

EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE LUMINESCÊNCIA DO $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$

M. Duarte¹, M. M. F. Vieira, E. Martins², N. D. Vieira Jr. e S. L. Baldochi

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Caixa Postal 11049 - CEP 05422-970 - São Paulo - Brasil

O $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ é um novo material com características que o qualificam potencialmente como um meio laser ativo. A eficiência quântica de luminescência é um parâmetro importante na caracterização desse material, tendo sido utilizada na sua determinação, uma técnica baseada no efeito fotoacústico. No modelo utilizado, a partir das intensidades dos espectros de absorção e fotoacústico, determina-se a eficiência quântica de luminescência. Esses estudos possibilitam também a compreensão dos mecanismos de desexcitação do cristal.

OBJETIVOS

O presente trabalho visa a determinação da eficiência quântica de luminescência do cristal $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, um novo material com potencial para ser empregado como meio laser ativo, utilizando-se a espectroscopia fotoacústica. Pretende-se ainda, com o auxílio desta técnica, compreender os mecanismos de desexcitação/relaxação envolvidos nas transições observadas nesse cristal.

INTRODUÇÃO

O recente interesse no cristal vibrônico $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ como um potencial meio laser ativo se justifica pela sua provável ação laser sintonizável em 1500 nm à temperatura ambiente [1], o que o torna tecnologicamente importante. O grupo de ótica do IPEN tem desenvolvido trabalhos com este cristal, do crescimento à caracterização das propriedades óticas e térmicas [1-5]. A eficiência quântica de luminescência (EQL), definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos numa determinada excitação, tem importância tecnológica, na determinação da eficiência ótica de bombeio em lasers, e em física básica, no entendimento de processos físicos, como desexcitação/relaxação, ainda pouco conhecidos neste material. O parâmetro EQL é de difícil determinação, sendo que os modelos empregados para tanto, na sua grande maioria, introduzem uma incerteza elevada no parâmetro. Dentre estes modelos destacam-se os baseados em técnicas calorimétricas, por serem práticos e abrangentes, sendo os modelos baseados no efeito fotoacústico de um modo geral mais sensíveis [6-8].

O CRISTAL

O BaLiF_3 é uma perovskita cúbica iônica que

quando dopada com Ni ou Pb apresenta bandas de emissão alargadas pela interação com a rede, caracterizando-se como um meio laser vibrônico. A amostra estudada foi crescida pelo método Czochralski [10], tendo sido cortada e polida em nossos laboratórios, apresentando dimensões de $1 \times 1 \times 0,05 \text{ cm}^3$.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A EQL pode ser definida como :

$$\eta(\lambda) = \frac{N_e}{N_0} \quad (1)$$

onde N_e é o número de fótons emitidos e N_0 é o número de fótons absorvidos em uma determinada excitação.

A eficiência de conversão da energia luminosa absorvida (E_0) em energia térmica (E_t) é definida como :

$$F(\lambda) = \frac{E_t}{E_0} = \frac{h(N_0\nu_0 - N_e\nu_e)}{hN_0\nu_0} \quad (2)$$

então a EQL pode ser escrita como :

$$\eta(\lambda) = \frac{\lambda_e}{\lambda_0} (1 - F(\lambda)) \quad (3)$$

isto é, a EQL pode ser calculada a partir de $F(\lambda)$.

A intensidade do sinal FA gerado por uma amostra pode ser expressa como [9] :

$$i_{FA}(\lambda) = A i_0(\lambda) (1 - e^{-\beta(\lambda)\ell}) F(\lambda) \quad (4)$$

onde $i_0(\lambda)$ é a intensidade de luz incidente, $\beta(\lambda)$ é o coeficiente de absorção ótica da amostra, A é uma constante complexa, dependente do sistema ótico e das propriedades térmicas da amostra e ℓ é a espessura da amostra. Para amostras óticamente transparentes ($\beta(\lambda)\ell < 1$), a expressão $(1 - e^{-\beta(\lambda)\ell})$ pode ser aproximada para $\beta(\lambda)\ell$, e se a intensidade do sinal FA for normalizada para a intensidade de luz incidente, a expressão (4) pode ser escrita como :

$$I_{FA}(\lambda) = A'\beta(\lambda)F(\lambda) \quad (5)$$

onde $A' = A\ell$.

