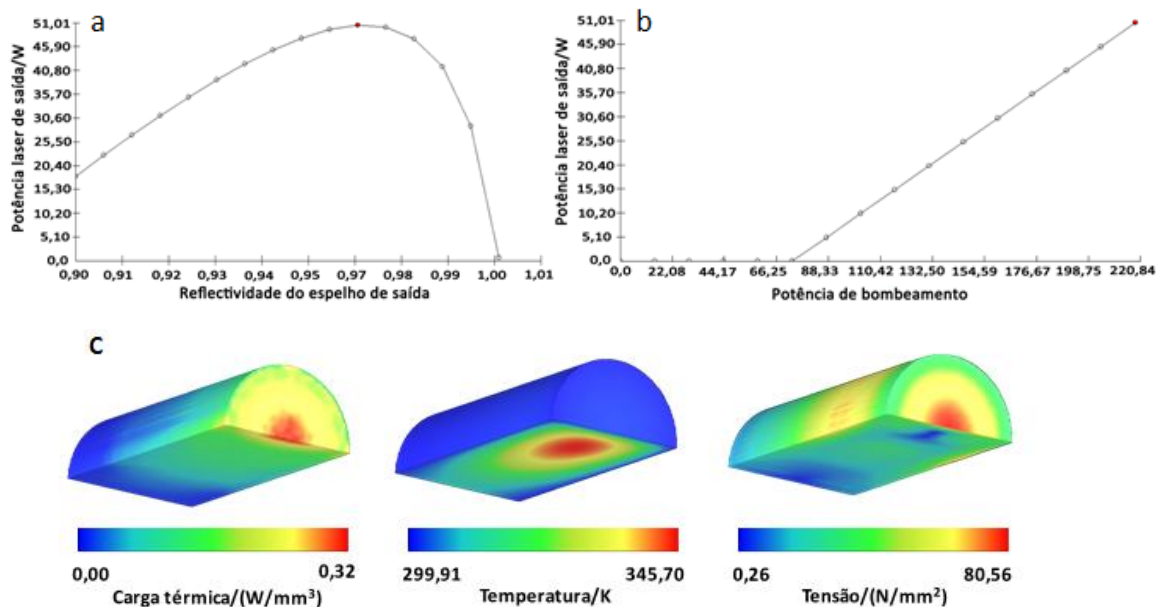
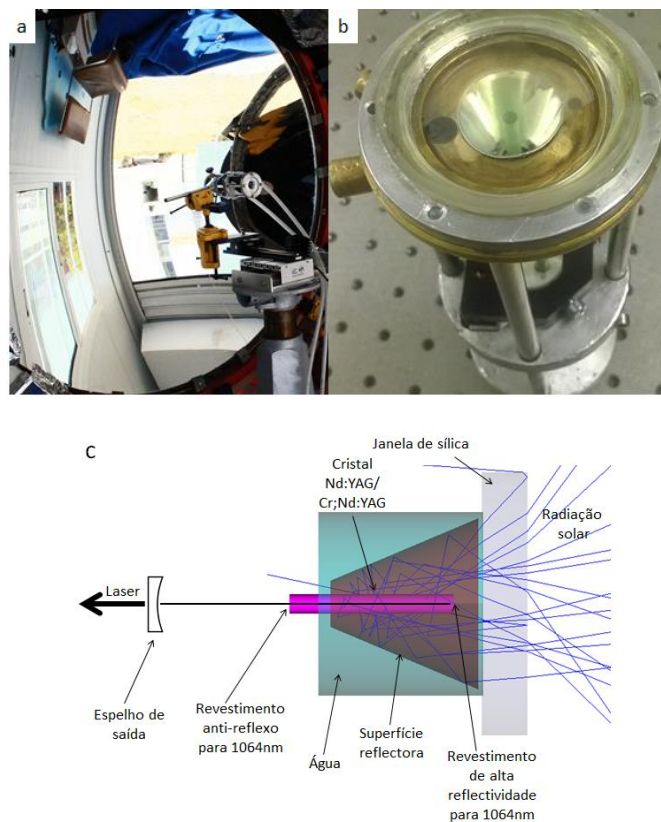


Figura 7 - Potência laser em função: da reflectividade do espelho de saída (a) e da potência de bombeamento (b) para o sistema testado no PROMES-CNRS e respectivos efeitos térmicos no cristal (c).

Novamente utilizando os meios da FCT, numa altura em que os problemas de alinhamento do heliostato já tinham sido resolvidos, um novo sistema laser foi construído (representado na Figura 8). Neste, a radiação proveniente do heliostato é concentrada pelo espelho parabólico de 1,5m de diâmetro. Posteriormente, é redireccionada, através de uma janela de sílica com 7mm de espessura para um concentrador em forma de tronco de cone de bases paralelas oco com 22,5mm de altura e diâmetros 7 e 26mm e para um meio activo cilíndrico de

Nd:YAG ou Cr;Nd:YAG com 25mm de altura. Este encontra-se imerso em água destilada continuamente arrefecida.



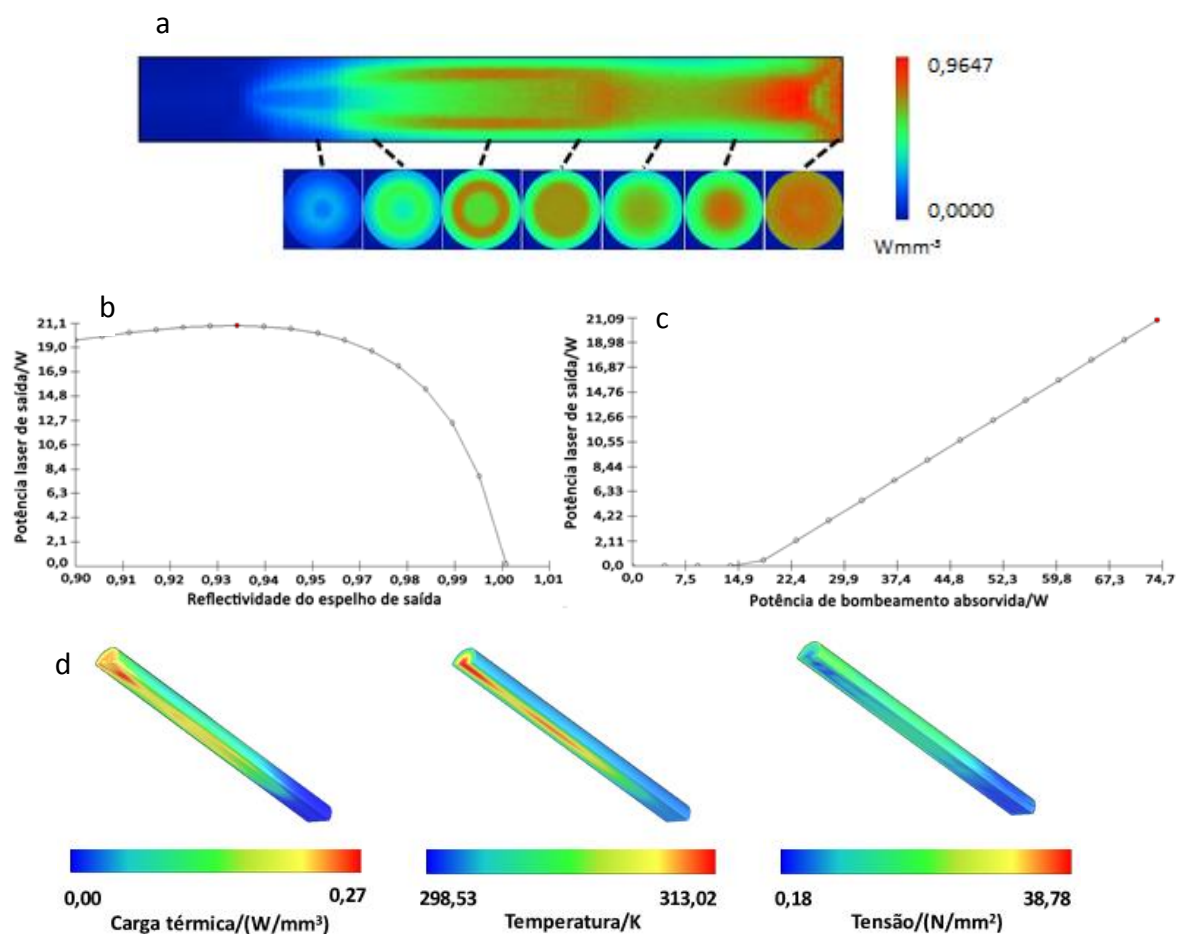
**Figura 8 - O último protótipo construído: enquadramento geral (a), fotografia da cabeça de laser (b), representação esquemática do bombeamento e produção de laser (c).**

Desta vez começou por utilizar-se um cristal de 3mm de diâmetro para facilitar o seu arrefecimento. A **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**d mostra os efeitos térmicos máximos a que este cristal pode estar sujeito, sendo possível constatar que o risco do cristal partir é muito menor do que anteriormente. A Figura 9a mostra o perfil de absorção longitudinal do cristal Nd:YAG num plano que o bissecta. Mostra ainda perfis de absorção transversais ao longo do comprimento do cilindro. Em geral, observa-se uma distribuição radialmente simétrica relativamente uniforme nos vários perfis transversais ao longo do eixo do cristal, uma característica importante para minimizar a tensão térmica [95].

As Figuras 9b e 9c mostram a potência laser de saída expectável em função da reflectividade do espelho de saída e da potência de bombeamento. Verifica-se que a potência laser de saída é máxima quando a reflectividade do espelho é perto de 94%. Para esse valor de reflectividade, a máxima potência laser teoricamente expectável, considerando uma irradiância de  $900\text{Wm}^{-2}$ , é de cerca de 21W. No entanto, esta potência só seria alcançada se não existisse a

sombra provocada pela mesa onde se coloca a cabeça de laser. Considerando a área efectiva de colecção do espelho (cerca de  $1,6\text{m}^2$ ), apenas cerca de 66W de potência útil de bombeamento são absorvidos pelo cristal, conseguindo produzir cerca de 18W de potência laser.

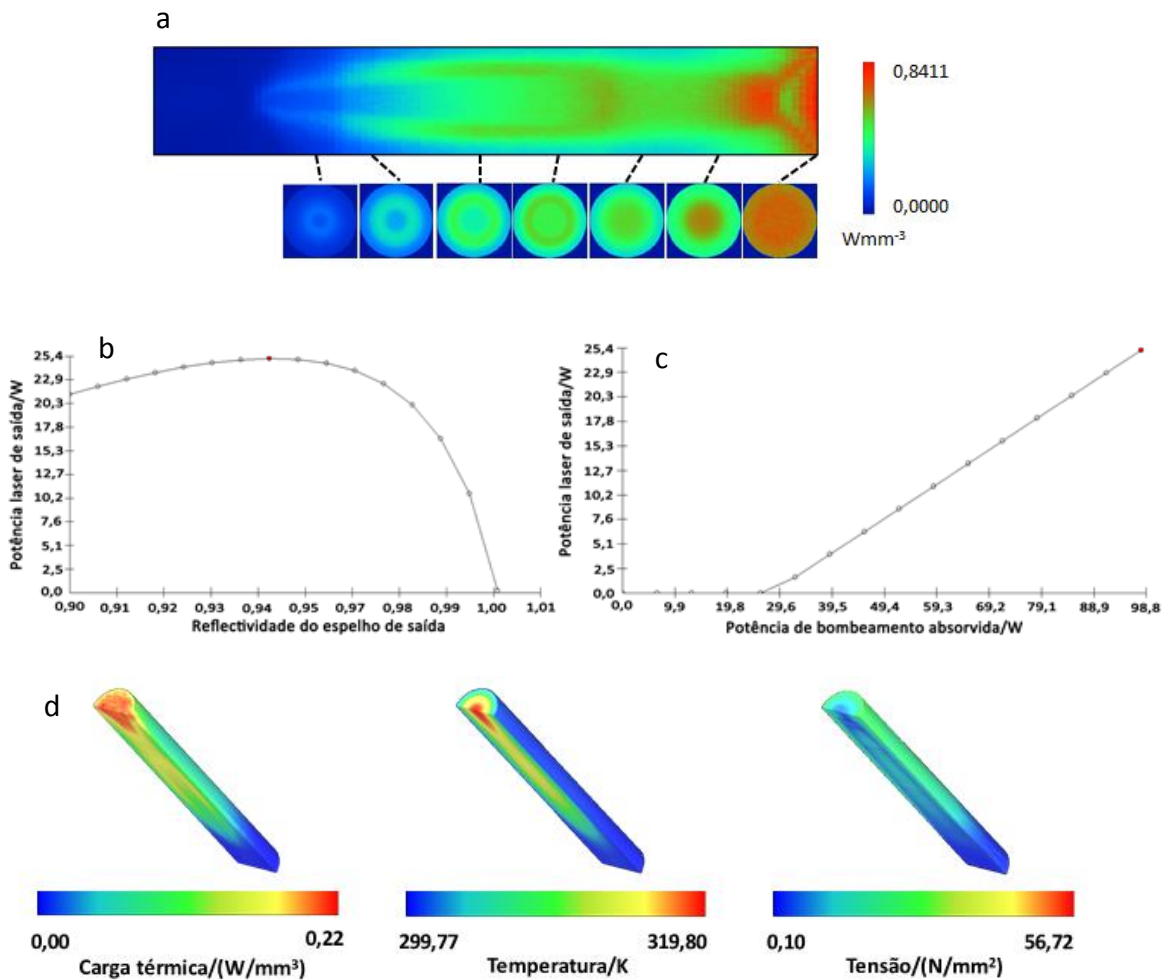
Recorrendo a um espelho de saída com 94% e -1m de raio de curvatura, foram produzidos cerca de 15,7W de potência laser, com uma irradiância perto de  $900\text{Wm}^{-2}$ , o que é um valor próximo do expectável.



**Figura 9 - Perfil da potência de bombeamento absorvida por unidade de volume (a); potência laser em função: da reflectividade do espelho de saída (b) e da potência de bombeamento (c) e respectivos efeitos térmicos (d) para o meio activo de 3mm de diâmetro do último protótipo construído.**

As Figuras 10b e 10c mostram que aumentando para 4mm o diâmetro do cristal seria possível uma potência laser mais elevada. A distribuição da potência absorvida por unidade de volume é semelhante e os efeitos térmicos máximos são ainda bastante reduzidos, como é possível observar nas Figuras 10a e 10d. A máxima reflectividade do espelho de saída capaz de produzir a potência máxima é entre 94% e 95%. Com um espelho de saída com 94% de reflec-

tividade seria possível atingir uma potência laser de cerca de 20W (considerando a sombra). Foram utilizados dois espelhos com 94% de reflectividade: um com e -1m de raio de curvatura e outro com -5m. Além disso, utilizou-se um meio activo de Cr;Nd:YAG ao invés de Nd:YAG. A potência máxima efectivamente obtida foi de 17,0W para o espelho de -1m de raio de curvatura e de 19,2W para o de -5m. Estes resultados encontram-se próximos dos que seriam teoricamente expectáveis para o Nd:YAG (habitualmente não há diferenças muito significativas entre os resultados obtidos recorrendo a meios activos de Cr;Nd:YAG ou de Nd:YAG [90]).



**Figura 10 - Perfil da potência de bombeamento absorvida por unidade de volume (a); potência laser em função: da reflectividade do espelho de saída (b) e da potência de bombeamento (c) e respectivos efeitos térmicos (d) para o meio activo de 4mm de diâmetro do último protótipo construído.**

Os factores  $M^2$  correspondentes aos 3 meios activos utilizados neste último protótipo foram determinados através da equação 1. Tendo em conta a definição, foi feito o seguinte cálculo para determinar o semi-ângulo de divergência do feixe:

$$\theta = \arctg \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2L} \quad (2)$$

Para este cálculo considerou-se  $\varphi_1$  aproximadamente igual ao diâmetro do feixe na sua cintura (já que o raio de curvatura do espelho de saída é muito maior do que o comprimento da cavidade de ressonância),  $\varphi_2$  foi medido com recurso a um alvo e o raio do feixe na sua cintura foi determinado recorrendo ao LASCAD<sup>TM</sup>. Foi também calculada a figura de mérito para o brilho, B, definida, no caso de um feixe de secção recta elíptica, como sendo a razão entre a potência do feixe laser e o produto de dois seus factores  $M^2$  medidos segundo os eixos principais da elipse (direcções x e y) [17, 23, 96]. Um feixe com secção recta circular é um caso particular de um feixe de secção recta elíptica em que os eixos da elipse são iguais. A Tabela 1 mostra os valores das várias variáveis necessárias ao cálculo do factor  $M^2$  e sumariza os resultados obtidos para este último protótipo construído.

