



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**ESTUDO COMPARATIVO DAS EMISSÕES DO Nd (3+)
NAS CONFIGURAÇÕES 4f² E 4f³ INDUZIDAS
PELA EXCITAÇÃO MULTIFOTÔNICA
EM CRISTAIS DE YLF, GLF, LLF**

ANDRÉ FELIPE HENRIQUES LIBRANTZ

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Dr. Laércio Gomes**

**São Paulo
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO COMPARATIVO DAS EMISSÕES DO Nd(3+) NAS
CONFIGURAÇÕES $4f^2 5d$ E $4f^3$ INDUZIDAS PELA EXCITAÇÃO
MULTIFOTÔNICA EM CRISTAIS DE YLF, GLF, LLF**

ANDRÉ FELIPE HENRIQUES LIBRANTZ



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador : Dr. Laércio Gomes

SÃO PAULO

2000

*Dedico esse trabalho aos meus pais e
a toda minha família.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Laércio Gomes pela orientação, incentivo e amizade durante todos esses anos.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, superintendente do IPEN, por me receber nesta instituição e permitir a realização do projeto e ao IPEN pela infra-estrutura.

Ao Dr. Nilson Dias Vieira Júnior, pelo apoio e colaboração.

À Dra. Lilia Courrol pelo grande incentivo desde a Iniciação Científica.

À MsC. Izilda Ranieri pelo crescimento das amostras e à Dra. Ana Helena pela análise das mesmas.

Às Dras. Sonia Baldochi, Martha Vieira, Lúcia Prado, e Denise Zezell pelas participações e interesses constantes.

Ao Luiz Vicente, Gregorio e Fábio pelo grande apoio, incentivo e amizade.

À Edna e Elsa pela amizade e atenção.

À todos do IPEN, principalmente ao pessoal da sala de bolsistas, por proporcionar um ambiente de trabalho agradável e receptivo.

Aos grandes amigos do Instituto de Física e de fora dele: Wilton, Walter Mazzei, Renata, Régis, Rambo, Michel, Juliana, João, Henady, Hektor, Arnaldo, Ana Luísa e todos os outros que, mesmo aqui não citados têm igual importância.

Ao Valdir e a todo o pessoal do xerox da física.

Aos meus queridos familiares por estarem sempre ao meu lado e torcendo pelo meu sucesso.

Desejo expressar especialmente minha gratidão aos meus queridos pais, Hélio e Ayda, à minha avó Edwiges e meus irmãos, Roni, Gabriela, Alexandre, Daniel e Marcos.

ESTUDO COMPARATIVO DAS EMISSÕES DO Nd(3+) NAS CONFIGURAÇÕES $4f^25d$ E $4f^3$ INDUZIDAS PELA EXCITAÇÃO MULTIFOTÔNICA EM CRISTAIS DE YLF, GLF E LLF

André Felipe Henriques Librantz

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o mecanismo de excitação multifotônica do íon de Neodímio (3+) nos cristais de YLF, GLF e LLF. Estes cristais apresentaram bandas de fluorescência ultravioleta proveniente da configuração $4f^25d$. Foi observada também fluorescência ultravioleta proveniente de transições internas da configuração $4f^3$. A maioria dos lasers de terras raras do estado sólido são baseados nas transições eletrônicas internas da configuração $4f^3$ que resultam em emissões laser na região espectral do visível e do infravermelho. Por outro lado as transições eletrônicas envolvendo as configurações $4f^3$ e $4f^25d$ têm sido pouco investigadas. Através da excitação multifotônica pode-se estudar a própria estrutura da banda $4f^25d$ que sofre forte interação com os íons da vizinhança e dos modos de vibração locais da rede. O processo de excitação multifotônica é resultante da absorção de três fótons de 532nm por níveis intermediários da configuração $4f^3$. A sequência de excitação seguiu o seguinte esquema: ${}^4I_{9/2} + 532\text{nm} \rightarrow {}^4G_{7/2} + 532\text{nm} \rightarrow {}^2F_{5/2} + 532\text{nm} \rightarrow 4f^25d$ ($\sim 55000\text{cm}^{-1}$). O bombeamento é feito por um laser pulsado de Nd:YAG Q-switched da Quantel (Brilhante B), com frequência dobrada que fornece uma energia máxima de 350mJ com pulsos de 4ns e 10Hz. A fim de se obter a maior eficiência na excitação multifotônica foram medidos os espectros de absorção dos cristais. Verificou-se que o comprimento de onda ideal de bombeamento é aproximadamente igual a 526nm que corresponde ao pico de absorção do Nd no YLF. Verificou-se também que o tempo das transições envolvendo a configuração $4f^25d$ é da ordem de 40 ns, enquanto que as transições eletrônicas internas da configuração $4f^3$ são da ordem de dezenas de μs . A comparação entre as matrizes mostra que o espectro de emissão ultravioleta do Nd (3+) sofre um maior alargamento espectral no cristal de LLF comparativamente ao YLF.