A intensidade do sinal FA em função da EQL, η , pode ser expressa a partir das expressões (3) e (5) como:

$$I_{FA}(\lambda) = A'\beta(\lambda) \left\{ 1 - \eta \frac{\lambda_0}{\lambda_e} \right\} \quad (6)$$

Para obter-se a EQL absoluta, a partir do sinal FA da amostra, é preciso então determinar a constante A' que, como mencionado, é uma constante complexa dependente da geometria do sistema e das propriedades térmicas da amostra. Uma solução conveniente para este problema é utilizar-se da razão das intensidades dos sinais FA. Se a intensidade do sinal FA é medida em dois comprimentos de onda de absorção λ_{i1} e λ_{i2} , a razão das intensidades dos dois sinais é dada por [6]:

$$\frac{S_{i1}}{S_{i2}} = \frac{\left\{ A' \left(1 - \eta \frac{\lambda_{0i1}}{\lambda_e} \right) \right\}}{\left\{ A' \left(1 - \eta \frac{\lambda_{0i2}}{\lambda_e} \right) \right\}} \quad (7)$$

A EQL, η , então é dada por:

$$\eta = \frac{(S_{i1} - S_{i2})\lambda_e}{(S_{i1}\lambda_{i2} - S_{i2}\lambda_{i1})} \quad (8)$$

A dificuldade experimental nessa determinação é que um cálculo preciso da EQL requer uma determinação acurada das intensidades dos sinais FA e que a diferença entre os dois comprimentos de onda seja a maior possível [6].

EXPERIMENTAL

O espectro de absorção do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ foi obtido num espectrofotômetro Cary 2315, e o comprimento de onda médio da banda de emissão em estudo foi obtido em [3]. O diagrama de níveis de energia do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, com as absorções e emissões de interesse para este estudo, pode ser visto na figura 1 [3].

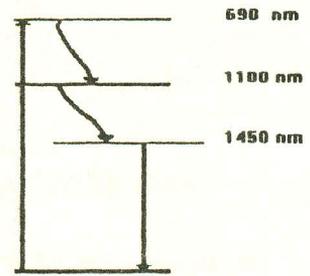


Figura 1. Diagrama simplificado dos níveis de energia do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

As medidas FA foram feitas utilizando-se um laser de Kriptônio com linhas em 647,1 nm e 676,4 nm. O feixe modulado por um chopper incidia na célula FA contendo a amostra, e o sinal FA era processado por um amplificador lock-in Stanford. Um esquema da célula FA pode ser visto na figura 2. A frequência de modulação do feixe foi escolhida de modo a possibilitar a melhor relação sinal-ruído possível e era de 41 Hz. O transdutor utilizado era um microfone de eletreto comercial, de baixo custo, Radio Shack, com resposta linear em frequência de 30 Hz a 15 KHz e sensibilidade de -65 ± 4 dB (0 dB Ref 1 V/ μ bar em 1 KHz).

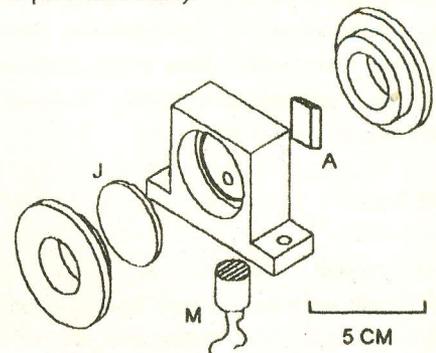


Figura 2. Esquema da célula FA. A-amostra, J-janela, M-microfone.

Para o tratamento estatístico dos resultados realizou-se uma série de medidas do sinal FA para cada linha sendo então calculada a média destes valores que podem ser vistos na tabela 1, juntamente com os valores para a absorção do cristal nas linhas de excitação correspondentes.

Tabela 1. Valores para os sinais FA e de absorção do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

Linha Kr (P=2 W) (nm)	Coef. de absorção (cm^{-1})	Sinal FA (mV)
647,1	0,338	0,032 \pm 0,005
676,4	0,331	0,030 \pm 0,005

Um fato a ser observado é quanto à magnitude do sinal medido. Com base nos dados previamente determinados, como resposta da célula FA utilizada, comprimento de difusão térmica do BaLiF , μ , ($\mu = (2\alpha/\omega)^{1/2}$) [5], supondo-se ainda que

a desexcitação em $1,5 \mu\text{m}$ seja totalmente radiativa (o menor sinal FA) e conhecendo-se a potência do laser, é possível fazer-se uma estimativa do sinal FA esperado (ver expressão (4)):

$$A' = 100 \text{ mV/W}$$

$$l = 0,5 \text{ cm}$$

$$i_0 = 2 \text{ W} \Rightarrow \text{Sinal FA} = 1,2 \text{ mV}$$

$$\beta = 0,33 \text{ cm}^{-1}$$

$$F = 0,5$$

O resultado anterior, mesmo sendo uma estimativa, discorda bastante do resultado experimental mostrado na tabela 1. Considerando-se os dados experimentais e a expressão (8) obtêve-se a EQL:

$$\eta = 2,0 \pm 0,3$$

De acordo com este resultado, haveria dois fótons emitidos para cada fóton absorvido, o que está em desacordo com o diagrama de níveis de energia mostrado na figura 1. Para uma avaliação do experimento, foi medido o sinal FA excitando-se a amostra com um laser de Nd:YAG, com linha em 1064 nm, sendo o resultado obtido mostrado na tabela 2.