**Tabela 1 - Resultados obtidos para o último protótipo construído.**

Meio activo	Nd:YAG 3mm de diâmetro	Cr;Nd:YAG 4mm de diâmetro	
Espelho de saída	94% de reflectividade -1m de raio de curvatura	94% de reflectividade -1m de raio de curvatura	94% de reflectividade -5m de raio de curvatura
P/W	15,7	17,0	19,2
E/Wm <sup>-2</sup>	9,8	10,6	12,0
L/mm	1000	1250	1250
$\varphi_2$ / mm	x	15,2	18,5
	y	15,2	19,5
W <sub>0</sub> /mm	1,31	1,33	1,36
$M^2$	x	24,3	25,3
	y	24,3	26,9
B/W	0,027	0,023	0,028

A Tabela 2 compara os resultados obtidos, utilizando Cr;Nd:YAG como meio activo e o espelho de saída de -5m de raio de curvatura, com aqueles que se obtiveram no passado utilizando um meio activo de Cr;Nd:YAG e um sistema de colecção primária constituído por um helióstato e por um espelho parabólico. O diâmetro do cilindro de Cr;Nd:YAG utilizado no pas-

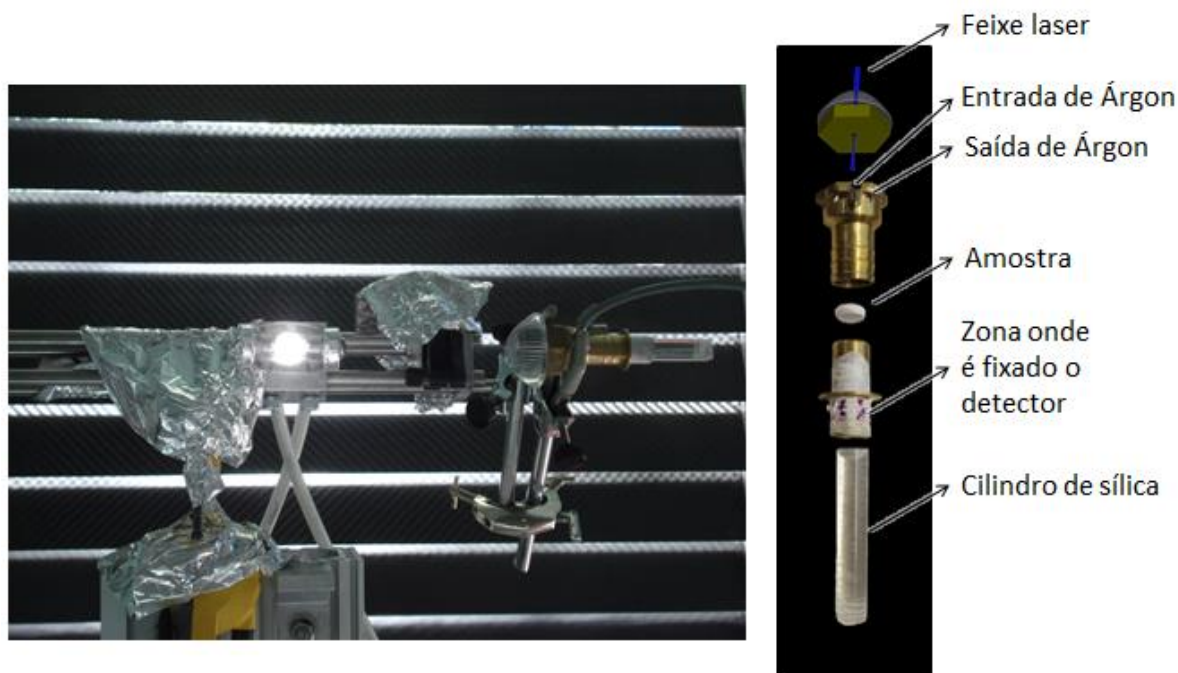
sado é maior do que o utilizado no sistema que agora se estuda, o que tem algumas desvantagens. A dissipação do calor gerado durante o bombeamento é mais difícil, influenciando o tempo de vida do meio activo que, ao fim de menos de duas semanas acabou por fissurar. Contrariamente, o meio activo de 4mm de diâmetro que foi utilizado neste estudo durante 4 semanas e já tinha sido sujeito a ensaios anteriores, permanece ainda intacto. Além disso, tendo um menor volume, apresenta um custo mais reduzido (cerca de 5 vezes menor). Neste estudo conseguiu-se atingir uma eficiência de colecção cerca de 2,5% maior do que a atingida anteriormente. A figura de mérito para o brilho é razoavelmente boa ainda que mais baixa do que anteriormente devido ao facto de se utilizar uma cavidade de ressonância mais curta. Contudo, uma cavidade de ressonância mais curta tem a vantagem de tornar a cabeça de laser mais compacta e mais portátil. Com cavidade de ressonância mais comprida seria possível atingir uma figura de mérito para o brilho mais elevada.

**Tabela 2 - Comparação entre o esquema estudado utilizando Cr;Nd:YAG como meio activo e o espelho de saída de -5m de raio de curvatura com outro construído no passado.**

Sistema Laser	Sistema Estudado	Sistema construído no passado [97]
$E/Wm^{-2}$	12,0	11,7
B/W	0,028	0,044
Tempo de vida/semanas	>4	<2
Custo do meio activo/€	≈500	≈2500

### 3.2. Efeito do laser solar nas amostras de óxido de magnésio

Tendo em conta as dificuldades encontradas na construção dos primeiros sistemas de laser, a primeira tentativa de produção de magnésio iniciou-se utilizando um protótipo já existente, o qual se encontra descrito na referência [98] (Apêndice I). A Figura 11 mostra o sistema construído para a produção de magnésio. As amostras foram sujeitas ao efeito de um feixe laser com direcção de propagação praticamente perpendicular à sua superfície e focado por uma lente esférica de 55mm de diâmetro e 22mm de distância focal. Os ensaios foram realizados na presença de um fluxo de árgon (para evitar a reacção entre o vapor de magnésio e o oxigénio) com direcção perpendicular ao feixe laser e foi colocado um substrato sobre a parede da câmara, excepto na região onde se encontravam os orifícios de entrada e saída de árgon.

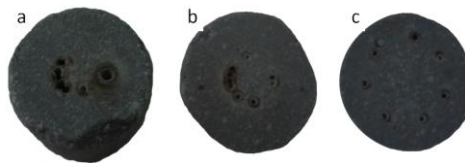


**Figura 11 - Sistema utilizado para produção de magnésio.**

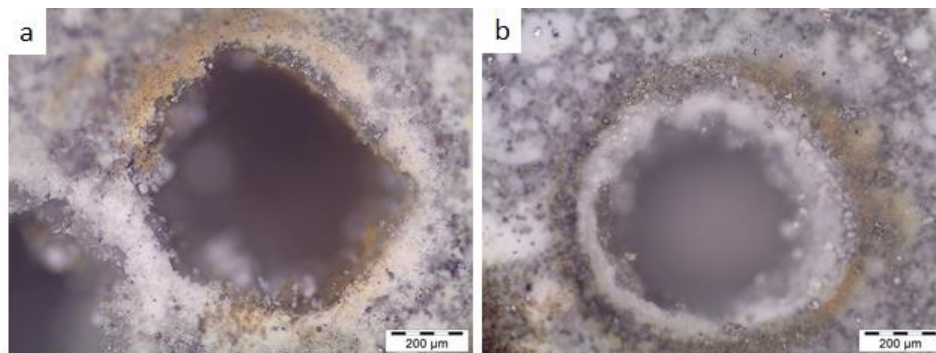
Para não comprometer a integridade do cristal Nd:YAG, as amostras foram expostas ao feixe laser durante apenas 30 segundos. Optou-se por utilizar silício como agente redutor para assim diminuir a energia necessária à ablação do material e obter maior quantidade de material depositado nos substratos de forma a viabilizar a sua posterior análise.

O protótipo utilizado produziu em primeiro lugar laser com múltiplos modos ( $M^2$  superior a 1) de 14W de potência de saída e, em segundo lugar, laser com um único modo ( $M^2$  aproximadamente igual a 1) de 4W. Uma das amostras foi submetida a 6 ensaios utilizando o laser de múltiplos modos e o material depositado foi recolhido num substrato de policarbonato. As outras duas amostras foram submetidas a 8 ensaios utilizando laser com um único modo, tendo o material sido depositado em dois substratos diferentes: um de policarbonato e outro de cobre. Através de simulação no ZEMAX®, determinou-se a intensidade máxima dos dois tipos de laser no foco da lente esférica, tendo-se obtido cerca de  $1,5 \times 10^6 \text{Wcm}^{-2}$  para o laser de um único modo e de  $2,6 \times 10^4 \text{Wcm}^{-2}$  para o laser de múltiplos modos. Estes valores são equiparados ou superiores aos que anteriormente se utilizaram para produzir magnésio recorrendo a um método semelhante [11]. No trabalho descrito nesta referência, os ensaios foram realizados em vácuo (7Pa). No entanto, a produção de magnésio foi também já feita recorrendo a um fluxo de árgon [7].

O efeito da incidência do feixe laser nas amostras encontra-se visível na Figura 12. Na Figura 12a observam-se 7 furos: um de maiores dimensões que resultou de ensaios de preparação anteriores às deposições e outros 6 correspondentes aos 6 ensaios realizados. A Figura 13 mostra as imagens obtidas ao microscópio óptico de dois furos resultantes do efeito de cada um dos dois tipos de laser. Observa-se que os furos produzidos pelo laser de múltiplos modos são de diâmetro maior do que os produzidos pelo laser com um único modo: diâmetros médios de 660 e 557 micrómetros, respectivamente.



**Figura 12 - Efeito do laser de múltiplos modos (a) e com um único modo (b e c) nas amostras.**



**Figura 13 – Ampliação dos furos produzidos nas amostras pelo laser de múltiplos modos (a) e pelo laser com um único modo (b).**

Após deposição de material, os substratos foram enviados para análise por XPS, embora só tenha sido possível analisar os substratos de policarbonato em tempo oportuno. Esta técnica foi escolhida por permitir uma análise quantitativa dos elementos químicos depositados no substrato e ainda distinguir entre o seu estado químico [99]. Tendo em conta que se tentou limitar o contacto dos substratos com a atmosfera e que a ordem de grandeza típica da espessura da camada de óxido formada no magnésio exposto ao ar é mais reduzida do que a espessura máxima analisável por XPS [99, 100], deve ser possível detectar a formação de magnésio metálico por este método, a não ser que a espessura do material depositado seja demasiado reduzida.

A Figura 14 mostra os espectros de XPS obtidos utilizando fótons de 1486,6eV, com as respectivas linhas de base. No caso do espectro Si 2p, mostra ainda duas curvas de ajuste Pseudo-Voigt [101], correspondentes aos níveis electrónicos  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ . O espectro Mg 1s mostra picos de intensidade para energias de ligação de 1304,3 e 1304,2eV para as situações correspondentes à utilização de laser com um único modo e com múltiplos modos, respectivamente. Estas energias de ligação situam-se perto das encontradas em óxido de magnésio, olivinas e ortopiroxenas [102, 103]. O espectro Si 2p para a situação correspondente à utilização de laser de um modo, mostra um pico de intensidade para uma energia de ligação de 102,1eV, o qual, tendo em conta a aproximação de Pseudo-Voigt, deve-se ao contributo de dois picos de 101,7 e 102,3eV correspondentes aos estados  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ , respectivamente. O espectro Si 2p para a situação correspondente à utilização de laser de múltiplos modos, mostra 1 pico principal a 102,2eV e os picos correspondentes aos estados  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  são 102,1 e 102,7eV, respectivamente. Esta informação está de acordo com o espectro Mg 1s e indica que o silício deve estar combinado com o magnésio, talvez na forma de enstatite e/ou forsterite [104]. No laser de múltiplos modos, a razão molar entre o magnésio e o silício obtida foi de cerca de 10 e no de um único modo foi de 2. Contudo, não se pode deduzir que a utilização de laser com um único modo permite minimizar a contaminação por silício, pois pode haver bastante variabilidade nos resultados. Para tirar tal conclusão seria necessário repetir estas experiências para avaliar estatisticamente os resultados.

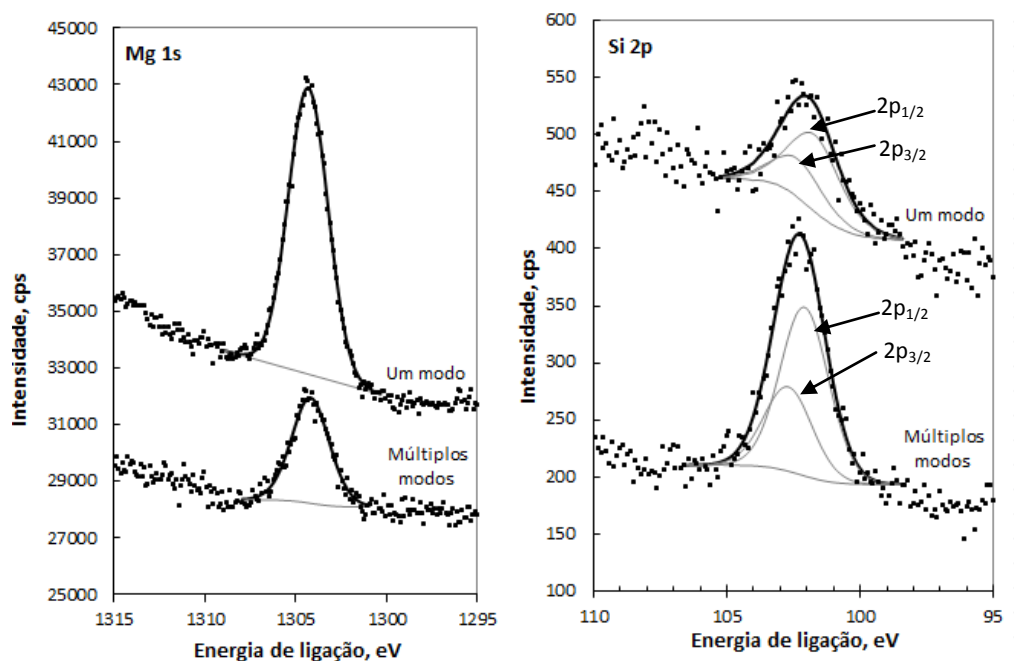


Figura 14 - Espectros XPS dos substratos de policarbonato após a deposição (intensidade de electrões em cps, isto é, contagens por segundo).

Avaliar se também existe magnésio no seu estado reduzido não é uma tarefa fácil, pois os picos correspondentes ao magnésio reduzido e ao magnésio oxidado no espectro 1s são demasiado próximos, sendo necessário um equipamento de maior resolução para os distinguir claramente. Ainda assim, os picos apresentam elevada simetria, o que indicia a presença de apenas magnésio reduzido ou magnésio oxidado e não os dois em simultâneo. De forma a obter mais informação, a região 2p do óxido de magnésio foi traçada e parece evidenciar igualmente a presença de um só componente. Para assegurar que realmente não houve formação de magnésio metálico, esta análise deveria ser complementada com o método de detecção de hidrogénio utilizado por Yabe e pela sua equipa [11].

Um outro protótipo já existente, capaz de emitir laser com um único modo de 4W, foi utilizado para provocar ablação de uma amostra de óxido de magnésio sem silício. Desta vez, não se pretendia recolher magnésio num substrato, uma vez que não seria possível fazer uma análise do mesmo em tempo oportuno. Pretendia-se apenas observar o efeito do feixe laser na amostra. Este ensaio decorreu durante 80 segundos e foi utilizada uma lente esférica de 15mm de distância focal e 39mm de diâmetro. Não se observou uma alteração significativa da amostra.

Já utilizando o protótipo de laser anteriormente construído com o cristal de Cr;Nd:YAG de 4mm e um espelho de saída com 94% de reflectividade e -5 metros de raio de curvatura fez-se incidir cerca de 17W de laser numa amostra de óxido de magnésio sem silício durante 120 segundos. Utilizou-se a mesma lente esférica de 15mm de distância focal, tendo-se obtido um furo de cerca de 8 micrómetros de diâmetro, passível de ser observado nas Figuras 15 e 16. Nestas Figuras parece observar-se em redor desse furo a formação de uma região de maior relevo que, em princípio, se deve à solidificação do material fundido. Foi submetido para publicação um artigo sobre este assunto (Apêndice II). Um dos motivos pelos quais esta experiência teve maior sucesso do que a anterior pode estar relacionado com a inclinação da amostra face ao feixe laser. Enquanto no ensaio anterior a superfície da amostra se encontrava praticamente perpendicular à direcção de propagação do feixe laser, neste ensaio a superfície da amostra foi inclinada cerca de 45°, minimizando a interacção do feixe laser com a nuvem formada durante o processo de ablação e, conseqüentemente, permitindo que uma maior quantidade de radiação chegue à superfície da amostra. Um maior tempo de exposição também pode ter ajudado, embora a máxima intensidade de energia fosse mais baixa do que na situação anterior, de acordo com as simulações feitas em ZEMAX®. Nestas simulações obteve-se

uma intensidade máxima de  $4,9 \times 10^4 \text{Wcm}^{-2}$  para o laser de múltiplos modos e de  $1,9 \times 10^6 \text{Wcm}^{-2}$  para o laser com um único modo.