COMPARATIVE STUDY OF Nd(3+) EMISSIONS FROM $4f^25d$ AND $4f^3$ CONFIGURATIONS INDUCED BY MULTIPHOTONIC PROCESS IN YLF, GLF AND LLF CRYSTALS

André Felipe Henriques Librantz

ABSTRACT

Nd³⁺ ultraviolet fluorescence induced by multiphotonic laser excitations was studied in Nd-doped YLiF₄ (YLF) and LuLiF₄ (LLF) crystals by using the time resolved spectroscopy technique. The UV luminescences are due to transitions between the $4f^25d$ and the $4f^3$ electronic configurations of Nd³⁺ ions. The $4f^25d$ configuration can be reached by direct pumping the UV transition or by multiphotonic excitation, both processes give raise to the UV emission band with a structure due to the strong phonon coupling, expected for a 5d orbital involvement in the transition. The multiphotonic excitation process is due to three photons (532 nm) sequential absorptions of 532nm-photons by metastable levels of the $4f^3$ configuration splitted by crystalline local field. The sequential excitation of Nd by the pumping laser is attributed to the $^4I_{9/2} + 532\text{nm} \rightarrow ^4G_{7/2}$ ground state absorption followed by the $^4G_{7/2} + 532\text{nm} \rightarrow ^2F_{5/2}$ and $^2F_{5/2} + 532\text{nm} \rightarrow 4f^25d$ excited state absorptions. The UV emissions due to $4f^25d$ configuration are parity allowed, having lifetime of 35ns in contrast to UV emissions from $4f^3$ configuration which are induced by two absorption steps and are parity forbidden showing longer lifetime of 8 μ s and narrow lines. The polarization effects of the UV emissions were studied and their behavior are dependent on the excited state configuration involving or not the 5d orbital. The allowed UV emissions positions were affected by the host variation more than the ones originating from the $4f^3$ configuration as expected. The electronic energy of the $4f^25d$ configuration shifts to lower energy when increasing the crystal field.

Sumário

Capítulo I

Introdução

I.1 INTRODUÇÃO.....	1
I.2. OBJETIVOS.....	3

Capítulo II

Descrição dos sistemas

II.1 O LASER.....	4
II.1.1. BREVE HISTÓRICO.....	4
II.1.2. CONCEITOS PRELIMINARES.....	5
II.2. LASER DE ÍONS DE TERRAS RARAS(3+) EM CRISTAIS.....	8
II.3. MATRIZ HOSPEDEIRA.....	10
II.4. OS ÍONS DE TERRAS RARAS.....	13
II.5. ÍONS DE TERRAS RARAS EM REDES CRISTALINAS.....	21
II.5.1. BLINDAGEM DA CAMADA $4f^n$	23
II.6. EFEITOS NÃO LINEARES.....	23
II.6.1. ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR INDUZIDO PELA INTENSIDADE DE CAMPO ELÉTRICO \vec{E}	24
II.6.2. NÃO LINEARIDADE DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DEVIDO AO EFEITO TÉRMICO.....	26
II.6.2.1. Lente térmica.....	27
II.6.3. BIREFRINGÊNCIA CAUSADA POR TENSÃO MECÂNICA.....	29
II.7. ESPECTROSCOPIA ÓTICA DOS LANTANÍDEOS.....	31
II.8. TEORIA DE JUDD-OFELT.....	32
II.9. EXCITAÇÃO MULTIFOTÔNICA.....	34

Capítulo III

Considerações teóricas

III.1. PROCESSOS INDEPENDENTES DA CONCENTRAÇÃO	37
III.1.1. PROCESSO RADIATIVO	37
III.2. PROCESSO DE CONVERSÃO ASCENDENTE (UP CONVERSION).....	38
III.2.1. CONVERSÃO ASCENDENTE DEVIDO À ABSORÇÃO SEQUENCIAL DE DOIS FÓTONS.....	39
III.2.2. CONVERSÃO ASCENDENTE COOPERATIVA COM TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA.....	39
III.3. INTENSIDADE DE OSCILADOR	40

Capítulo IV

Procedimento experimental e metodologia

IV.1. MATERIAIS E MÉTODOS	42
IV.2. SISTEMA DE MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓTICA	45
IV.3. SISTEMA DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO LUMINOSA COM EXCITAÇÃO LASER PULSADA DE 4ns.....	46