Tabela 2. Valores para os sinais FA e de absorção do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

Linha Nd:YAG (P=0,8 W) (nm)	Coef. de absorção (cm^{-1})	Sinal FA (mV)
1064	0,129	0,135 \pm 0,010

Seguindo o mesmo procedimento anterior, e considerando-se $F=0,29$ (menor sinal FA), a estimativa do sinal FA esperado é:

$$\text{Sinal FA} = 0,12 \text{ mV}$$

Esse valor é da ordem do resultado experimental, ratificando a experiência.

Os resultados obtidos indicam que deve haver algum outro canal radiativo para a desexcitação do nível excitado pela linha de 647 nm, e que não foi previamente considerado. A primeira tentativa foi supor que haveria um outro canal luminescente a partir do nível excitado, como mostrado na figura 3. Este outro canal (2), teria aproximadamente o mesmo comprimento de onda médio que o canal (1), não sendo possível então observá-lo no espectro de emissão.

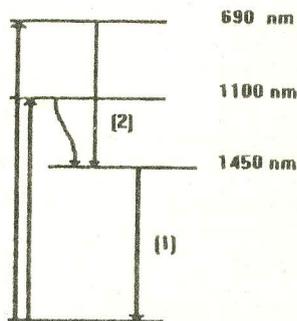


Figura 3. Diagrama de níveis de energia possível do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

Para verificar o diagrama proposto, foram realizadas medidas do tempo de decaimento da fluorescência, excitando-se nas duas bandas de absorção e monitorando-se a emissão em 1450 nm. A emissão da amostra era coletada em 90° e monocromatizada por um monocromador de 0,25 m, com blaze em 1100 nm, sendo o sinal detectado por um detector de germânio e processado por um amplificador Box Car. Os resultados obtidos podem ser vistos na tabela 3.

Tabela 3. Tempos de decaimento para o $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

Banda excitada (λ médio) (nm)	Tempo de decaimento τ (ms)
690	3,0 \pm 0,2
1100	3,0 \pm 0,2

Os resultados obtidos até agora apontam três alternativas para o entendimento dos mecanismos de desexcitação/relaxação no $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$:

-A emissão número 2 (ver figura 3) seria muito rápida ($\tau < 0,2 \text{ ms}$), o que é pouco provável, pois supõe-se que são interações de quadrupolo magnético (pequena probabilidade de transição);

-Só há uma emissão e os resultados de espectroscopia fotoacústica estão errados, o que é pouco provável, pois não há nada que indique isto;

-Há um outro processo de desexcitação radiativa, não considerado, como emissão de dois fótons na mesma banda de emissão (não em cascata) devido à absorção de um fóton na banda centrada em 690 nm.

O trabalho se encontra em andamento, e medidas de emissão quantitativa (calibrada) para as duas bandas de absorção e espectroscopia fotoacústica (resolvendo-se a banda) são os próximos passos na tentativa de compreender o fenômeno.

ABSTRACT

$\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ crystals are potentially a new laser active medium. The luminescence quantum efficiency is a very important parameter for spectroscopic properties evaluation, and its value was determined for these crystals based on the intensities of the absorption and photoacoustic spectra. The obtained results showed some possibilities for the relaxation

mechanisms that will be verified.

REFERÊNCIAS

- [1] - Palestra de N. D. Vieira Jr., V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, IPEN, São Paulo, 1992.
- [2] - Painel de L. Prado, (idem).
- [3] - Painel de E. Martins, (idem).
- [4] - Painel de S. L. Baldochi, (idem).
- [5] - Comunicação oral de M. Duarte, (idem).
- [6] - A. Rosencwaig e E. A. Hildum, Phys. Rev. B, **23**(7), 3301 - 3307, 1981.
- [7] - Y. Ohba et al, J. Luminesc., **28**, 111 - 118, 1983.
- [8] - J. Hamilton et al, J. Luminesc., **33**, 1 - 13, 1985.
- [9] - A. Rosencwaig e A. Gersho, J. Appl. Phys. **47** (64), 64 (1976).
- [10] - S. L. Baldochi and J. Y. Gesland, Mat. Res. Bull., **27**, 891, (1992).

¹Bolsista CNPq

²Bolsista CAPES