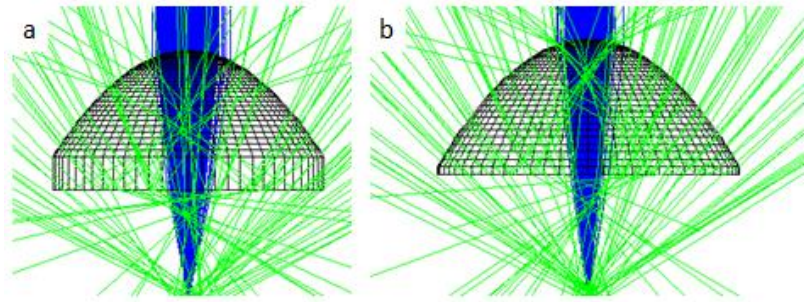
Figura 15 - Efeito do laser de múltiplos modos de 17W numa amostra de óxido de magnésio.



Figura 16 - Efeito do laser de múltiplos modos de 17W numa amostra de óxido de magnésio ao microscópio óptico.

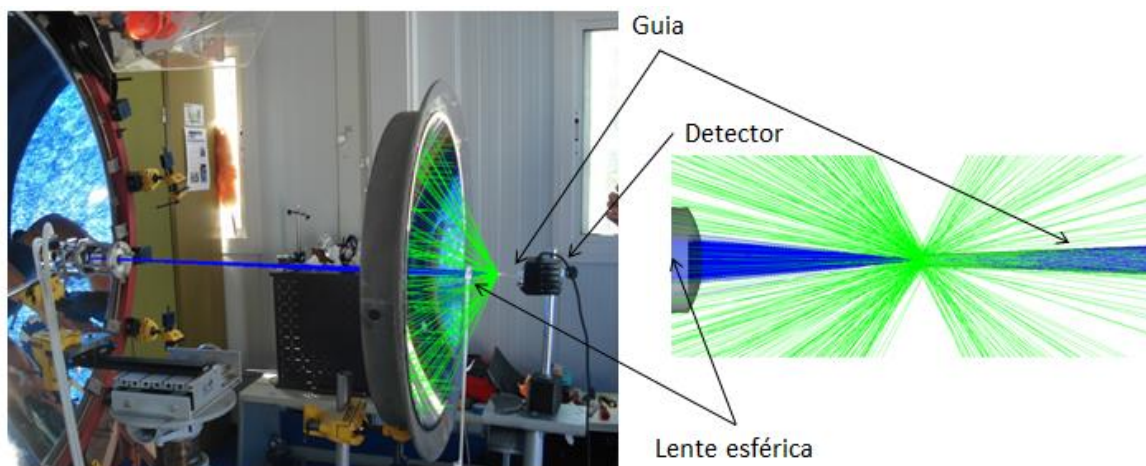
### 3.3. Combinação da radiação solar concentrada com o laser solar

Para combinar o laser solar com a radiação solar concentrada utilizou-se o laser Cr;Nd:YAG anteriormente construído e um espelho parabólico de 0,5m de diâmetro com um furo de 15mm de diâmetro, de modo a permitir a passagem do feixe de laser. Utilizou-se também uma lente esférica de 25mm de diâmetro e 52mm de distância focal para focar o feixe laser. Esta lente foi utilizada por apresentar uma distância focal maior do que as anteriormente utilizadas e um diâmetro relativamente reduzido, interferindo menos com a radiação focada pelo espelho parabólico. Se fosse utilizada uma das outras duas lentes anteriormente utilizadas, grande parte da radiação não chegaria ao foco, sendo desviada conforme se observa na Figura 17.



**Figura 17 - Casos hipotéticos de utilização da lente esférica de 15mm de distância focal (a) e da lente esférica de 22mm de distância focal (b).**

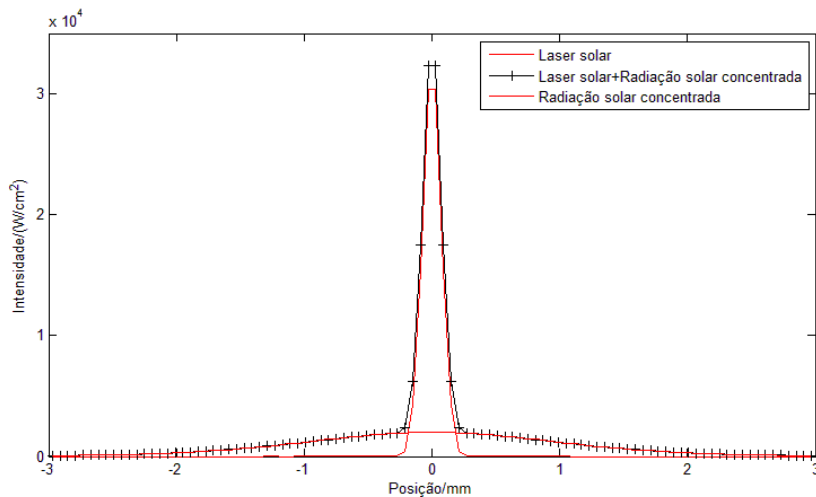
Num dia em que a irradiância solar era de cerca de  $809\text{Wm}^{-2}$ , com o sistema já montado, começou por medir-se a potência laser, tendo-se registado um valor de 12W, um valor relativamente baixo devido à sombra provocada pelo espelho parabólico de 0,5m de diâmetro. De seguida, utilizou-se uma guia de forma geométrica correspondente à de um tronco de cone de bases paralelas com 57,5mm de altura e diâmetros 2,7mm e 7,2mm. A radiação proveniente do espelho parabólico e/ou feixe laser foi conduzida através da guia para o detector, como mostra a Figura 18. O objectivo seria medir a potência correspondente à região de maior intensidade, com a utilização de laser, radiação solar concentrada ou os dois. Os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 3. A potência resultante da utilização simultânea destas duas fontes de energia é igual ao somatório das potências de cada uma delas, como seria de esperar, tendo em conta a Figura 19. Esta Figura mostra a intensidade da radiação incidente na superfície da amostra em função da posição numa recta do plano da superfície que passa pelo ponto médio de convergência da radiação, ponto este correspondente à posição zero. Estes resultados resultam de simulação numérica realizada com recurso ao ZEMAX<sup>®</sup>, tendo-se considerado para os cálculos uma irradiância solar de  $900\text{Wm}^{-2}$ .



**Figura 18 – Esquema utilizado para medir a potência laser e/ou a potência da região de maior intensidade.**

**Tabela 3 – Resultados das medições da potência laser e/ou a potência da região de maior intensidade.**

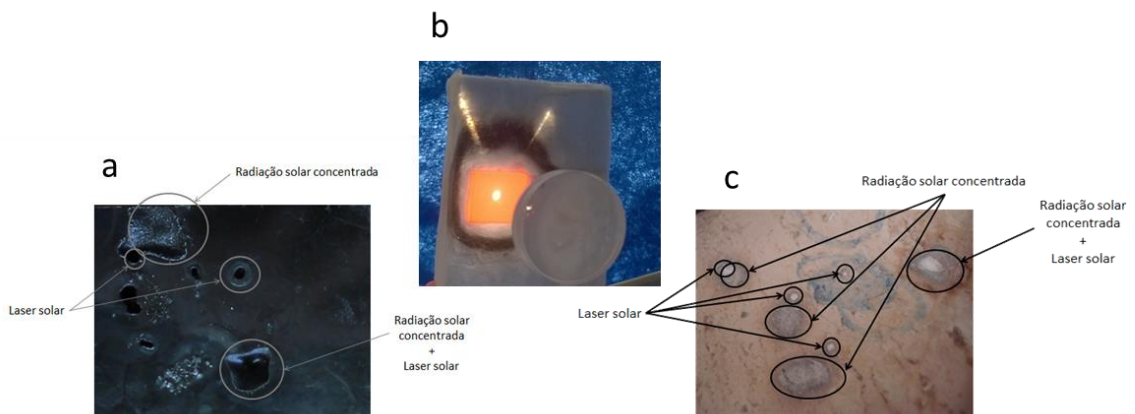
	Laser	Energia solar concentrada	Energia solar concentrada+laser
Potência máxima/W	8,0	20,2	28,2



**Figura 19 - Intensidade da radiação incidente na superfície da amostra devido ao efeito do laser, radiação solar concentrada ou ambos, em função da posição.**

A Figura 20 mostra os efeitos da radiação solar concentrada e do feixe laser, quer isoladamente quer combinados, em diversos materiais. No material polimérico e na pedra de calçada é possível observar que o feixe laser e o foco do espelho não coincidiam inicialmente mas acabaram por ser alinhados com êxito. Cada material teve um tempo de exposição idêntico à

radiação laser, radiação solar concentrada e combinação dos dois. A radiação solar concentrada deixou no material polimérico e na pedra de calçada uma marca menos profunda mas de maior diâmetro médio do que a marca deixada pelo laser. A combinação dos dois deixou no material uma marca de diâmetro médio próximo daquele que se observou para a radiação solar concentrada e uma profundidade próxima da que se observou para o feixe de laser. Estes resultados estão concordantes com o que seria de esperar tendo em conta que a intensidade da radiação incidente na superfície da amostra devido ao efeito da radiação solar concentrada e do laser solar é o somatório das intensidades produzidas pelos dois efeitos isoladamente. Na Figura 20b, mostra-se uma placa de grafite incandescente.



**Figura 20 - Efeitos isolados e combinados da radiação num material polimérico (a) e numa pedra de calçada (c) e placa de grafite incandescente devido ao efeito combinado da radiação (b).**

Como se observa na Figura 19, apesar de conseguirmos uma intensidade máxima mais elevada conjugando o espelho parabólico com o laser solar do que se os utilizássemos em separado, a intensidade máxima atingida é mesmo assim mais baixa do que a obtida anteriormente quando se notou a ocorrência de ablação do óxido de magnésio utilizando a lente esférica de 15mm de distância focal. Por outro lado, outros comprimentos de onda estão presentes, aumentando a complexidade dos processos envolvidos. Mesmo assim, fez-se incidir por 90 segundos a radiação produzida por este sistema numa amostra de óxido de magnésio sem silício, não se tendo observado nenhuma alteração significativa. Desta vez não se inclinou a amostra relativamente ao feixe laser, tendo a superfície desta ficado perpendicular à sua direcção de propagação, o que pode também explicar o insucesso deste procedimento.



# 4 Conclusões e Perspectivas Futuras

A investigação no âmbito do laser solar encontra-se actualmente centrada no estudo de sistemas com meios activos de Nd:YAG ou Cr;Nd:YAG que operam em modo contínuo. É necessário um avanço desta tecnologia no sentido de produzir feixes de laser com outras características (comprimentos de onda na zona do ultravioleta ou infravermelho médio a distante, modo de operação pulsado, etc.) de modo a aumentar o rendimento da produção de magnésio, idealmente sem recorrer a um agente redutor.

Construiu-se um protótipo de laser robusto, onde foram testados um meio activo de Nd:YAG e outro de Cr;Nd:YAG, tendo-se utilizado, neste último caso, dois espelhos de saída diferentes. A máxima potência, eficiência de colecção e figura de mérito para o brilho foram conseguidas com o meio activo de Cr;Nd:YAG e um espelho de saída com 94% de reflectividade e -5m de raio de curvatura, sendo respectivamente 19,2W, 12,0Wm<sup>-2</sup> e 0,028W. Esta configuração mostra-se vantajosa em muitos aspectos relativamente à anterior que permitia obter a máxima eficiência de colecção, utilizando o mesmo sistema de colecção primária e o mesmo meio activo [97]. Em primeiro lugar permite uma maior eficiência de colecção e, em segundo lugar, utiliza um meio activo de menores dimensões, cujo risco de fractura e custo são mais reduzidos. Além disso, a cabeça de laser é mais compacta.

A escolha de um sistema de arrefecimento suficientemente eficaz na absorção do calor gerado pela radiação solar é um aspecto importante para garantir a sobrevivência do meio activo. No futuro, outros fluidos de arrefecimento e outros meios activos mais resistentes ao choque térmico poderão ser considerados como alternativas. Além disso, podem ser estudados métodos de arrefecimento que recorram directamente à energia solar ou outras fontes energéticas renováveis.

Foi construído um sistema para depositar magnésio metálico que eventualmente fosse produzido recorrendo a um fluxo de gás inerte e ao laser solar, embora não se tenham encontrado evidências da produção deste metal.

Como esperado, tendo por base considerações teóricas, o óxido de magnésio é pouco susceptível de sofrer ablação pelo laser de 1064nm. Ainda assim conseguiu-se observar o efeito deste tipo de laser numa amostra de óxido de magnésio, inclinando-a relativamente à direcção de propagação do feixe e expondo-a à radiação por 120 segundos.

A exequibilidade prática da combinação do laser solar com um concentrador solar foi demonstrada. Contudo, outras configurações ópticas deveriam ser testadas no futuro no sentido de otimizar a máxima intensidade atingível e provocar uma resposta positiva no óxido de magnésio. Além disso, o tempo de exposição do óxido de magnésio à radiação deveria ser aumentado e a influência da inclinação da amostra face à radiação incidente deveria ser estudada.

# 5 Bibliografia

1. Brooks G, Cooksey M, Wellwood G, Goodes C (2007) Challenges in light metals production. *Miner Process Extr Metall* 116:25–33.
2. Wang Q, Xie L, He Z, et al. (2012) Biodegradable magnesium nanoparticle-enhanced laser hyperthermia therapy. *Int J Nanomedicine* 7:4715.
3. Locatelli E, Matteini P, Sasdelli F, et al. (2014) Surface chemistry and entrapment of magnesium nanoparticles into polymeric micelles: a highly biocompatible tool for photothermal therapy. *Chem. Commun.*
4. Yabe T, Suzuki Y, Satoh Y (2014) Renewable Energy Cycle with Magnesium and Solar-Energy-Pumped Lasers.
5. Peng B, Liang J, Tao Z, Chen J (2009) Magnesium nanostructures for energy storage and conversion. *J Mater Chem* 19:2877–2883.
6. Jeon K-J, Moon HR, Ruminski AM, et al. (2011) Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts. *Nat Mater* 10:286–290.
7. Yabe T, Uchida S, Ikuta K, et al. (2006) Demonstrated fossil-fuel-free energy cycle using magnesium and laser. *Appl Phys Lett* 89:261107.
8. Wenk H-R, Bulakh A (2004) *Minerals: their constitution and origin*. Cambridge University Press
9. Day T (2014) *Ecosystems: Oceans*. Routledge
10. Manahan SE (2009) *Environmental Chemistry, Ninth Edition*. Taylor & Francis
11. Takashi Y (2012) Demonstration of solar-pumped laser-induced magnesium production from magnesium oxide. *Magnes Technol* 2012 55.
12. Saiki T, Uchida S, Karita T, Nakamura K Recyclable metal air fuel cells using sintered Magnesium paste with reduced Mg nanoparticles by high-repetitive ns pulse laser ablation in liquid.
13. Yabe T, Mohamed M, Uchida S, et al. (2007) Noncatalytic dissociation of MgO by laser pulses towards sustainable energy cycle. *J Appl Phys* 101:123106.
14. Liao SH, Yabe T, Mohamed MS, et al. (2011) Laser-induced Mg production from magnesium oxide using Si-based agents and Si-based agents recycling. *J Appl Phys* 109:013103. doi: 10.1063/1.3520376