Capítulo V

Resultados e discussões

V.1 ABSORÇÃO ÓTICA	49
V.2 DETERMINAÇÃO DA SECCÃO DE CHOQUE DE ABSORÇÃO.....	53
V.3 ESPECTROS DE EMISSÃO LUMINOSA	56
V.4. ESTUDO DOS TEMPOS DE VIDA	59
V.5. CÁLCULO DA INTENSIDADE DE OSCILADOR	60
V.6. EFICIÊNCIA DE LUMINESCÊNCIA	61
V.7. ESTUDO COMPARATIVO DAS MATRIZES	62

V.8 DESLOCAMENTO DAS BANDAS DE EMISSÃO DAS TRANSIÇÕES f-d COM A SUBSTITUIÇÃO GRADATIVA DO ÍON DE ÍTRIO PELO ÍON DE LUTÉCIO NO YLF	64
V.8.1 BANDA DE EMISSÃO DO ÍON DE Nd(3+) EM 185nm.....	65
V.8.2. BANDA DE EMISSÃO DO ÍON DE Nd(3+) EM 230nm.....	67
V.8.3. BANDA DE EMISSÃO DO ÍON Nd(3+) EM 265nm	70
V.9. CARACTERÍSTICAS DAS TRANSIÇÕES INTERNAS DA CONFIG. 4fⁿ.....	72
V.9.1. BLINDAGEM DA CAMADA 5s ² 5p ⁶	72
V.9.2. TRANSIÇÕES INTERNAS DA CAMADA 4f ⁿ	74
V.10. EMISSÃO EM 385nm.....	80
V.11 EFEITO STARK DO CAMPO CRISTALINO.....	82
V.12. EFEITO DE SCREENING.....	84
V.13. EFEITO STARK DEVIDO À MUDANÇA DE POLARIZAÇÃO	88
V.14. EMISSÃO UV (4f²5d→4f³) NÃO POLARIZADA.....	90
V.15. COMPARAÇÕES ENTRE TRANSIÇÕES f-f E f-d.....	91
V.16. ORDEM DO PROCESSO	94

Capítulo VI

Conclusões

VI.1. CONCLUSÕES.....	98
------------------------------	-----------

Capítulo VII

Referências bibliográficas

VII.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100
--	------------

Capítulo

I

Introdução

I.1 Introdução

Cristais dopados com íons de terras raras têm sido extensivamente utilizados como importantes materiais laser ativos nas últimas décadas. Tem-se estudado com detalhes os níveis de energia da configuração $4f^{n-1}$ da maioria dos íons de terras raras (3+). Cristais de fluoreto de lítio-ítrio (LiYF_4) e fluoreto de lítio-lutécio (LuLiF_4) dopados com diferentes íons de terras raras têm sido objeto de estudos espectroscópicos de muitos pesquisadores. Dentre eles podemos citar Dieke ¹, Carnall e colaboradores ². Estes estudos abrangeram investigações das transições eletrônicas do tipo f-f do íon de Nd (3+) na região do espectro do infravermelho, visível e ultravioleta em cristais. Por outro lado, as transições eletrônicas envolvendo as configurações $4f^3$ e $4f^2 5d$ têm sido pouco estudadas, embora lasers baseados nestas transições emitam na região do azul, UV e VUV ^{3,4,5}. A transição $4f^2 5d \rightarrow 4f^3$ do Nd(3+) é permitida por paridade, sendo portanto facilmente observada mesmo por excitação multifotônica ⁶, apresentando maior intensidade de oscilador (aproximadamente 10^{-3}) e maior alargamento das linhas de emissão. No entanto, as transições $4f^3 \rightarrow 4f^3$ são proibidas por paridade e só ocorrem devido à mistura de funções de onda de estados pares ocasionando intensidade de oscilador baixa (aproximadamente 10^{-6}) e bandas de emissão compostas por linhas estreitas ⁷.

Uma das principais razões para um número relativamente limitado de lasers emissores no UV baseados em cristais dopados com terras raras, é a falta de mecanismos eficientes de excitação da banda $4f^2 5d$. Os espectros de emissão e de excitação dessas transições contém informações sobre a estrutura local dos níveis eletrônicos, bem como do acoplamento elétron-fônon típico de transições vibrônicas ⁷. Uma forma de se atingir a configuração $4f^2 5d$ do Nd (3+) é através do bombeamento direto com laser pulsado sintonizado no UV.

Este tipo de bombeamento, que pode ser feito com laser de F_2 (157nm) tem a vantagem de popular diretamente os níveis da configuração $4f^2 5d$ a partir do estado fundamental pela absorção de um único fóton. O subsequente mecanismo de desexcitação luminescente popula eficientemente os níveis eletrônicos da configuração $4f^3$. E. Sarantopoulou utilizou este método de excitação em cristais de YLF dopados com Nd (3+) e também com Ho (3+), obtendo resultados interessantes sobre a

estrutura da banda de emissão UV como, por exemplo, o aparecimento de linhas estreitas na banda larga de emissão em 185 nm.