15. Simpson E (2012) The basic principles of laser technology, uses and safety measures in anaesthesia Anaesthesia tutorial of the week 255.
16. Paschotta R article on "Lasers." In: *Encycl. Laser Phys. Technol.* Accessed 16 Jan 2015
17. Paschotta R article on "M2 Factor." In: *Encycl. Laser Phys. Technol.* Accessed 9 Sep 2015
18. Eichhorn M (2014) *Laser physics: from principles to practical work in the lab.* Springer, Cham
19. Koechner W, Bass M (2003) *Solid-State Lasers: A Graduate Text.* Springer Science & Business Media
20. Young M, Fornaris YT (1998) *Optica e lasers: fibras e guias de onda opticas.* Edusp, São Paulo
21. Paschotta R article on "Laser Threshold." In: *Encycl. Laser Phys. Technol.* Accessed 15 Jan 2015
22. Hecht E (2010) *Optics, 4. ed., Intern. ed., [Nachdr.].* Addison-Wesley, San Francisco
23. Lando M, Kagan J, Linyekin B, Dobrusin V (2003) A solar-pumped Nd: YAG laser in the high collection efficiency regime. *Opt Commun* 222:371–381.
24. Dinh T, Ohkubo T, Yabe T (2014) Development of solar concentrators for high-power solar-pumped lasers. *Appl Opt* 53:2711–2719.
25. (1962) Sun-powered lasers. *J Frankl Inst* 274:531–532. doi: 10.1016/0016-0032(62)90065-0
26. Lamarre D, Simpson G, Thorburn M (1962) Experimental Verification of Sun Powered Laser Transmitter. DTIC Document
27. Kiss ZJ, Lewis HR, Duncan RC (1963) SUN PUMPED CONTINUOUS OPTICAL MASER. *Appl Phys Lett* 2:93. doi: 10.1063/1.1753794
28. Simpson GR (1964) Continuous Sun-Pumped Room Temperature Glass Laser Operation. *Appl Opt* 3:783. doi: 10.1364/AO.3.000783
29. Benmair RMJ, Kagan J, Kalisky Y, et al. (1990) Solar-pumped Er,Tm,Ho:YAG laser. *Opt Lett* 15:36. doi: 10.1364/OL.15.000036
30. Lando M, Shimony Y, Benmair RM., et al. (1999) Visible solar-pumped lasers. *Opt Mater* 13:111–115. doi: 10.1016/S0925-3467(99)00019-1
31. Arashi H, Oka Y, Sasahara N, et al. (1984) A Solar-Pumped cw 18 W Nd:YAG Laser. *Jpn J Appl Phys* 23:1051–1053. doi: 10.1143/JJAP.23.1051
32. Schneider RT, Kurzweg UH, Cox JD, Weinstein NH (1983) Research on solar pumped liquid lasers.
33. Ja Lee, Weaver W (1981) Solar-pumped gas laser. *IEEE J Quantum Electron* 17:2438–2440. doi: 10.1109/JQE.1981.1070820
34. Yesil O, Christiansen WH (1979) Optically pumped carbon dioxide laser mixtures (using solar radiation). *J Energy* 3:315–318. doi: 10.2514/3.48008

35. Young C (1966) A sun-pumped cw one-watt laser. *Appl Opt* 5:993–997.
36. Weksler M, Shwartz J (1988) Solar-pumped solid-state lasers. *Quantum Electron IEEE J Of* 24:1222–1228.
37. Krupkin V, Kagan JA, Yogev A (1993) Nonimaging optics and solar laser pumping at the Weizmann Institute. In: Winston R, Holman RL (eds). pp 50–60
38. Ohkubo T, Yabe T, Yoshida K, et al. (2009) Solar-pumped 80 W laser irradiated by a Fresnel lens. *Opt Lett* 34:175. doi: 10.1364/OL.34.000175
39. Liang D, Almeida J (2011) Highly efficient solar-pumped Nd:YAG laser. *Opt Express* 19:26399. doi: 10.1364/OE.19.026399
40. Dinh TH, Ohkubo T, Yabe T, Kuboyama H (2012) 120 watt continuous wave solar-pumped laser with a liquid light-guide lens and an Nd:YAG rod. *Opt Lett* 37:2670. doi: 10.1364/OL.37.002670
41. Bernstein H, Thompson GA, Yogev A, Oron M (1991) Beam quality measurements and improvement in solar-pumped laser systems. In: Oron M, Shladov I (eds). pp 81–88
42. Brauch U (1992) Influence of operating temperature on the power, divergence, and stress-induced birefringence in solar-pumped solid state lasers. *Opt Eng* 31:1072. doi: 10.1117/12.56152
43. Lando M, Jenkins DG, Bernstein H, et al. (1995) High-brightness-solar-pumped Nd:YAG laser design. In: Shladov I, Wiessman Y, Kopeika N (eds). pp 478–490
44. Naftali N, Pe'er IL, Yogev A (1999) Beam quality of solar-pumped lasers. In: Winston R (ed). pp 79–84
45. Liang D, Almeida J (2013) Solar-Pumped TEM00 Mode Nd:YAG laser. *Opt Express* 21:25107. doi: 10.1364/OE.21.025107
46. Liang D, Almeida J, Vistas CR, Guillot E (2015) Solar-pumped TEM00 mode Nd:YAG laser by a heliostat—Parabolic mirror system. *Sol Energy Mater Sol Cells* 134:305–308. doi: 10.1016/j.solmat.2014.12.015
47. Schaaf P (2010) *Laser Processing of Materials*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
48. Kreith F, Manglik R, Bohn M (2010) *Principles of Heat Transfer*. Cengage Learning
49. Fox AM (2001) *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press
50. Sugioka K, Meunier M, Piqué A (2010) *Laser Precision Microfabrication*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
51. Manickavasagan A (2014) *Imaging with Electromagnetic Spectrum: Applications in Food and Agriculture*. Springer

52. Garrone E, Zecchina A, Stone FS (1980) An experimental and theoretical evaluation of surface states in MgO and other alkaline earth oxides. *Philos Mag Part B* 42:683–703. doi: 10.1080/01418638008224034
53. Zecchina A, Lofthouse MG, Stone FS (1975) Reflectance spectra of surface states in magnesium oxide and calcium oxide. *J Chem Soc Faraday Trans 1 Phys Chem Condens Phases* 71:1476. doi: 10.1039/f19757101476
54. Morterra C, Zecchina A, Costa G (1989) *Structure and Reactivity of Surfaces*. Elsevier Science
55. Nilius N, Sterrer M, Heyde M, Freund H-J (2015) Atomic Scale Characterization of Defects on Oxide Surfaces. In: Jupille J, Thornton G (eds) *Defects Oxide Surf*. Springer International Publishing, Cham, pp 29–80
56. Roessler DM, Walker WC (1967) Electronic Spectrum and Ultraviolet Optical Properties of Crystalline MgO. *Phys Rev* 159:733–738. doi: 10.1103/PhysRev.159.733
57. Reiling GH, Hensley EB (1958) Fundamental Optical Absorption in Magnesium Oxide. *Phys Rev* 112:1106–1111. doi: 10.1103/PhysRev.112.1106
58. Cohen ML, Lin PJ, Roessler DM, Walker WC (1967) Ultraviolet Optical Properties and Electronic Band Structure of Magnesium Oxide. *Phys Rev* 155:992–996. doi: 10.1103/PhysRev.155.992
59. Duley WW (2005) *UV lasers: effects and applications in materials science, digitally printed first paperback version*. Cambridge Univ. Press, Cambridge
60. Derrick MR, Stulik D, Landry JM (2000) *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Getty Conservation Institute
61. Callister WD, Rethwisch DG (2010) *Materials science and engineering: an introduction*, 8th ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ
62. Adebayo GA, Liang Y, Miranda CR, Scandolo S (2009) Infrared absorption of MgO at high pressures and temperatures: A molecular dynamic study. *J Chem Phys* 131:014506. doi: 10.1063/1.3146902
63. Mbarki R, Mnif A, Hamzaoui AH (2015) Structural, dielectric relaxation and electrical conductivity behavior in MgO powders synthesized by sol–gel. *Mater Sci Semicond Process* 29:300–306. doi: 10.1016/j.mssp.2014.05.036
64. Torres-Rodríguez DA, Pfeiffer H (2011) Thermokinetic analysis of the MgO surface carbonation process in the presence of water vapor. *Thermochim Acta* 516:74–78. doi: 10.1016/j.tca.2011.01.021
65. Jentoft FC (2009) Ultraviolet–visible–near infrared spectroscopy in catalysis: theory, experiment, analysis, and application under reaction conditions. *Adv Catal* 52:129–211.
66. Kortüm G (1969) *Reflectance Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
67. Sanders CL, Middleton EEK (1953) The Absolute Spectral Diffuse Reflectance of Magnesium Oxide in the Near Infrared. *J Opt Soc Am* 43:58\_1. doi: 10.1364/JOSA.43.0058\_1

68. Jasperse JR, Kahan A, Plendl JN, Mitra SS (1966) Temperature Dependence of Infrared Dispersion in Ionic Crystals LiF and MgO. *Phys Rev* 146:526–542. doi: 10.1103/PhysRev.146.526
69. Mitra SS, Postmus C, Ferraro JR (1967) Pressure Dependence of Long-Wavelength Optical Phonons in Ionic Crystals. *Phys Rev Lett* 18:455–458. doi: 10.1103/PhysRevLett.18.455
70. Kautek W, Armbruster O (2014) Non-Thermal Material Response to Laser Energy Deposition. In: Castillejo M, Ossi PM, Zhigilei L (eds) *Lasers Mater. Sci.* Springer International Publishing, Cham, pp 43–66
71. Aynajian P (2010) Phonons and Their Interactions. In: *Electron-Phonon Interact. Conv. Unconv. Supercond.* Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp 7–13
72. Lan T (2014) *Studies of phonon anharmonicity in solids.* California Institute of Technology
73. Paschotta R article on “Optical Intensity.” In: *Encycl. Laser Phys. Technol.* Accessed 13 Jun 2015
74. Haglund RF (2014) Laser Physics for Materials Scientists: A Primer. In: Castillejo M, Ossi PM, Zhigilei L (eds) *Lasers Mater. Sci.* Springer International Publishing, Cham, pp 1–28
75. Misawa H, Juodkazis S (2006) *3D laser microfabrication: principles and applications.* Wiley-VCH, Weinheim
76. Evans RC, Douglas P, Burrows H (2013) *Applied photochemistry.* Springer, Dordrecht ; New York
77. Zhang W, Yao L (2004) Laser Materials Processing, Chapter 34. *Manuf. Eng. Handb.*
78. Hull R, Institution of Electrical Engineers (1999) *Properties of crystalline silicon.* INSPEC, London
79. Lawler HM, Shirley EL (2004) Anharmonic effects on infrared spectra of GaAs and GaP. *ArXiv Prepr. Cond-Mat0407485*
80. Okada T, Saiki T, Taniguchi S, et al. (2013) Hydrogen Production Using Reduced-Iron Nanoparticles by Laser Ablation in Liquids. *ISRN Renew. Energy* 2013:
81. Reif J (2014) Material Response to Laser Energy Deposition (Thermal and Hyperthermal Processes). In: Castillejo M, Ossi PM, Zhigilei L (eds) *Lasers Mater. Sci.* Springer International Publishing, Cham, pp 29–41
82. Glassman I, Yetter RA, Glumac NG (2015) *Combustion*, 5. ed. AP, Academic Press/Elsevier, Amsterdam
83. Yang G (2007) Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. *Prog Mater Sci* 52:648–698. doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.10.016
84. Murray J (1995) Metals, nitrides, and carbides via solar carbothermal reduction of metal oxides. *Energy* 20:695–704. doi: 10.1016/0360-5442(95)00032-C
85. Gálvez ME, Frei A, Albisetti G, et al. (2008) Solar hydrogen production via a two-step thermochemical process based on MgO/Mg redox reactions—Thermodynamic and kinetic analyses. *Int J Hydrog Energy* 33:2880–2890. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.04.007

86. Gordon JM, International Solar Energy Society (2001) Solar energy: the state of the art: ISES position papers. James & James, London
87. Gleckman P (1988) Achievement of ultrahigh solar concentration with potential for efficient laser pumping. *Appl Opt* 27:4385. doi: 10.1364/AO.27.004385
88. Almeida J, Liang D, Guillot E, Abdel-Hadi Y (2013) A 40 W cw Nd:YAG solar laser pumped through a heliostat: a parabolic mirror system. *Laser Phys* 23:065801. doi: 10.1088/1054-660X/23/6/065801
89. Garcia D (2013) Forno solar com lentes de fresnel e aplicações em laser solar - dissertação para obtenção do grau de mestre em engenharia física.
90. Liang D, Almeida J, Garcia D (2013) Comparative study of Cr:Nd:YAG and Nd:YAG solar laser performances. In: *Proc. SPIE*. pp 87859Y–1–87859Y–7
91. Gomes PJ, Ferraria AM, Botelho do Rego AM, et al. (2015) Energy Thresholds of DNA Damage Induced by UV Radiation: An XPS Study. *J Phys Chem B* 119:5404–5411. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b01439
92. Imanaka Y, Nihon Seramikkusu Kyōkai (2011) Advanced ceramic technologies & products. Springer, Tokyo ; New York
93. Leutz R, Suzuki A (2001) Nonimaging Fresnel Lenses Design and Performance of Solar Concentrators. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
94. Almeida J, Liang D, Vistas CR, Guillot E (2015) Highly efficient end-side-pumped Nd:YAG solar laser by a heliostat–parabolic mirror system. *Appl Opt* 54:1970. doi: 10.1364/AO.54.001970
95. Liang D, Almeida J, Garcia D (2014) Design of a high-power, high-brightness Nd:YAG solar laser. *Appl Opt* 53:1856. doi: 10.1364/AO.53.001856
96. Paschotta R article on “Brightness.” In: *Encycl. Laser Phys. Technol.* Accessed 9 Sep 2015
97. Liang D, Almeida J, Guillot E (2013) Side-pumped continuous-wave Cr:Nd:YAG ceramic solar laser. *Appl Phys B* 111:305–311. doi: 10.1007/s00340-013-5334-4
98. Liang D, Almeida J, Vistas CR, et al. (2015) High-efficiency solar-pumped TEM00-mode Nd:YAG laser. *Sol Energy Mater Sol Cells*. doi: 10.1016/j.solmat.2015.11.001
99. Monteiro A (2005) Capítulo 4 – Técnicas de Caracterização de Revestimentos Finos.
100. McIntyre NS, Chen C (1998) Role of impurities on Mg surfaces under ambient exposure conditions. *Corros Sci* 40:1697–1709. doi: 10.1016/S0010-938X(98)00072-9
101. Jensen H, Soloviev A, Li Z, Søgaaard EG (2005) XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. *Appl Surf Sci* 246:239–249. doi: 10.1016/j.apsusc.2004.11.015
102. Naumkin A, Kraut-Vass A, Gaarenstroom S, Powell C (2012) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. <http://srdata.nist.gov/xps/>. Accessed 12 Sep 2015

103. Seyama H, Soma M (1985) Bonding-state characterization of the constituent elements of silicate minerals by X-ray photoelectron spectroscopy. *J Chem Soc Faraday Trans 1 Phys Chem Condens Phases* 81:485. doi: 10.1039/f19858100485
104. Okada K, Kameshima Y, Yasumori A (1998) Chemical Shifts of Silicon X-ray Photoelectron Spectra by Polymerization Structures of Silicates. *J Am Ceram Soc* 81:1970–1972. doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02579.x



## **Apêndices**



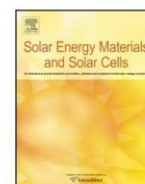
**Apêndice I – Artigo publicado na revista científica Solar Energy Materials & Solar Cells**





Contents lists available at ScienceDirect

## Solar Energy Materials &amp; Solar Cells

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/solmat](http://www.elsevier.com/locate/solmat)High-efficiency solar-pumped TEM<sub>00</sub>-mode Nd:YAG laserDawei Liang<sup>a,\*</sup>, Joana Almeida<sup>a</sup>, Cláudia R. Vistas<sup>a</sup>, Mariana Oliveira<sup>a</sup>, Filipe Gonçalves<sup>a</sup>, Emmanuel Guillot<sup>b</sup><sup>a</sup> CEFITEC, Departamento de Física, FCT, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516, Campus de Caparica, Portugal<sup>b</sup> PROMES-CNRS, 7 rue du Four Solaire, 66120, Font Romeu, Odeillo, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 17 August 2015

Accepted 1 November 2015

## Keywords:

Solar-pumped laser

Single-mode laser

Resonator

Parabolic mirror

Slope efficiency

Collection efficiency

## ABSTRACT

Here we report a significant progress in solar-pumped laser slope efficiency and collection efficiency by pumping a 4.0 mm diameter grooved Nd:YAG single-crystal rod with a heliostat–parabolic mirror solar energy concentration system. The incoming solar radiation is firstly collected and focused by the system. An ellipsoid-shaped fused silica concentrator is then used to further compress the concentrated solar radiation into the grooved rod within a 2V-shaped pumping cavity. 4.5 W continuous-wave TEM<sub>00</sub>-mode ( $M^2 \leq 1.1$ ) 1064 nm solar laser power is finally measured, attaining 2.36% laser slope efficiency, which is 3.37 and 2.91 times higher than previous records by Fresnel lens and parabolic mirror respectively. Record-high TEM<sub>00</sub>-mode solar laser collection efficiency of 4.0 W/m<sup>2</sup> is also achieved.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Solar-pumped lasers are natural candidates for applications where sunlight is plentiful and other forms of energy sources are scarce. The direct conversion of sunlight into laser light is a very interesting topic of laser physics. Broadband sunlight is converted into laser light, which can be a source of narrowband, collimated radiations with the possibility of obtaining extremely high brightness and intensity. Atmospheric and ocean sensing; laser beaming; deep space communications; orbital space debris removal are some of possible applications of solar-pumped lasers. Powered by abundant solar energy, solar laser has also large potentials for many terrestrial applications such as high-temperature materials processing and magnesium–hydrogen energy cycle. The direct excitation of large renewable lasers by natural sunlight could also provide cost-effective production of coherent optical radiations, leading to numerous environmental and economical benefits in the years to come. Efficient TEM<sub>00</sub>-mode solar laser with excellent beam profile [1] can play important roles for the above mentioned applications.