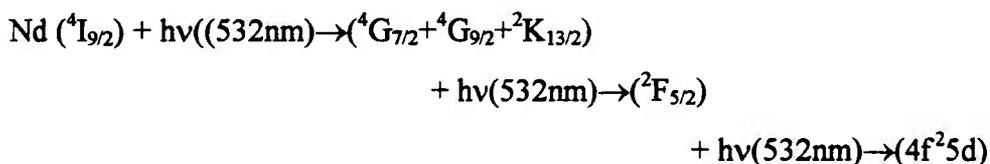
Uma investigação detalhada da emissão dos níveis com energia acima de 40000cm^{-1} do $\text{Nd}(3+)$ é particularmente interessante pois as transições envolvidas estão fora da blindagem eletrônica da camada fechada $5s^25p^6$, estando desta forma mais interagentes com o campo cristalino da rede hospedeira ⁷. O grande problema de se utilizar este tipo de bombeamento direto é o alto custo e a dificuldade de operação e manuseio do laser de F_2 (altamente tóxico). Outra forma potencialmente interessante de se atingir a configuração $4f^25d$ é através da excitação multifotônica do neodímio ou outro terra rara conveniente pela absorção sequencial de três fótons em 532 nm (caso do Nd^{3+}) ⁶.

Essa forma de excitação foi efetivada utilizando-se o segundo harmônico do laser de Nd:YAG em 532nm, atingindo-se assim níveis de energia que estão fora da blindagem eletrônica. Na literatura encontramos também trabalhos que utilizam a excitação multifotônica do $\text{Nd}(3+)$ e do $\text{Ce}(3+)$ pela absorção sequencial de dois fótons de 355nm (terceiro harmônico do Nd:YAG), produzindo fluorescência UV de forma mais eficiente da configuração $4f^25d$ ⁸. Além da caracterização espectroscópica de luminescência da configuração $4f^25d$ proporcionada por este processo, a geração deste tipo de radiação pode posteriormente ser aplicada na produção de lasers no UV, mais compactos e comercialmente viáveis. Além da geração de radiação UV, também foi obtida radiação VUV (150-175nm) usando cristais fluoretos dopados com neodímio (3+) em YLF e K_2YF_5 dopados com $\text{Nd}(3+)$ ³. As aplicações da radiação laser na faixa do UV e VUV são muitas ⁹.

Atualmente existe um interesse crescente no desenvolvimento de lasers de íons de terras raras que operem na região do ultravioleta visando grandes possibilidades de aplicações médicas e odontológicas, como por exemplo, o uso do laser de UV e VUV em cirurgias de correção de defeitos da visão. Uma outra possível aplicação do laser que opera na faixa do ultravioleta seria a monitoração do meio ambiente pela técnica LIDAR (Light Detection and Ranging) e LIDAR-DIAL (Diferential Absorption Lidar)¹⁰.

I.2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar o mecanismo de excitação multifotônica do íon de Nd (3+) por meio de 3 absorções ressonantes em 532nm utilizando-se um laser pulsado de 4ns com energia variável de dezenas de mJ e 10Hz. Esses mecanismos de excitação foram investigados nos cristais de YLF, GLF e LLF. Foram utilizados também cristais mistos do tipo $Y_xLu_{(1-x)}LiF_4$. O estudo da emissão UV em diferentes matrizes cristalinas deve mostrar como essas transições mais externas são influenciadas pelo campo cristalino, principalmente com a gradativa substituição do ítrio pelo lutécio nas matrizes hospedeiras. Todos estes cristais apresentam bandas de fluorescência VUV e UV(180-230-260nm) distintas já que a banda de emissão da configuração $4f^25d$ é fortemente influenciada pela simetria e intensidade do campo cristalino local muito mais do que as transições internas da camada $4f^3$. A sequência de excitação do Nd:YLF seguiu de acordo com o seguinte esquema ⁶:



Utilizando excitações lasers em 532nm com energia média de 400μJ com pulsos de 4ns e 10Hz, verificamos as diferenças nos espectros de emissão quando se muda de rede hospedeira, com o intuito de se verificar qual a melhor concentração de neodímio que conduz a um aumento na eficiência do processo multifotônico e qual a melhor matriz. A investigação da dinâmica temporal dos estados eletrônicos excitados observados através das medidas de fluorescência nas escalas de μs e ns, permitiu discriminarmos espectralmente as emissões UV provenientes das configurações $4f^25d$ e $4f^3$. Desta forma foi possível determinarmos as propriedades intrínsecas de cada uma destas configurações. A comparação destas transições nas diversas matrizes hospedeiras, certamente auxiliará na busca de um cristal mais eficiente para geração de radiação UV a partir das emissões do Nd(3+).