Since natural sunlight is not powerful enough to initiate laser emission, secondary and tertiary focusing systems are therefore indispensable for high-flux pumping of laser medium. Since 1966, primary parabolic mirrors have been employed by Young [2] and other researchers [3–7] to achieve tight focusing of incoming solar radiation for the excitation of a laser medium. By simply mounting

a 4 mm diameter, 75 mm length Nd:YAG single-crystal rod within a 50 mm diameter water-cooled flow tube at the focus of a 78.5 m<sup>2</sup> area parabolic mirror, 18 W multimode solar laser power was successfully produced in 1984 [4], corresponding, however, to a very low collection efficiency of 0.23 W/m<sup>2</sup>. With CPC (Compound Parabolic Concentrator) secondary and tertiary concentrators, solar laser collection efficiency was improved to 6.7 W/m<sup>2</sup> in 2003 [6]. Most significant progresses in solar laser efficiency have been made in the last decade by Fresnel lens solar laser pumping approaches [8–13]. 18.7 W/m<sup>2</sup> solar laser collection efficiency was firstly reported in 2007 by pumping a 3–9 mm diameter and 100 mm length Cr:Nd:YAG ceramic laser rod with a 1.4 m<sup>2</sup> area Fresnel lens [8]. 19.3 W/m<sup>2</sup> collection efficiency was later achieved in 2011 by exciting a 4 mm diameter, 25 mm length Nd:YAG single-crystal rod through a 0.64 m<sup>2</sup> area Fresnel lens [9]. This result also triggered the discussions about which medium between Cr:Nd:YAG ceramics and Nd:YAG single-crystal is more suitable for solar-pumped lasers. Record-high collection efficiency of 30.0 W/m<sup>2</sup> was finally attained in 2012 by pumping a 6 mm diameter, 100 mm Nd:YAG rod length through a 4 m<sup>2</sup> area large Fresnel lens [10]. However, very large  $M_x^2 = M_y^2 = 137$  factors have been associated with this pumping approach, leading to a dismal laser beam brightness figure of merit – defined as the ratio between laser power and the product of  $M_x^2$  and  $M_y^2$  [1,6] – of only 0.0064 W. Grooved Nd:YAG rod has also been adopted to achieve more solar laser efficiency and beam quality [11]. The large contact interface between grooved rod and cooling water can offer better heat dissipation and reduce the thermal lens effect, which in turn can improve the efficiency and beam quality of a solar laser.

\* Corresponding author.

E-mail address: [dl@fct.unl.pt](mailto:dl@fct.unl.pt) (D. Liang).<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.11.001>

0927-0248/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

Side-pumping configuration presents high laser beam brightness as it allows a significant reduction in the associated thermal loading problems of end-pumping configuration. Besides, free access to both rod ends permits the optimization of more laser resonator parameters, improving considerably laser beam quality and enabling the efficient extraction of solar laser power in fundamental mode. Due to its smooth intensity profile, very low divergence and ability to be focused to a diffraction-limited spot, it is highly desirable to operate a solar-pumped laser in the lowest-mode possible: TEM<sub>00</sub>-mode. A substantial progress in solar laser beam brightness with the Fresnel lens was reported in 2013 [1,12]. A large aspheric lens and a 2D CPC concentrator were combined to further compress the concentrated solar radiation along a 3 mm diameter, 30 mm length Nd:YAG rod within a V-shaped pumping cavity. 2.3 W continuous-wave TEM<sub>00</sub>-mode solar laser power ( $M^2 \leq 1.1$ ) was produced, corresponding to the fundamental mode slope efficiency of 0.7% and the collection efficiency of 2.93 W/m<sup>2</sup>. Most recently, 4.4 W continuous-wave TEM<sub>00</sub>-mode solar laser power ( $M^2 \leq 1.05$ ) was obtained [13] by pumping a 3 mm diameter Nd:YAG rod with a 2.3 m<sup>2</sup> effective collection area parabolic mirror in the PROMES – CNRS (Procedes, Materiaux et Energie Solaire – Center National de la Recherche Scientifique). A rectangular fused silica light guide and a 2D CPC concentrator were combined to couple the concentrated solar radiation into a 3 mm diameter Nd:YAG rod within a V-shaped pumping cavity. A slightly better fundamental mode slope efficiency of 0.81% was achieved. High threshold solar pump power of 570 W has revealed the low laser system efficiency of this light guide approach, limiting its TEM<sub>00</sub>-mode laser collection efficiency to only 1.91 W/m<sup>2</sup>.

To considerably boost both solar laser slope efficiency and collection efficiency, the ellipsoid-shaped fused silica secondary concentrator and the 2V-shaped pumping cavity was combined to achieve an efficient pumping to the 4.0 mm diameter, 34 mm length grooved Nd:YAG rod at the focus of the 2 m diameter parabolic mirror in the PROMES – CNRS horizontal-axis solar laboratory. We actually limited the input solar pump power at focus by masking the external annular area of this 2 m diameter mirror so that only its 1.33 m diameter central circular area was utilized, as shown in Fig. 1, corresponding to 1.13 m<sup>2</sup> effective area for the collection and concentration of incoming solar power. 4.5 W continuous-wave TEM<sub>00</sub>-mode 1064 nm solar laser power was measured, leading to an excellent collection efficiency of 4.0 W/m<sup>2</sup>. To the best of our knowledge, this is the highest collection efficiency for fundamental mode solar laser. This simple pumping approach has also 2.36% fundamental mode laser slope efficiency, being 3.37 times higher than the previous record by the Fresnel lens [12] and 2.91 times higher than that by the parabolic mirror [13]. Reducing considerably the thermal effect under

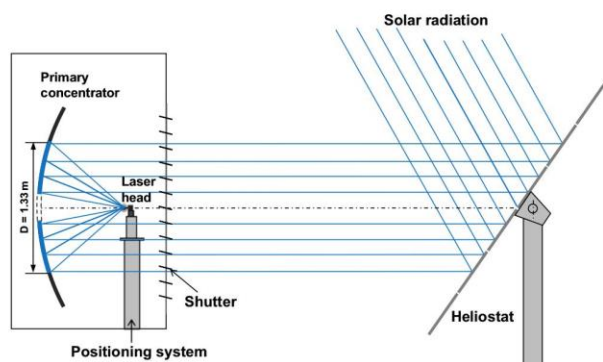


Fig. 1. Scheme of the PROMES – CNRS heliostat-parabolic mirror system for the TEM<sub>00</sub>-mode solar laser.

intense solar pumping in the focal zone was another important design consideration. The grooved rod has been proven to be a very satisfactory lasing medium under intense solar pumping during the whole laser output performance tests in July, 2015, allowing a stable emission of 4.5 W continuous-wave fundamental mode laser radiations. High-efficiency fundamental mode solar laser system, along with a brief introduction to the numerical optimization process of the laser system parameters by ZEMAX<sup>®</sup> and LASCAD<sup>®</sup> softwares, will be firstly introduced in Section 2. Experimental results on high-efficiency TEM<sub>00</sub>-mode continuous-wave solar laser oscillation will be given in Section 3, followed by conclusions in Section 4.

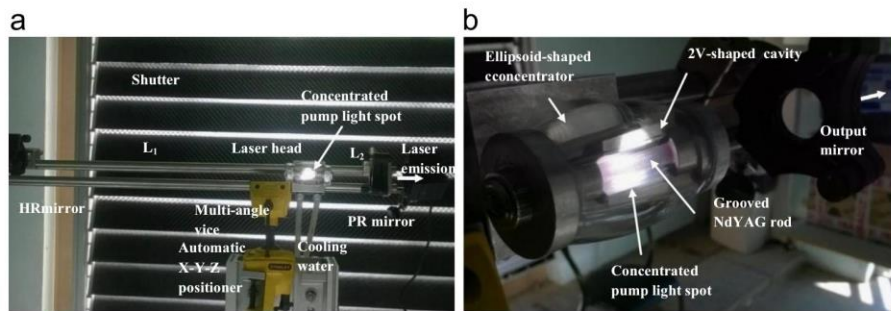
## 2. High-efficiency solar-pumped TEM<sub>00</sub>-mode Nd:YAG laser by the heliostat-parabolic mirror system

### 2.1. Solar energy collection and concentration system for the TEM<sub>00</sub>-mode solar laser

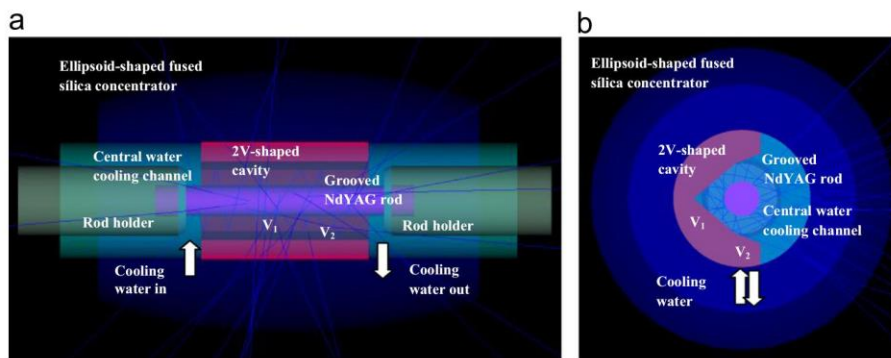
A large plane mirror (3.0 m × 3.0 m) with 36 small flat segments (0.5 m × 0.5 m each), mounted on a two-axis heliostat, redirects incoming solar radiation towards the horizontal primary parabolic mirror. The reflected parallel solar rays actually illuminate everything in its way, including the shutter, the 2 m diameter, 850 mm focal length parabolic mirror, the doors and even the external walls of the laboratory. We actually use only the 1.33 m diameter central area of this mirror, as illustrated in Fig. 1. After counting the shading effects of a shutter, an X–Y–Z axes positioning system, a multi-angle vise, a 0.3 m diameter central opening of the parabolic mirror and an asymmetrical solar laser cavity, as shown in Figs. 1 and 2a, 1.13 m<sup>2</sup> effective collection area is calculated. All the mirrors are back-surface coated with silver, so only 59% of incoming solar radiation is effectively focused to the focal zone. There are several reasons contributing to such a low total reflectivity: (1) High iron contents glass substrate materials (10 mm thick for the parabolic mirror and 5 mm for the plane mirror) were used to build the mirrors. Considerable absorption loss can therefore occur, (2) There were no anti-reflection coatings on the front surfaces of these mirrors, (3) Over 70 year's usage since 1943. For an average solar irradiance of 900 W/m<sup>2</sup> in Odeillo, July 2015, more than 600 W solar power can be focused into a near-Gaussian pump light spot with 11 mm full width at half maximum (FWHM), as shown in Fig. 2.

### 2.2. Ellipsoid-shaped fused silica secondary concentrator, 2V-shaped pumping cavity and grooved Nd:YAG laser rod

The solar laser head is composed of the ellipsoid-shaped fused silica concentrator, the 2V-shaped pump cavity, and most importantly, the grooved Nd:YAG laser rod, as indicated in Fig. 2 and 3. The asymmetric laser resonant cavity, as shown in Fig. 2a, is fixed on the automatic X–Y–Z axes positioning system by the multi-angle vise, ensuring therefore an accurate optical alignment in the focal zone. The ellipsoid-shaped concentrator is mathematically defined by  $a=b=17.5$  mm semi-minor axes,  $c=50$  mm semi-major axis and is truncated from two sides to reach  $L=60$  mm length. The two-dimensional 2V-shaped cavity has an entrance aperture of 10 mm × 22 mm and 8 mm depth. As shown in Figs. 2b and 3, it is composed of a V-shaped reflector  $V_1$ , with 43° half-angle, and two upper planar reflectors  $V_2$ , with 20° half-angle in relation to  $V_1$ . The 2V combination is more efficient in coupling highly concentrated light rays with different incidence angles, ranging from 0° to 60°, into the laser rod, as compared to a single V-shaped reflector [12,13]. As shown in Fig. 3, the 2V-shaped cavity ensures an efficient pumping to the laser rod by redirecting



**Fig. 2.** (a) The solar laser head is composed of the ellipsoid-shaped fused silica concentrator and a 2V-shaped pumping cavity within which the grooved Nd:YAG rod is efficiently pumped.  $L_1$  and  $L_2$  represent the separation length of the high reflection (HR) mirror and partial reflection (PR) mirror to their nearest end face of the laser rod, (b) the grooved laser rod is cooled by water along 26 mm of its longitudinal surface. The remaining 8 mm (4 mm on each side) length is used for mechanical fixation.



**Fig. 3.** Front-view (a) and side-view (b) of the simple solar laser pumping approach are illustrated by ZEMAX™ shaded models. Efficient pumping to the laser rod can be achieved by redirecting a significant part of unabsorbed radiation back to the rod again for further absorption.

unabsorbed pump radiation back to the rod again. A significant part of pump radiation can be more efficiently absorbed by double-pass pumping approach. 94% reflectivity is measured for the inner wall of the 2V pumping cavity.

To manufacture the ellipsoid-shaped secondary concentrator, a fused silica rod with 37 mm diameter, 60 mm length, 99.999% optical purity, is used as starting material. Fused silica is an ideal optical material for solar laser pumping experiment since it is transparent over the Nd:YAG absorption spectrum. Moreover, it has a low coefficient of thermal expansion and it is resistant to scratching and thermal shock, making it a suitable material for working in the focal zone. A 16 mm diameter central water cooling channel, along with two 8 mm diameter side cooling holes, are firstly drilled and polished in the 37 mm diameter, 60 mm length fused silica rod, as shown in Fig. 3. The external faces of this rod is then machined and polished to form the final truncated ellipsoidal dimensions defined by  $a=b=17.5$  mm,  $c=50$  mm and  $L=60$  mm. The 2V-shaped pumping cavity is then glued within the cooling channel of the ellipsoid-shaped concentrator, as shown in Figs. 2 and 3. The 1.0 at% grooved Nd:YAG rod, with 4 mm diameter, 34 mm length, grooved pitch of 0.6 mm and grooved depth of 0.1 mm, was supplied by Chengdu Dongjun Laser Co., Ltd. Both end faces of the rod are anti-reflection (AR) coated for laser emission wavelength ( $R < 0.2\%$  @ 1064 nm). The grooved rod is finally fixed by the two rod holders within the channel, where it is cooled by distilled water at 6 l/min flow rate.

### 2.3. Numerical optimization of the design parameters by ZEMAX® and LASCAD® softwares

Similar to our previous numerical researches [1,7,9,12,13], all the above mentioned design parameters of the solar laser system

are firstly optimized by non-sequential ray-tracing (ZEMAX®) software for achieving the maximum absorbed pump power, and preferably with a circularly symmetric uniform profile in the laser rod, as shown in Fig. 4a. Laser cavity design and analysis (LASCAD®) codes are then used to optimize laser output power and beam quality. In ZEMAX® non-sequential ray-tracing, the laser rod is divided into a total of 18,000 zones. The path length in each zone is found. With this value and the effective absorption coefficient of the 1.0% Nd<sup>3+</sup> Nd:YAG material, its absorbed solar pump power can be numerically calculated. When the absorption profile is centrally peaked, the temperature on the rod axis increases further, resulting in stronger thermal lensing at the center, higher-order aberrations at the periphery, and larger stress in the laser rod. Consequently, it is very important for us to achieve the circularly symmetric absorbed pump flux distribution in the laser rod by optimizing carefully both the truncated ellipsoidal and the 2V-shaped cavity dimensions, as given in Fig. 4. Red color means near maximum pump absorption, whereas blue means little or no absorption.

The absorbed pump flux data from the ZEMAX® analysis is processed by LASCAD® software to optimize the laser resonator parameters. The stimulated emission cross-section of  $2.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-1}$ , the fluorescence life time of 230  $\mu\text{s}$  and a typical absorption and scattering loss of  $0.003 \text{ cm}^{-1}$  for the 1.0 at% Nd:YAG medium are adopted in LASCAD® analysis. The mean absorbed and intensity-weighted solar pump wavelength of 660 nm was also used in the analysis.  $L_1$  and  $L_2$  represent the separation length of the high reflection (HR) mirror and partial reflection (PR) mirror to their nearest end face of the laser rod respectively, as shown in Fig. 5. They are the key parameters for achieving the highest fundamental mode power. HR mirrors with different radius of curvatures ( $R_oC$ ), PR mirrors of different reflectivity ( $R$ )

and RoCs are tested individually to optimize the TEM<sub>00</sub>-mode laser power. For the 4 mm diameter, 1.0 at% grooved Nd:YAG rod with  $L_R=3.4$  cm, the amount of absorption and scattering losses is  $2\alpha L_R=2.04\%$ . Assuming 0.4% of imperfect HR and AR coating loss, the round-trip losses is increased to 2.44%. The diffraction losses depend on rod diameter, resonator length and radius of curvature (RoC) of the resonator mirrors. Rod diameter also plays a crucial role on the beam quality factors and, consequently, on the extraction of TEM<sub>00</sub>-mode laser power. For the 4.0 mm diameter Nd:YAG grooved rod, the LASCAD beam propagation method (BPM) gives 3.74% diffraction loss, resulting in a total round-trip loss of 6.18% for calculating the fundamental mode solar laser power.

Finally, 4.6 W TEM<sub>00</sub>-mode laser power is numerically calculated with the following optimized cavity parameters of  $L_1=100$  mm,  $L_2=545$  mm,  $R=94\%$  and  $RoC=-5$  m for the PR mirror,  $R=99.8\%$  and  $RoC=-5$  m for the HR mirror. It is also worth noting that only excellent absorbed beam profile along the rod, as shown in Fig. 4 from ZEMAX<sup>®</sup> non-sequential simulation can ensure a satisfactory Gaussian shape laser beam distribution in LASCAD<sup>®</sup>, as shown in Fig. 7 in the next section.

### 3. TEM<sub>00</sub>-mode continuous-wave solar laser oscillation

Based on the ZEMAX<sup>®</sup> and LASCAD<sup>®</sup> numerically optimized design parameters of the fundamental mode solar laser system, a prototype solar laser was designed and built in Lisbon in the first

half of 2015 and tested in the PROMES–CNRS during July, 2015, as shown in Fig. 2. For 1.13 m<sup>2</sup> effective collection area and 900 W/m<sup>2</sup> solar irradiance, the heliostat parabolic mirror system collected 630 W solar powers to its focal zone. The 4 mm diameter, 34 mm length 1.0 at% Nd:YAG grooved rod had both end faces AR coated ( $R < 0.2\%$  @ 1064 nm). The output mirror was fixed at  $L_1=100$  mm, while the HR rear mirror positioned at  $L_2=545$  mm from the rod center, as shown in Figs. 2 and 5. The rear HR mirror was high reflection coated (HR, 99.8% @ 1064 nm), while the output mirror was partial reflection coated (PR, usually 90–98%). For  $L_1=100$  mm, the laser output powers and beam profiles at different  $L_2$  were firstly numerically analyzed by LASCAD<sup>®</sup> software. TEM<sub>00</sub>-mode laser output power for a-5 m RoC (Radius of Curvature) output mirror with 94% reflectivity at  $L_1=100$  mm and a-5 m RoC rear mirror at  $L_2=545$  mm were measured.  $L_2=545$  mm offered the maximum TEM<sub>00</sub>-mode laser output power of 4.5 W, as shown in Fig. 6, when pumped by the maximum solar input power of 615 W, which matched well with the LASCAD<sup>®</sup> numerical simulation result of 4.6 W. By varying the rotation angle of the shutter, as indicated in Figs. 1 and 2(b), different inputs solar power levels at the focus and output TEM<sub>00</sub>-mode laser power were respectively measured with Molelectron PowerMax 500D and Thorlabs PM1100D laser power meters. The threshold solar power of 380 W was measured in the focal zone. 2.36% laser slope and 4.0 W/m<sup>2</sup> collection efficiencies were finally calculated with the experimental values in Fig. 6.

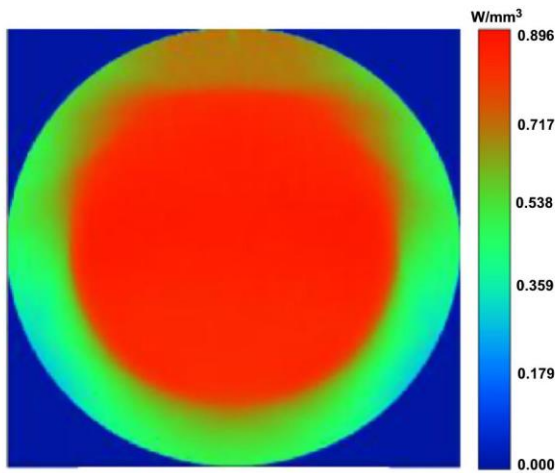


Fig. 4. A circularly symmetric uniform absorbed pump flux distribution of the 4.0 mm diameter grooved rod by ZEMAX<sup>®</sup> numerical simulation. (For interpretation of the references to color in this figure, the reader is referred to the web version of this article).

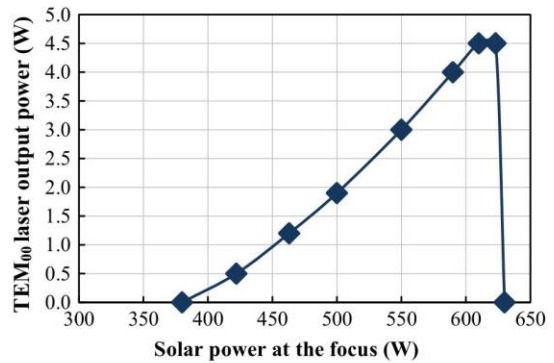


Fig. 6. TEM<sub>00</sub>-mode laser output power versus concentrated solar input power at the focus of the parabolic mirror for  $L_2=545$  mm.

Table 1  
Equations for laser beam quality measurements.

Beam divergence	$M^2$ factors
$\arctan\theta = (\varphi_2 - \varphi_1)/2L$ (1)	$M^2 = \theta/\theta_0$ (2)

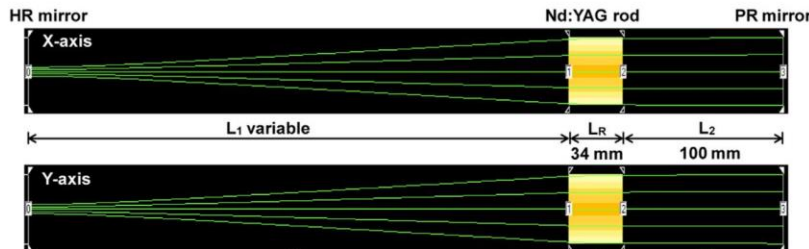


Fig. 5. Asymmetric laser resonant cavity is adopted for the efficient extraction of fundamental mode solar laser power.  $L_1$  and  $L_2$  represent the separation length of the high reflection (HR) mirror and partial reflection (PR) mirror, respectively, to the end face of the laser rod with length  $L_R=34$  mm.

Please cite this article as: D. Liang, et al., High-efficiency solar-pumped TEM<sub>00</sub>-mode Nd:YAG laser, Solar Energy Materials and Solar Cells (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.11.001>

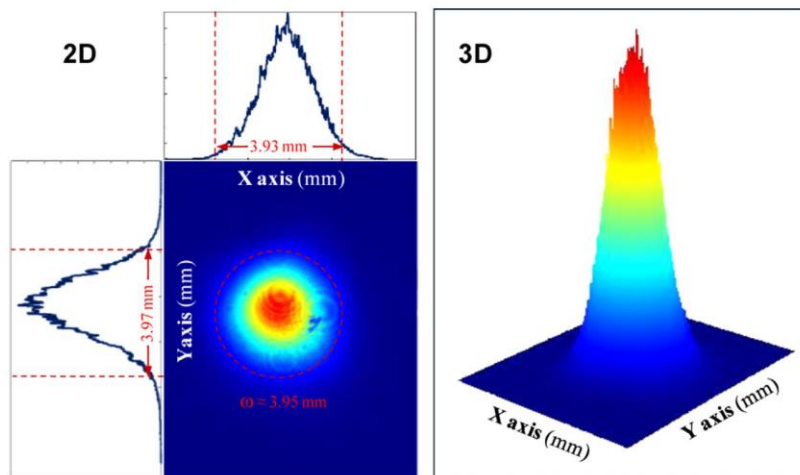


Fig. 7. Measured TEM<sub>00</sub>-mode output laser beam 2D and 3D profiles 2.5 m away from the output coupler.

The fundamental mode solar laser is designed to operate at the border of stability zone, where it has large fundamental mode size at gain media, as shown in Fig. 5. With increase of pump power, mode size would grow up automatically to a value suitable for fundamental mode operation. As shown in Fig. 6, there is a slight nonlinearity in the output power for TEM<sub>00</sub>-mode operation. This can be explained by considering the change in the eigenmode radius of the cavity at the 1064 nm HR mirror and at the laser rod, which is caused by the thermal lensing effect. Both mode overlap and diffraction loss at the HR mirror depend on the thermal lensing effect and consequently on the pump intensity; hence the nonlinearity in the output power [14]. When there is a larger diffraction loss, the extracted power from the laser rod decreases, so that the thermal lensing effect gets stronger until finally the laser resonator becomes unstable and the laser stops oscillating, as indicated in Fig. 6.

The laser beam quality factors are determined by measuring the beam diameter at  $1/e^2$  at both a near-field position (40 mm from the output coupler) and a far-field position (2.5 m away from the output coupler). A CINOGY UV-NIR beam profiler – CinCam CMOS is used to measure the beam diameters at  $1/e^2$  width. The laser beam divergence  $\theta$  is found by Eq. (1) in Table 1. Where  $\phi_1$  and  $\phi_2$  are the measured laser beam diameters at  $1/e^2$  width, 40 mm and 2.5 m away from the output mirror respectively and  $L$  is the distance between these two points.  $M^2$  factor is then calculated by Eq. (2): where  $\theta_0 = \lambda/\pi\omega_0$  is the divergence of diffraction-limited Gaussian beam for  $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$  and  $\omega_0 = 1170 \mu\text{m}$ , as calculated by LASCAD<sup>®</sup> laser beam propagation method for the 4 mm diameter, 34 mm length rod. This value has also been confirmed by measuring the laser beam diameter at  $1/e^2$  width, 40 mm from the output coupler. 2D and 3D profiles of measured far-field laser beam patterns, 2.5 m from the output coupler, are shown in Fig. 7. A close examination of the TEM<sub>00</sub>-mode profile shows that it differs slightly in laser beam diameters at  $1/e^2$  along both X and Y axes. The experimental TEM<sub>00</sub>-mode profile is therefore slightly elliptical with axes 3% and 4% larger than the mode diameter of the empty resonator Gaussian mode. The measured average near-field laser beam diameter is  $\phi_1 = 2.4 \text{ mm}$ . The measured average beam diameter at  $1/e^2$  width at the far-field is  $\phi_2 = 3.95 \text{ mm}$ . Since  $L = 2.46 \text{ m}$ ,  $M^2$  factor can be determined as 1.087 by using Eqs. (1) and (2) in Table 1. Considering the heliostat orientation error during laser emission,  $M_x^2 \approx M_y^2 \leq 1.1$  are considered as adequate values for describing the laser beam quality.

#### 4. Conclusions

The 4.5 W continuous-wave TEM<sub>00</sub>-mode solar-pumped laser was composed of the first-stage heliostat–parabolic mirror solar energy collection and concentration system, the second-stage ellipsoid-shaped fused silica concentrator and the third-stage 2V-shaped pumping cavity, within which a 4 mm diameter, 34 mm length grooved Nd:YAG rod was efficiently pumped. Optimum optical pumping system design parameters were found through ZEMAX<sup>®</sup> software. Optimized solar laser power and beam parameters were found through LASCAD<sup>®</sup> numerical analysis. By adopting the asymmetric large-mode laser resonant cavity, 4.5 W continuous-wave TEM<sub>00</sub>-mode ( $M^2 < 1.1$ ) solar laser power was measured, corresponding to 2.36% slope efficiency. It is 3.37 times higher than the previous record by the Fresnel lens and 2.91 times higher than that by the parabolic mirror.  $4.0 \text{ W/m}^2$  TEM<sub>00</sub>-mode collection efficiency also constitute an new record for high brightness solar laser emission. Considering the large reflection loss of 41% from both the heliostat and the parabolic mirror,  $4.0 \text{ W/m}^2$  can be considered as a stimulating value for many interesting applications with fundamental mode solar-powered lasers.

#### Acknowledgment

This research Project (No. PTDC/FIS/122420/2010) was funded by the Science and Technology Foundation of Portuguese Ministry of Science, Technology and Higher Education (FCT-MCTES). Financial support by the Access to Research Infrastructures Activity in the 7th Framework Program of the EU (SFERA2 Grant agreement No.312643) is gratefully acknowledged. The fellowship Grant SFRH/BD/90410/2012 of Joana Almeida funded by the Science and Technology Foundation of Portuguese Ministry of Science, Technology and Higher Education is also acknowledged.

#### References

- [1] G. Overton, Novel lasers: solar-pumped Nd:YAG lasers getting brighter, Laser Focus World, Dez 9 (2013) <http://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-49/issue-12/world-news/novel-lasers-solar-pumped-nd-yag-lasers-getting-brighter.html>.
- [2] C.G. Young, A sun pumped cw one-watt laser, Appl. Opt. 5 (1966) 993–997.
- [3] M. Weksler, J. Schwartz, Solar-pumped solid-state lasers, IEEE J. Quantum Electron. 24 (1988) 1222–1228.

- [4] H. Arashi, Y. Oka, N. Sasahara, A. Kaimai, M. Ishigame, A solar-pumped cw 18 W Nd:YAG laser, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (1984) 1051–1053.
- [5] R.M.J. Benmair, J. Kagan, Y. Kalisky, Y. Noter, M. Oron, Y. Shimony, A. Yagev, Solar-pumped Er, Tm, Ho: YAG laser, *Opt. Lett.* 15 (1990) 36–38.
- [6] M. Lando, J. Kagan, B. Linyekin, V. Dobrusin, A solar pumped Nd:YAG laser in the high collection efficiency regime, *Opt. Commun.* 222 (2003) 371–381.
- [7] J. Almeida, D. Liang, E. Guillot, Y. Abdel-Hadi, A 40 W cw Nd:YAG solar laser pumped through a heliostat: a parabolic mirror system, *Laser Phys.* 23 (2013) 065801.
- [8] T. Yabe, T. Ohkubo, S. Uchida, M. Nakatsuka, T. Funatsu, A. Mabut, A. Oyama, Y. Nakagawa, T. Oishi, K. Daito, B. Behgol, Y. Nakayama, M. Yoshida, S. Motokoshi, Y. Sato, C. Baasandash, High efficiency and economical solar energy pumped laser with Fresnel lens and chromium co-doped laser medium, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 261120–261123.
- [9] D. Liang, J. Almeida, Highly efficient solar pumped Nd:YAG laser, *Opt. Express* 19 (2011) 26399–26405.
- [10] T.H. Dinh, T. Ohkubo, T. Yabe, H. Kuboyama, 120 W continuous wave solar-pumped laser with a liquid light-guide lens and a Nd:YAG rod, *Opt. Lett.* 37 (2012) 2670–2672.
- [11] P. Xu, S. Yang, C. Zhao, Z. Guan, H. Wang, Y. Zhang, H. Zhang, T. He, High-efficiency solar-pumped laser with a grooved Nd:YAG rod, *Appl. Opt.* 53 (2014) 3941–3944.
- [12] D. Liang, J. Almeida, Solar-pumped TEM<sub>00</sub> mode Nd:YAG laser, *Opt. Express* 21 (2013) 25107–25112.
- [13] D. Liang, J. Almeida, Cláudia R. Vistas, Emmanuel Guillot, Solar-pumped TEM<sub>00</sub> mode Nd:YAG laser by heliostat–parabolic mirror system, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 134 (2015) 305–308.
- [14] Y. Kaneda, M. Oka, H. Masuda, S. Kubota, 7.6 W of continuous-wave radiation in a TEM<sub>00</sub> mode from a laser-diode end-pumped Nd:YAG laser, *Opt. Lett.* 17 (1992) 1003–1005.

**Apêndice II – Artigo submetido para publicação na revista científica Solar Energy Materials & Solar Cells**



# A path to renewable Mg reduction from MgO by a continuous-wave Cr:Nd:YAG ceramic solar laser

Mariana Oliveira,<sup>1</sup> Dawei Liang,<sup>1,\*</sup> Joana Almeida,<sup>1</sup> Cláudia R. Vistas,<sup>1</sup>

Filipe Gonçalves,<sup>1</sup> and Rodrigo Martins<sup>2</sup>

1. CEFITEC, Departamento de Física, FCT, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516, Campus de Caparica, Portugal

2. CENIMAT, Faculdade Ciências e Tecnologia, Departamento de Ciência dos Materiais, Universidade Nova de Lisboa-CEMOP-UNINOVA, 2829-516 Caparica, Portugal

[\\*dl@fct.unl.pt](mailto:*dl@fct.unl.pt)

**Abstract:** The first successful ablation of magnesium oxide through a home-made continuous-wave Cr:Nd:YAG ceramic solar laser is reported. A stationary heliostat-parabolic mirror solar energy collection and concentration system was used. A stable continuous-wave laser output power of 19.2W was attained with laser beam brightness figure of merit 7.6 times higher than that of the previous scheme, enabling therefore the direct ablation of pure magnesium by our solar-pumped laser with only 1.6 m<sup>2</sup> effective collection area. This could be an important step towards renewable magnesium production, offering multiple advantages, such as reducing agent avoidance, in relation to that of the previous Fresnel lens Cr:Nd:YAG continuous-wave solar laser system.