Capítulo

II

Descrições dos sistemas

II.1 O laser

II.1.1. Breve histórico

A palavra *laser* é formada pelas iniciais da expressão *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, que significa amplificação de luz por emissão estimulada de radiação. A própria palavra laser é sucessora da palavra mais antiga *maser*, formada a partir de *Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*.

Em 1917 Einstein ¹¹ mostrou teoricamente que a emissão estimulada de radiação deveria existir. A idéia de amplificar radiação pelo efeito de emissão estimulada foi apresentada pelo físico soviético V. A. Fabrikant em 1939. Em 1952, os físicos soviéticos N. G. Basov e A. M. Prokhorov e, independente deles, o físico americano C. H. Townes ¹² apresentaram a idéia de um amplificador para microondas, que foi inicialmente chamado “gerador a feixe molecular” e mais tarde, maser. Nos dois anos seguintes, equipes lideradas pelos mesmos físicos no Instituto Lebedev de Física na URSS e na Universidade de Columbia construíram o maser. Estes físicos, em 1964 receberam o Prêmio Nobel por seus trabalhos.

Nos anos seguintes, muitos pesquisadores se dedicaram ao desenvolvimento do laser, isto é, o maser para a amplificação de luz visível. Por isso, o termo laser foi inicialmente chamado de “maser ótico”. O primeiro “maser ótico”, apresentado em 1960, foi um laser de rubi sintético, construído pelo físico americano T. H. Maiman ¹³. No mesmo ano, foi demonstrado o funcionamento do laser de He-Ne, que é o laser na região do visível mais conhecido ¹⁴. Os principais tipos de lasers a gás, de estado sólido e semicondutores foram essencialmente desenvolvidos nos anos 60 e início dos anos 70. A partir do início da década de 60, a história dos lasers é difícil de ser resumida devido à enorme variedade de sistemas utilizados ^{15, 16}.

O fato é que o laser é uma ferramenta única. Graças às suas propriedades de intensidade, coerência e monocromaticidade, esta ferramenta tornou-se uma solução para uma série de problemas, sejam eles no trabalho ou lazer. Nos dias de hoje as aplicações dos lasers são muitas. Entre elas podemos citar: aplicações médicas e odontológicas, telecomunicações, pesquisa, leitura ótica e outras ¹⁷.

II.1.2. Conceitos preliminares

Vamos considerar um único átomo isolado capaz de existir em apenas um entre dois estados, com energias E_1 e E_2 . Podem ocorrer três processos prováveis que permitem alterar o estado do átomo de um nível de energia para o outro. Esses processos são esquematizados na figura II.1.2.1 e descritos em seguida ¹⁸

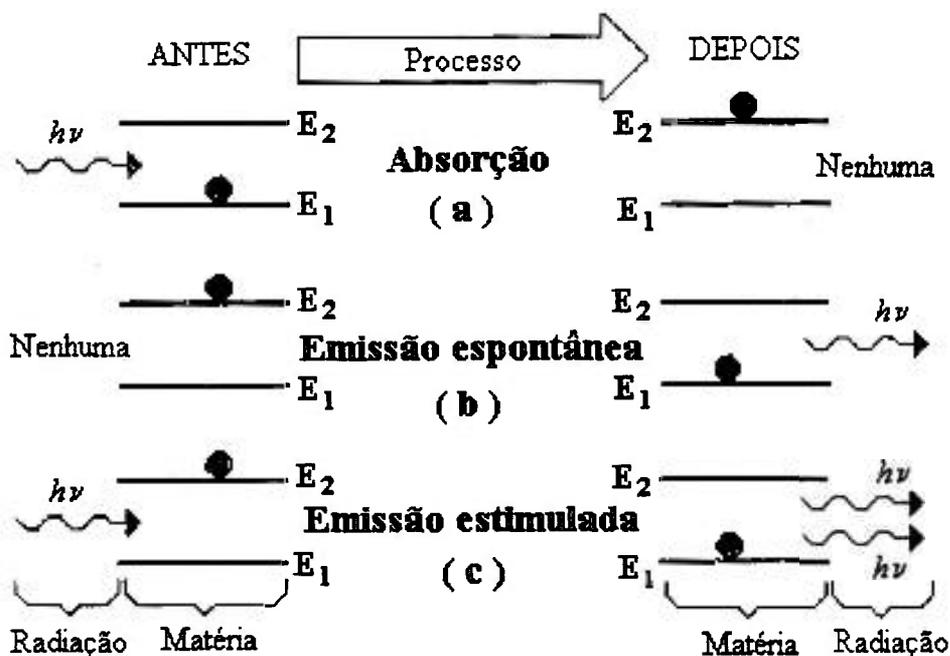


Figura II.1.2.1 Processos de interação da radiação com a matéria.