**Keywords:** Magnesium; Magnesium oxide; laser ablation; Cr:Nd:YAG; solar laser; continuous-wave.

## 1. Introduction

Converting the solar radiation, the most plentiful available form of energy, into a coherent monochromatic source of radiation has been in the minds of laser researchers almost since the laser invention, although not much attention has been paid to the subject [1–7]. This direct conversion allows the construction of much simpler and more reliable systems than those that rely on electrical power [7,8]. Solar lasers may prove useful in areas such as deep space communications, laser power beaming, orbital space debris removal, atmospheric/ocean sensing and material processing [8,9]. Particularly, they enable magnesium production from magnesium oxide, which can be used as an infinitely recyclable fuel [10,11].

Nowadays, research on solar lasers is focused mainly on enhancing collection efficiency and laser beam brightness, which are the main limitations of this technology [12]. Several pumping schemes have been built to attain these goals. Significant improvements have been achieved with systems that use Fresnel lens or resort to a parabolic mirror system to primarily concentrate the solar radiation. Fresnel lenses have attracted much more attentions of solar laser researchers [12–18]. The advantage of heliostat-parabolic mirror system for solar laser research is, however, comparatively neglected in recent years. We have, instead, insisted on using the heliostat-parabolic mirror system. Unlike Fresnel lens, heliostat – parabolic mirror systems allow the laser head to be mounted in a fixed position, which makes the laser more suitable for practical applications [18]. This advantage becomes much more pronounced when a Mg reduction vacuum chamber is to be installed nearby. The solar laser head pumped by a Fresnel lens usually moves together with the whole tracking structure, an optical fiber thus becomes inevitable for the

1 transportation of solar laser power from the laser head to the reduction chamber. Beside a lot of practical  
2 inconveniences, fiber optic transmission loss is inevitable, which will influence negatively the final  
3 collection efficiency of the whole laser system. It is therefore very meaningful to improve the  
4 performance of the solar laser pumped through a heliostat-parabolic mirror solar energy collection and  
5 concentration system. The ultra-high power heliostat-parabolic mirror system, such as the 1 MW solar  
6 furnace of PROMES-CNRS in France, might well become a super solar laser power station in the future  
7 [19].  
8

9  
10 In current solar laser systems, laser active medium is generally Nd:YAG or Cr:Nd:YAG, the last one  
11 being chosen to improve efficiency [13,20], although its superiority is still controversial [21]. In this way,  
12 1064nm laser wavelength is obtained. Unfortunately, at 1064nm wavelength, magnesium oxide absolute  
13 diffuse reflectance is very high (about 95.5% [22]), whereby it requires a lot of energy to induce some  
14 effect. To the best of the present knowledge based on available literature, pure magnesium oxide laser  
15 ablation at this wavelength has only been performed in pulsed mode laser operation. Continuous-wave  
16 lasers are technologically simpler than pulsed lasers and can also be used for ablation, however, the  
17 shorter the laser pulses, the higher the confinement of thermal energy deposited on the sample and the  
18 faster material reaches vaporization temperature; since heat energy diffusion through the lattice  
19 diminishes [23,24]. Therefore, using 1064nm wavelength continuous-wave lasers, more energy is  
20 required to ablate the same amount of material [23], which can be very challenging. Some alternative  
21 attempts to produce magnesium from magnesium oxide through laser ablation have therefore been  
22 experimented, mainly by Yabe and his co-workers, by using either electrically powered pulsed Nd:YAG  
23 or continuous-wave CO<sub>2</sub> lasers [10,25]. To facilitate magnesium production, magnesium oxide mixture  
24 with reducing agents was proposed [26,27], reducing the necessary energy for magnesium metal vapour  
25 production [28]. A continuous-wave Cr:Nd:YAG solar laser with a Fresnel lens as primary concentrator  
26 was used for magnesium production from magnesium oxide with silicon as reducing agent [20]. This  
27 laser system relied on an active medium with large volume, which is a generally expensive and present  
28 serious thermal problem. In fact, thermal effects had led to some instability in output power, which  
29 dropped about 10 W within 60 seconds. 53 W continuous-wave Cr:Nd:YAG solar laser with large and  
30 discrepant  $M_x^2 = 60$  and  $M_x^2 = 193$  laser beam factors was obtained, leading to 482 W/mm<sup>2</sup> concentrated  
31 solar laser flux on the sample [20]. After serving their purpose, reducing agents must be deoxidised by an  
32 environmental friendly method in order to maintain the renewable energy cycle, which increases the  
33 system complexity. Moreover, the reducing agent may contaminate the final product, making the situation  
34 even more intricate [26].  
35  
36  
37  
38

39 In this paper, a home-made heliostat-parabolic mirror solar laser system using Cr:Nd:YAG ceramic  
40 laser medium is presented for renewable laser ablation of pure MgO. Optimum pumping conditions and solar  
41 laser beam parameters were found through ZEMAX and LASCAD numerical analysis, respectively. Experiments  
42 were carried out at Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade NOVA de Lisboa solar laboratory.  
43 A stable continuous-wave output power of 19.2W with relatively good laser beam quality ( $M_x^2 = 22.7$   
44  $M_y^2 = 24.1$ ) was achieved, leading to 7.6 times improvement in laser beam brightness figure of merit -  
45 defined by the ratio between laser power and  $M^2$  factors - compared to the previous value of Cr:Nd:YAG  
46 ceramic solar laser for MgO ablation [19]. The generated laser beam was then focused on a pure  
47 magnesium oxide sample and the effects of laser-sample interaction were analysed. A hole with 8μm  
48 average diameter was produced through solar laser ablation, opening the possibility of future magnesium  
49 reduction from magnesium oxide without reducing agent.  
50  
51  
52  
53

## 54 2. The Cr:Nd:YAG ceramic solar laser system

55

56 A large plane mirror with 4 segments (1.16m × 1.27m each), mounted on a two-axis heliostat  
57 (DezhouGaokeli Hydraulic Co., Ltd., China), redirects the incoming solar radiation towards the stationary  
58 parabolic mirror with 1.5 m diameter, 0.66 m focal length and 60° rim angle, as shown in  
59 Fig.1.  
60  
61  
62  
63  
64  
65

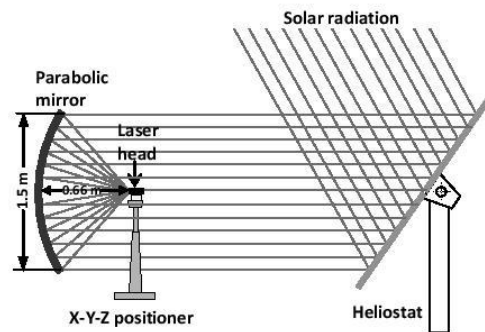


Fig.1 Scheme of the NOVA heliostat-parabolic mirror system

All the mirrors are back-surface silver coated. The plane mirror's segments were provided by Flabeg Solar GmbH & Co KG, Germany. Their glass substrate is 4mm thick, with low iron content, which allows 93.5% reflectance of the incoming radiation. Parabolic mirror's glass substrate is 10 mm thick, with high iron content, reducing the mirror's reflectivity to about 80%. About 75 % of incoming solar radiation is hence effectively focused to the focal zone.

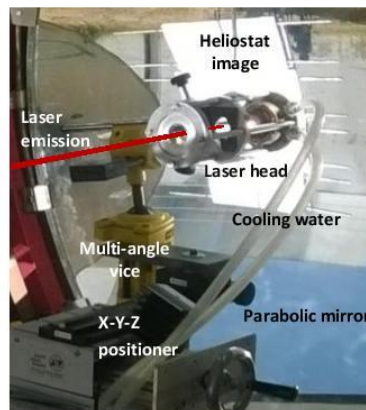


Fig.2 Experimental set up of Cr:Nd:YAG solar-pumped laser

The laser head is mechanically mounted to an X-Y-Z axis positioning system by using a multi-angle vice, as shown in Fig. 2, ensuring an accurate optical alignment in the focal zone. After discounting the shadow effects of the laser head and its mechanical supports, an effective collection area of about  $1.6\text{m}^2$  is measured.

A fused silica window, manufactured from a fused silica plate with 99.995% purity (supplied by Beijing Kinglass Quartz Co., Ltd), allows radiation to pass through and get into a conical pumping cavity, within which the Cr:Nd:YAG ceramic rod was mounted, as illustrated in Fig.3. Distilled water is used as a coolant, flowing at a rate of 6 Litres per minute. Fused silica is an ideal optical material for high flux solar pumping, since it has a low coefficient of thermal expansion and it is resistant to scratching and thermal shock. Fused silica material is also transparent over Nd:YAG absorption spectrum and, along with water, plays an important role in reducing the thermal load along the laser rod by partially filtering both UV and IR radiations, which do not contribute to lasing. The pumping cavity, whose inner wall is bonded with a protected silver-coated aluminium foil with 94% reflectivity, has 26 mm input diameter, 8mm output diameter and 22 mm height. This configuration allows the laser rod to be simultaneously end-pumped and side-pumped, i.e, part of the radiation directly hits its end face while another fraction zigzags along the conical cavity, intersecting the rod laterally several times, as illustrated in Fig. 3. The Cr:Nd:YAG ceramic rod (0.1 at%  $\text{Cr}^{3+}$  and 1.0 at%  $\text{Nd}^{3+}$ ) was supplied by Konoshima Chemical Co. Ltd.

Japan. Each rod end face has a specific coating. The high-reflection (HR) coating has 99.8% reflectivity at 1064nm but its transmittance at 808nm is greater than 95%, allowing the passage of pumping wavelengths. The anti-reflection (AR) coating has less than 0.2% reflectivity at 1064nm, enabling laser wavelength radiation to reach the output coupler, which is partially reflection (PR) coated for the laser wavelength. The laser resonator is hence formed by both the HR and PR mirrors, as indicated in Fig. 3.

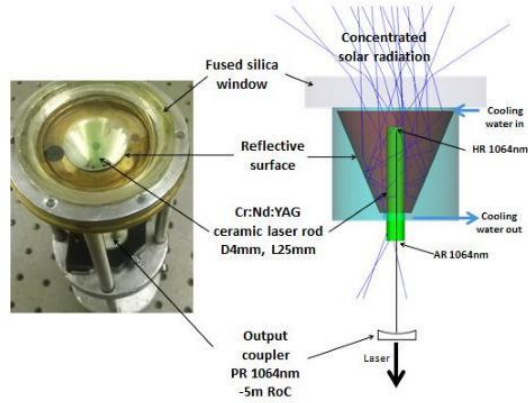


Fig.3 Cr:Nd:YAG solar laser head in end-side-pumping configuration

### 3. Numerical analysis of the Cr:Nd:YAG solar laser performance and its focusing capacity

All the design parameters were optimized through ZEMAX non-sequential ray-tracing software. The absorption spectra of 0.1 at% Cr: 1.0 at% Nd:YAG ceramics has two broad absorption bands at approximately 440 nm ( $^4A_2$  to  $^4T_1$ ) and 600 nm ( $^4A_2$  to  $^4T_2$ ) [29]. It can be seen as the superposition of the absorptions of Nd:YAG and Cr:Nd:YAG. All the above peak wavelengths and their respective absorption coefficients were added to the glass catalogue for Cr:Nd:YAG material in ZEMAX software. The standard solar spectra[30] for one-and-a-half air mass (AM1.5) is used as the reference data for consulting the spectral irradiance ( $W/m^2/nm$ ) at each wavelength. The effective pump power of the light source takes into account about 24% overlap between the absorption spectrum of the 0.1 at% Cr: 1.0 at% Nd:YAG medium [29] and the solar spectrum [30]. 0.27° solar divergence half-angle is also assumed in the analysis.

The absorbed pump flux data from the ZEMAX analysis is then processed by LASCAD program. The stimulated emission cross-section of  $2.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-1}$ , the fluorescence life time of 220  $\mu\text{s}$  [31] and a typical scattering loss  $\alpha$  of 0.002  $\text{cm}^{-1}$  for the 0.1 at% Cr: 1.0 at% Nd:YAG medium are adopted in LASCAD analysis. An averaged solar pump wavelength of 560 nm is also considered [30]. In LASCAD program, the optical resonator is comprised of two opposing parallel mirrors at right angles to the axis of the active medium, as shown in Fig. 4. One end mirror is high reflection coated (HR1064 nm, 99.98%). The output coupler is partial reflection coated (PR1064 nm). The amount of feedback is determined by the reflectivity of the PR mirror.

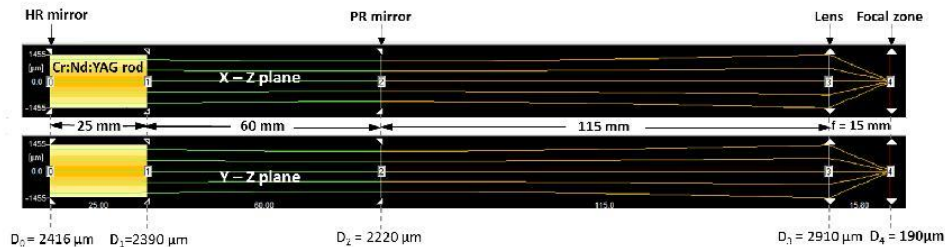


Fig. 4 LASCAD numerical analysis of the Cr:Nd:YAG solar laser focusing capacity

In LASCAD analysis, output couplers of different reflectivity (R) were tested to maximize the laser extraction efficiency. Fig. 5 compares the solar input power versus laser output power performances for three different reflectivity output mirrors. A short symmetric laser resonator with length  $L = 60$  mm is adopted for high laser power extraction. Considering maximum 1060 W pump power achievable at the focus of the NOVA parabolic mirror, maximum laser power of 19.8 W and slope efficiency of 2.9% were numerically found for  $R = 94\%$  output mirror. Higher slope efficiency of 3.3% is numerically predicted for  $R = 90\%$  output mirror but only 15.6 W laser power is achieved. Also, stronger pump power is required to achieve laser emission threshold.  $R = 98\%$  output mirror offers the lowest threshold pump power but the slope efficiency is only 1.9%. For these reasons,  $R = 94\%$  PR mirror was adopted in experimental measurements (section 4).

Output couplers of different radius of curvature (RoC) were also analyzed individually to find the lowest laser beam divergence. The  $-5$  m RoC output coupler proved to be a suitable choice for attaining high power laser beam with low divergence, and thus, high brightness. By placing the  $-5$  m RoC mirror 60 mm away from the Cr:Nd:YAG rod AR end face,  $M^2 = 23$  solar laser beam is numerically obtained, which agrees well with the experimental results in Section 4. This laser beam can be focused to 190  $\mu$ m minimum spot size, as analyzed in Fig. 4, leading to numerically calculated 706 W/mm<sup>2</sup> concentrated solar laser flux.

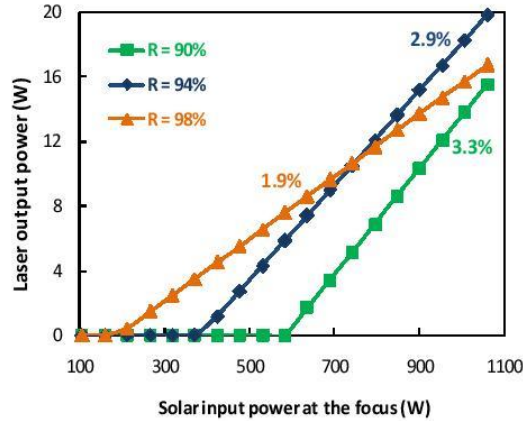


Fig. 5 Numerically calculated laser output power as function of solar input power at the focus, for RoC =  $-5$  m output mirror with three different reflectivity

#### 4. Laser oscillation experiments

The laser output performance was carried out at NOVA solar laser laboratory in Lisbon area during August of 2015, when the solar irradiance was about 890 Wm<sup>-2</sup>. For efficient extraction of high laser power, PR94%  $-5$  m RoC output coupler was adopted and placed 60 mm away from the laser rod AR face, as shown in Fig. 3 and Fig. 4. A shutter was used to regulate the incoming solar power from the heliostat. Input solar power and laser power measurements were made using Molelectron Power Max 500D and Thorlabs PM1100D power meters, respectively. The slope efficiency of 2.6% was experimentally determined, as shown in Fig. 6. Laser started to oscillate at an input power of 320 W approximately. For 1060 W maximum input solar power at the focus, 19.2 W laser power was measured. The measured output laser beam pattern, taken at 115 mm away from the output coupler, is given in Fig. 7.

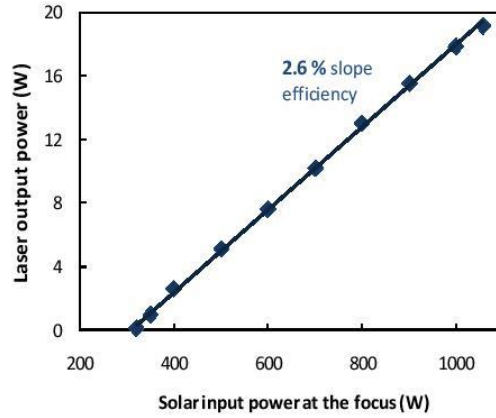


Fig. 6 Cr:Nd:YAG laser output power versus solar input power at the focus

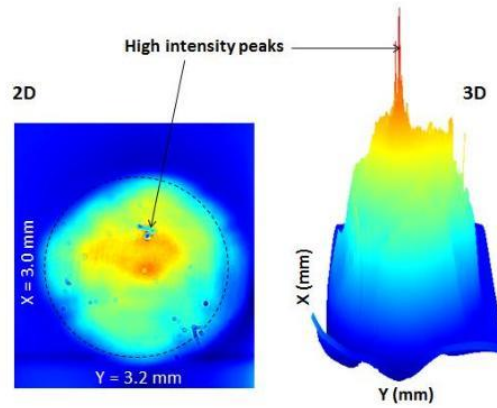


Fig.7 Solar laser output beam profile 15mm away from the output coupler

A CINOGY UV-NIR beam profiler - CinCam CMOS measured the laser beam profile during the experiments. Laser beam quality  $M^2$  factors were determined by measuring the beam diameter at  $1/e^2$  in a near-field position (immediately after the output coupler) and a far-field position (1.25 m away from the output coupler). The laser beam divergence  $\theta$  was found by using Eq. (1)

$$\tan \theta = (\phi_2 - \phi_1) / 2L \quad (1)$$

Where  $\phi_1$  and  $\phi_2$  are the measured laser beam diameters at  $1/e^2$  width at near-field and far-field positions respectively  $L$  is the distance between these two points.  $M^2$  factor was then calculated by Eq. (2)

$$M^2 = \theta / \theta_0 \quad (2)$$

where  $\theta_0 = \lambda / \pi \omega_0$  is the divergence of diffraction-limited Gaussian beam for  $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ .  $\omega_0 = 1195 \mu\text{m}$  is the beam waist radius for  $\text{RoC} = -5 \text{ m}$ , as calculated by LASCAD laser beam propagation method for the 4 mm diameter, 25 mm length Cr:Nd:YAG ceramic rod, and confirmed by the measured near-field  $1/e^2$  laser beam width,  $\phi_1$ .

The experimental results of the Cr:Nd:YAG solar-powered laser performance are summarized in Table 1 and are compared to that of Yabe et al. for MgO laser ablation. Collection efficiency of

12.0 W/m<sup>2</sup> was experimentally achieved for the Cr:Nd:YAG solar laser. This value is still slightly lower than the 13.3 W/m<sup>2</sup> achieved by Yabe et al. [20]. Nevertheless, the solar laser M<sup>2</sup> factors are much lower and nearly symmetric, resulting in superior laser beam quality and laser beam brightness. 0.035W figure of merit B is experimentally obtained, being 7.6 times more than that of the previous Cr:Nd:YAG ceramic solar laser for MgO ablation [20] using a much larger volume laser rod. By pumping a small diameter laser rod, high-order resonator modes can be suppressed and beam quality improves. Moreover, minimizing laser medium volume increases thermal stress resistance and reduces cost.

**Table 1 -Comparison of Cr:Nd:YAG solar laser performances for MgO ablation**

	Previous Cr:Nd:YAG solar laser[20]	Present Cr:Nd:YAG solar laser	Improvement (%)
Cr:Nd:YAG Rod dimensions	3mm ×9 mm× L100 mm	Φ4mm × L25 mm	~88% volume reduction
Collection area	4 m <sup>2</sup>	1.6 m <sup>2</sup>	60% area reduction
Laser Power	53 W	19.2 W	
<b>Collection efficiency</b>	<b>13.3 W/m<sup>2</sup></b>	<b>12 W/m<sup>2</sup></b>	<b>90%</b> (no improvement)
M <sub>x</sub> <sup>2</sup> , M <sub>y</sub> <sup>2</sup> factors	60, 193	<b>22.7, 24.1</b>	
<b>Figure of merit B</b>	<b>0.0046 W</b>	<b>0.035 W</b>	<b>760%</b> improvement
Focal spot size	0.22 mm × 0.5 mm	Φ 0.19 mm	
<b>Solar laser flux</b>	<b>482 W/mm<sup>2</sup></b>	<b>677 W/mm<sup>2</sup></b>	<b>140%</b> improvement

## 5. Renewable Magnesium Oxide laser ablation

Magnesium oxide pellets were produced from magnesium oxide powder provided by Sigma-Aldrich company (reference number: 63107). This powder was dried in a stove at 100°C for 15hours. Then, it was subjected to uniaxial pressing at a load of 20MPa.

Laser beam was then focused by a 39mm diameter, 15mm focal length aspheric lens on magnesium oxide sample. To minimize the interaction between laser light and the plume formed during laser ablation, with consequent reduction of laser intensity reaching the sample, the surface of the pellet was inclined approximately 45 degrees in relation to laser beam propagation direction, as illustrated in Fig.8. The sample was exposed to a calculated laser intensity of about 677 W/mm<sup>2</sup> during 120 seconds. Despite magnesium oxide poor absorption at 1064nm laser wavelength, the surface roughness of compressed powder pellets allows multiple reflections enhancing the effective absorbed radiation[32].

The effect of laser-sample interaction is shown in Fig.. Considering sample's surface inclination relatively to laser beam propagation direction, laser directly affected area has an elliptical shape. The corresponding ellipse has major and minor axes of about 258 and 192 micrometres, respectively, according with ImageJ calculations. This is coherent with the previous LASCAD numerical calculation of the minimum spot size at the focus of aspheric lens in Fig. 4. In the laser affected area, a non-centred hole with an average diameter of 8 μm (according with ImageJ calculations) has been formed due to material ablation. This is consistent with the measured solar laser beam output profile, as shown in Fig. 7, where high intensity non-centred laser peaks are present. Notorious material accumulation around the hole is also observable. These results are probably the consequence of the following process: material absorbs laser light, heating and melting; some of the molten material vaporizes; the sudden expansion originated

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

by vapour formation pushes the surrounding molten material radially out [33,34]. During this process, some melted material is ejected, thus solidified droplets are also visible in Fig. 8b [23,33].

The obtained results indicate renewable magnesium production from magnesium oxide without reducing agent may be possible with 1064nm wavelength continuous-wave laser; however, higher laser intensity should be used in order to achieve more significant results. During the magnesium metal production, magnesium oxide ablation usually occurs in a vacuum chamber, which can reduce the threshold laser fluence and increase the material removal efficiency as indicated by authors using long duration Nd:YAG laser pulses [35].

Magnesium oxide is a refractory material with high corrosion resistance useful in areas such chemical and nuclear industry [36]. Thus, laser ablation can also be applied with the purpose of magnesium oxide machining, which is a crucial stage in ceramics manufacture, representing generally more than 50 percent of ceramics product cost [37].

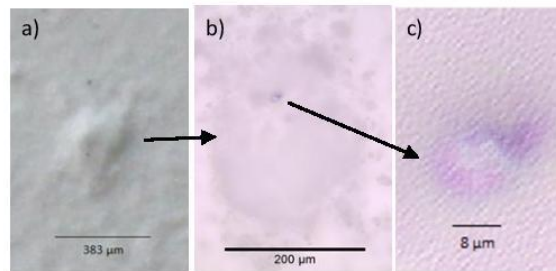


Fig.8 The effect of laser ablation on magnesium oxide sample: (a) photograph, (b) and (c)image on optical microscope (Olympus® BX51).

## 5. Conclusions

Magnesium oxide ablation was observed for the first time with the heliostat-parabolic mirror Cr:Nd:YAG ceramic continuous-wave solar laser system after focusing the laser beam with an intensity of about  $677\text{W}/\text{mm}^2$  on a sample during 120 seconds. A 1.5m diameter parabolic mirror; a conical pumping cavity; a 4mm diameter, 25mm length Cr:Nd:YAG ceramic laser rod and an output coupler of 94% reflectivity and -5m RoC were used to produce 19.2W continuous-wave stable solar laser power. This scheme also offered 7.6 times higher brightness figure of merit, compared to the previous Fresnel lens Cr:Nd:YAG laser system for magnesium production, thus resulting in pure magnesium oxide ablation. These results show promise for future magnesium production from magnesium oxide without reducing agent, albeit higher solar laser intensity is desirable to increase the productivity further.

## Acknowledgement

This work was funded by Science and Technology Foundation of Portuguese Ministry of Science, Technology and Higher Education (FCT-MCTES) through research project PTDC/FIS/122420/2010. The fellowship grant SFRH/BD/90410/2012 of J. Almeida is also acknowledged.

## References

- [1] K. Lu, Materials in energy conversion, harvesting, and storage, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2014.
- [2] Sun-powered lasers, J. Frankl. Inst. 274 (1962) 531–532. doi:10.1016/0016-0032(62)90065-0.
- [3] Z.J. Kiss, H.R. Lewis, R.C. Duncan, SUN PUMPED CONTINUOUS OPTICAL MASER, Appl. Phys. Lett. 2 (1963) 93. doi:10.1063/1.1753794.

- 1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65
- [4] G.R. Simpson, Continuous Sun-Pumped Room Temperature Glass Laser Operation, *Appl. Opt.* 3 (1964) 783. doi:10.1364/AO.3.000783.
  - [5] C. Young, A sun-pumped cw one-watt laser, *Appl. Opt.* 5 (1966) 993–997.
  - [6] H. Arashi, Y. Oka, N. Sasahara, A. Kaimai, M. Ishigame, A Solar-Pumped cw 18 W Nd:YAG Laser, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (1984) 1051–1053. doi:10.1143/JJAP.23.1051.
  - [7] M. Lando, J. Kagan, B. Linyekin, V. Dobrusin, A solar-pumped Nd: YAG laser in the high collection efficiency regime, *Opt. Commun.* 222 (2003) 371–381.
  - [8] D. Liang, J. Almeida, D. Garcia, Design of a high-power, high-brightness Nd:YAG solar laser, *Appl. Opt.* 53 (2014) 1856. doi:10.1364/AO.53.001856.
  - [9] D. Liang, J. Almeida, C.R. Vistas, Scalable pumping approach for extracting the maximum TEM<sub>00</sub> solar laser power, *Appl. Opt.* 53 (2014) 7129. doi:10.1364/AO.53.007129.
  - [10] T. Yabe, S. Uchida, K. Ikuta, K. Yoshida, C. Baasandash, M. Mohamed, et al., Demonstrated fossil-fuel-free energy cycle using magnesium and laser, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 261107.
  - [11] T. Yabe, Y. Suzuki, Y. Satoh, Renewable Energy Cycle with Magnesium and Solar-Energy-Pumped Lasers, (2014).
  - [12] J. Almeida, D. Liang, E. Guillot, Y. Abdel-Hadi, A 40 W cwNd:YAG solar laser pumped through a heliostat: a parabolic mirror system, *Laser Phys.* 23 (2013) 065801. doi:10.1088/1054-660X/23/6/065801.
  - [13] T. Yabe, T. Ohkubo, S. Uchida, K. Yoshida, M. Nakatsuka, T. Funatsu, et al., High-efficiency and economical solar-energy-pumped laser with Fresnel lens and chromium codoped laser medium, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 261120.
  - [14] D. Liang, J. Almeida, Highly efficient solar-pumped Nd:YAG laser, *Opt. Express.* 19 (2011) 26399. doi:10.1364/OE.19.026399.
  - [15] T.H. Dinh, T. Ohkubo, T. Yabe, H. Kuboyama, 120 watt continuous wave solar-pumped laser with a liquid light-guide lens and an Nd:YAG rod, *Opt. Lett.* 37 (2012) 2670. doi:10.1364/OL.37.002670.
  - [16] J. Almeida, D. Liang, E. Guillot, Improvement in solar-pumped Nd:YAG laser beam brightness, *Opt. Laser Technol.* 44 (2012) 2115–2119. doi:10.1016/j.optlastec.2012.03.017.
  - [17] D. Liang, J. Almeida, C.R. Vistas, E. Guillot, Solar-pumped TEM<sub>00</sub> mode Nd:YAG laser by a heliostat—Parabolic mirror system, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 134 (2015) 305–308. doi:10.1016/j.solmat.2014.12.015.
  - [18] J. Almeida, D. Liang, C.R. Vistas, E. Guillot, Highly efficient end-side-pumped Nd:YAG solar laser by a heliostat–parabolic mirror system, *Appl. Opt.* 54 (2015) 1970. doi:10.1364/AO.54.001970.
  - [19] D. Liang, J. Almeida, E. Guillot, Side-pumped continuous-wave Cr:Nd:YAG ceramic solar laser, *Appl. Phys. B.* 111 (2013) 305–311. doi:10.1007/s00340-013-5334-4.
  - [20] Y. Takashi, Demonstration of solar-pumped laser-induced magnesium production form magnesium oxide, *Magnes. Technol.* 2012.(2012) 55.
  - [21] D. Liang, J. Almeida, D. Garcia, Comparative study of Cr:Nd:YAG and Nd:YAG solar laser performances, in: *Proc. SPIE*, 2013: pp. 87859Y–1–87859Y–7. doi:10.1117/12.2027673.
  - [22] C.L. Sanders, E.E.K. Middleton, The Absolute Spectral Diffuse Reflectance of Magnesium Oxide in the Near Infrared, *J. Opt. Soc. Am.* 43 (1953) 58\_1. doi:10.1364/JOSA.43.0058\_1.
  - [23] S. Hashmi, G.F. Batalha, C.J. Van Tyne, B.S. Yilbas, eds., *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier, Amsterdam, 2014.
  - [24] R.F. Haglund, Laser Physics for Materials Scientists: A Primer, in: M. Castillejo, P.M. Ossi, L. Zhigilei (Eds.), *Lasers Mater. Sci.*, Springer International Publishing, Cham, 2014: pp. 1–28. [http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-02898-9\\_1](http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-02898-9_1) (accessed June 3, 2015).

- 1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63
- [25] T. Yabe, M. Mohamed, S. Uchida, C. Baasandash, Y. Sato, M. Tsuji, et al., Noncatalytic dissociation of MgO by laser pulses towards sustainable energy cycle, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 123106.
  - [26] S.H. Liao, T. Yabe, M.S. Mohamed, C. Baasandash, Y. Sato, C. Fukushima, et al., Laser-induced Mg production from magnesium oxide using Si-based agents and Si-based agents recycling, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 013103. doi:10.1063/1.3520376.
  - [27] M.S. Mohamed, T. Yabe, C. Baasandash, Y. Sato, Y. Mori, L. Shi-Hua, et al., Laser-induced magnesium production from magnesium oxide using reducing agents, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 113110. doi:10.1063/1.2975969.
  - [28] J.R.W. Warn, A.P.H. Peters, *Concise chemical thermodynamics*, Chapman & Hall, London; New York, 1996.
  - [29] H. Yagi, T. Yanagitani, H. Yoshida, M. Nakatsuka, K. Ueda, Highly Efficient Flashlamp-Pumped Cr<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup>Codoped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Ceramic Laser, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 133–135. doi:10.1143/JJAP.45.133.
  - [30] ASTM Standard G173, Standard tables for reference solar spectral irradiances: direct normal and hemispherical on 37° tilted surface, (2012).
  - [31] S. Zhao, A. Rapaport, J. Dong, B. Chen, P. Deng, M. Bass, Temperature dependence of the 1.064- $\mu$ m stimulated emission cross-section of Cr:Nd:YAG crystal, *Opt. Laser Technol.* 38 (2006) 645–648. doi:10.1016/j.optlastec.2004.12.012.
  - [32] Symposium E on Laser Surface Processing and Characterization, I.W. Boyd, Laser surface processing and characterization proceedings of Symposium E on Laser Surface Processing and Characterization of the 1991 E-MRS Spring Conference, Strasbourg, France, May 28-31, 1991, North-Holland, Amsterdam; New York, 1992.
  - [33] K. Walther, M. Brajdic, W. Wawers, Drilling, in: R. Poprawe (Ed.), *Tailored Light 2*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011; pp. 365–393. [http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-01237-2\\_16](http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-01237-2_16) (accessed October 22, 2015).
  - [34] N.B. Dahotre, S.P. Harimkar, *Laser fabrication and machining of materials*, Springer, New York, NY, 2008.
  - [35] W.S..Rodden, S..Kudesia, D.. Hand, J.D.. Jones, A comprehensive study of the long pulse Nd:YAG laser drilling of multi-layer carbon fibre composites, *Opt. Commun.* 210 (2002) 319–328. doi:10.1016/S0030-4018(02)01807-2.
  - [36] A.N. Samant, N.B. Dahotre, Laser machining of structural ceramics—A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 969–993. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.010.
  - [37] S.J. Schneider, R.W. Rice, United States. National Bureau of Standards, American Ceramic Society, United States. Office of Naval Research, *The Science of Ceramic Machining and Surface Finishing: Proceedings of a Symposium Sponsored by the American Ceramic Society, the Office of Naval Research, and the National Bureau of Standards, November 2-4, 1970, held at NBS, Gaithersburg, Maryland, U.S. Department of Commerce, 1972.*