(a) **Absorção** : A figura II.1.2.1.a mostra o átomo inicialmente no seu estado de mais baixa energia, E_1 . Se um fóton de energia $h\nu=E_2-E_1$ interagir com o átomo, o fóton será absorvido e o átomo passará para seu estado de energia mais elevada.

(b) **Emissão espontânea** : Na figura II.1.2.1.b, o átomo está no estado superior e não existe nenhuma radiação presente. Depois de um certo tempo médio τ , o átomo move-se espontaneamente para o estado de mais baixa energia, emitindo um fóton de energia $h\nu$ neste processo.

(c) **Emissão estimulada** : Na figura II.1.2.1.c, o átomo está novamente em seu estado de energia mais elevado, mas agora existe uma radiação presente. Como no caso da absorção, um fóton, cuja energia é $h\nu=E_2-E_1$, interage com o átomo. O resultado é que o átomo retorna ao seu estado de mais baixa energia, existindo agora

dois fótons, completamente idênticos, possuindo a mesma energia, direção, fase e polarização.

A figura II.1.2.1.c descreve a emissão estimulada de um fóton a partir de um único átomo, contudo, nos casos usuais, muitos átomos estão presentes simultaneamente. Dado um grande número de átomos em equilíbrio térmico a uma temperatura, podemos determinar quantos átomos estão no estado E_1 e quantos estão no estado E_2 utilizando a distribuição de Boltzmann. Em condições normais de equilíbrio termodinâmico, para níveis com energias $E_1 < E_2$, as populações correspondentes são tais que $N_1 > N_2$, isto é, a população é tanto menor quanto maior for a energia do nível.

A expressão *inversão de população* se refere a uma condição excepcional, na qual a ordem acima se encontra invertida entre dois níveis quaisquer. Por exemplo, se $N_1 < N_2$ existe uma inversão de população entre os níveis 1 e 2, como mostra a figura II.1.2.2. Evidentemente, esta não é uma situação de equilíbrio termodinâmico e a tendência é que o equilíbrio seja restabelecido, o que ocorre por meio de transições radiativas ou transferências ressonantes de energia.

Geralmente, o estado de menor energia (E_1) é o mais populado e o método mais direto de criar uma inversão de população é chamado *bombeamento*. Um dos métodos de bombeamento é chamado bombeamento ótico onde a população do nível fundamental absorve energia da radiação eletromagnética, geralmente luz visível ou radiação infravermelha, isto é, o sistema absorve fótons de energia $\Delta E = E_2 - E_1$. O processo de bombeamento é mais eficiente quando a energia da radiação for exatamente a necessária para excitar o nível. Na prática, o bombeamento ótico é feito por meio de lâmpadas (operando em regime contínuo ou pulsado) ou por radiação laser.

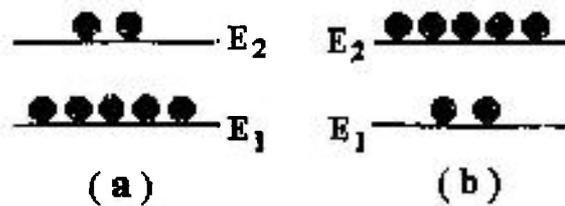


Figura II.1.2.2. (a) Distribuição relativa de população dos níveis atômicos de energia no equilíbrio térmico, levando em conta a agitação térmica. (b) População invertida, obtida mediante técnicas especiais. Esta inversão de população é essencial para o geração de radiação laser.

O funcionamento do laser é baseado em uma transição radiativa particular ($E_2 \rightarrow E_1$, no exemplo). O meio material no qual ocorre a transição é chamado *meio ativo* e a particular transição é chamada *transição laser*. A transição laser ($E_2 \rightarrow E_1$) deve ser tal que seja fácil criar e manter uma inversão de população, isto é, o processo de bombeamento deve popular eficientemente o nível 2. Além disso o sistema deve retornar rapidamente ao estado inicial (nível 1) para manter a inversão de população. O princípio de funcionamento do laser consiste em colocar o meio ativo numa cavidade ressonante sintonizado na frequência exata da transição laser, conforme mostra a figura II.1.2.3. Devido à ressonância, a transição laser $E_2 \rightarrow E_1$ é favorecida em relação a outras possíveis transições, sendo que os fótons emitidos na transição estimulada possuem direção e polarização determinados pelo eixo da cavidade ressonante. Um dos espelhos da cavidade transmite uma fração da radiação permitindo a formação do feixe de saída.

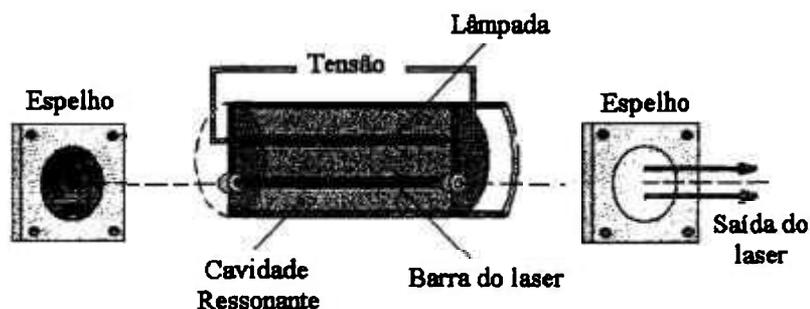


Figura II.1.2.3. Representação de um laser de estado sólido.

Laser de estado sólido é o nome utilizado para todo o laser constituído de um meio ativo sólido (cristal ou vidro). Este tipo de laser é excitado por uma lâmpada operando em regime contínuo ou pulsado (flash). O laser de rubi, o primeiro laser a ser construído, atualmente foi superado por um laser mais eficiente que utiliza o Nd (3+) no vidro ou, então, num cristal de Ytrinum aluminum garnet (YAG). Os espelhos do laser devem ter alta refletividade para a radiação laser gerada e normalmente são obtidos pela deposição com muitas camadas alternadas de filmes dielétricos com baixo índice de refração em um substrato¹⁹.

II.2. Laser de íons de terras raras(3+) em cristais

Atualmente existe um interesse crescente no desenvolvimento de lasers de íons de terras raras que operem na região do infravermelho, visível, ultravioleta e na região do vácuo ultravioleta (VUV) visando grandes possibilidades de aplicações médicas e odontológicas. Uma outra possível aplicação do laser que opera na faixa do ultravioleta seria a otimização do espaço físico de dispositivos de gravação e monitoração do meio ambiente utilizando a técnica LIDAR.

A ação laser dos íons terras raras em cristais contendo íons de Er (3+) e Ho (3+), já é conhecida desde os anos 60⁷ quando observou-se pela primeira vez a ação laser do íon de Hólmio em 2,1 μ m, sob condições de bombeamento com lâmpada. Porém, a descoberta da ação laser de outro membro do mesmo grupo, o neodímio, sobrepujou os demais devido à sua maior eficiência. A linha de emissão do neodímio próxima a 1 μ m tem uma ampla faixa de aplicações, tanto na pesquisa científica quanto no processamento de materiais industriais, bem como na detecção de alvos para aplicação militar.

No entanto, a radiação laser de 1,06 μ m não é segura para a exposição ocular pois penetra profundamente no tecido do olho humano, o que fez reviver o interesse em outros laser de terras raras operando em comprimentos de onda mais longos. Ambos lasers de Hólmio e Érbio emitem na região de 3 μ m, um comprimento de onda seguro à exposição ocular que não afeta a retina, oferecendo um bom conjunto de características para aplicações em cirurgia. Além disso esses lasers emitem numa

região onde há maior absorção pela água, tornando-o atrativo para o corte de ossos e perfuração de dentes.

Pode-se também adicionar outros íons de terras raras a esses cristais lasers, que são capazes de absorver mais eficientemente o bombeamento e transferir posteriormente parte da energia de excitação ao íon ativador de forma a gerar ação laser mais eficiente. Esses íons são chamados de sensitizadores e estão presentes em concentrações maiores do que a dos ativadores no sistema.

Para aumentar a eficiência dos lasers não basta adicionar qualquer concentração de íons sensitizadores, de modo a aumentar a absorção da energia incidente. Deve-se primeiramente estudar qual a melhor concentração que atuará mais efetivamente no processo de transferência de energia. Para tanto é necessária uma compreensão dos mecanismos de transferência de energia entre os diversos íons envolvidos e a determinação das eficiências de transferência em função das concentrações desses íons. Desse modo é possível obter as concentrações ideais dos íons sensitizadores que maximizam a ação laser obtendo-se assim um laser mais eficiente. Com o tempo descobre-se novos mecanismos de sensitização em novos cristais ou até mesmo em sistemas amplamente estudados. Neste sentido, a espectroscopia ótica convencional e resolvida no tempo, pode contribuir em muito para o desenvolvimento de lasers de íons de terras raras em cristais.

O neodímio foi o primeiro dos íons de terras raras com valência 3+ a ser usado em um laser e continua tendo uma importância muito maior que os outros neste grupo. Emissão estimulada com este íon tem sido obtida com pelo menos 40 tipos diferentes de matrizes hospedeiras²⁰. Uma característica deste íon é que sua principal transição pode ser descrita por um sistema de quatro níveis. Altos níveis de potência são obtidas com laser de Nd. As principais matrizes hospedeiras para o íon de Nd(3+) são: o YAG que é um cristal que possui estrutura cúbica. Devido à boa qualidade ótica, alta condutividade térmica (13 KW/m.K) e dureza, é o mais comumente utilizado e também o mais antigo. O cristal de YLF apresenta simetria tetragonal apresenta alta birrefringência natural, que acaba por minimizar os efeitos de birrefringência termicamente induzida (menos intensos no YLF que no YAG), diminuindo os problemas de despolarização e focalização térmica²⁰. Este cristal também possui alta difusividade térmica ($0,034 \text{ cm}^2/\text{s}$), comparado às outras matrizes.

Fazendo uma análise geral das propriedades destes cristais, podemos afirmar que estes dois sistemas são muito semelhantes. Nestas matrizes as emissões estimuladas do Nd(3+) estão centradas em três comprimentos de onda: 0.9, 1.06 e 1.35 μ m. Estas emissões resultam respectivamente das seguintes transições: ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$.

II.3. Matriz hospedeira

A matriz hospedeira tem uma importância fundamental na obtenção de uma ação laser eficiente, pois é nela que o íon dopante irá se alojar²⁰. As matrizes hospedeiras podem ser variadas de acordo com as suas características, podendo ser geralmente agrupadas em cristais e vidros. O hospedeiro deve possuir propriedades óticas, mecânicas e térmicas capazes de suportar as severas condições de operação laser. Entre as propriedades desejáveis podemos citar a resistência mecânica, a ausência de tensões internas, facilidade de fabricação e baixo custo. A matriz deve aceitar o dopante, isto é, no caso de um hospedeiro cristalino, o íon a ser substituído deverá ter a mesma valência e o raio iônico muito próximo do íon que substituirá na rede. A matriz deve ser transparente na região da emissão e absorção de interesse do dopante.

Dentre as matrizes hospedeiras que podem ser utilizadas com íons de terras raras (3+), destacam-se o YAG (Y₃Al₅O₁₂), o YLF (LiYF₄) e o YVO (YVO₄). Entre os cristais laser de terras raras mais utilizados destaca-se o YAG que apesar disso apresenta dificuldades de crescimento devido ao seu alto ponto de fusão¹⁷ (1950 °C), bem mais alto que em fluoretos como o YLF, GLF e LLF (~800°C) e problemas térmicos quando em operação laser contínua em 1,064 μ m²¹.

Por outro lado, o YLF, tem se destacado recentemente como meio laser ativo, por apresentar características térmicas e estruturais que permitem a obtenção de um feixe laser com qualidade superior ao obtido no YAG²⁰. A relativa facilidade com que é crescido e dopado fazem dele um material muito utilizado atualmente. As propriedades físicas do YLF são de estudo recente e pouco conhecidas comparando-se com as do YAG, por exemplo. O YLF tem uma estrutura do tipo "scheelite" que pertence ao grupo espacial tetragonal C_{4h}^6 com duas moléculas por célula primitiva. O

dopante ocupa substitucionalmente o ítrio (3+) que possui simetria S_4 (e portanto sem simetria de inversão). Essa condição leva à mistura dos orbitais 4f e 5d propiciando a observação das transições eletrônicas induzidas por dipolo elétrico forçado. As principais emissões do Nd:YLF são polarizadas devido o cristal apresentar eixos $c \neq a = b$. Seus parâmetros de rede são dados por $a = b = 5,155(5) \text{ \AA}$ e $c = 10,747(7) \text{ \AA}$, e é portanto um cristal biaxial^{22, 23}. Na figuras II.3.1 é apresentado o esquema da matriz hospedeira do YLF. O índice de refração do cristal é 1,44 para a região do visível e sua densidade é $3,99 \text{ g/cm}^3$ para o cristal puro²⁴. Além disso o cristal é dito alfabético, ou seja, aceita dopagem simultânea de diferentes íons de terras raras. O íon de terra rara (3+) ocupa a posição do Ítrio (Y^{3+}) na rede cristalina do YLF sem compensação de carga⁷. Devido à contração lantanídea^{7, 46}, os íons de Ho e Er possuem raios iônicos próximos ao raio do Ítrio favorecendo o processo de dopagem²⁵. A contração lantanídea é resultado de uma blindagem imperfeita de um elétron 4f por outro elétron 4f e orbitais mais internos. Com o aumento da carga nuclear e, conseqüentemente, o aumento da população eletrônica 4f, a blindagem fica menos efetiva causando um aumento da atração eletrostática entre o núcleo e o elétron 4f, resultando num decréscimo no tamanho do átomo e dos íons.

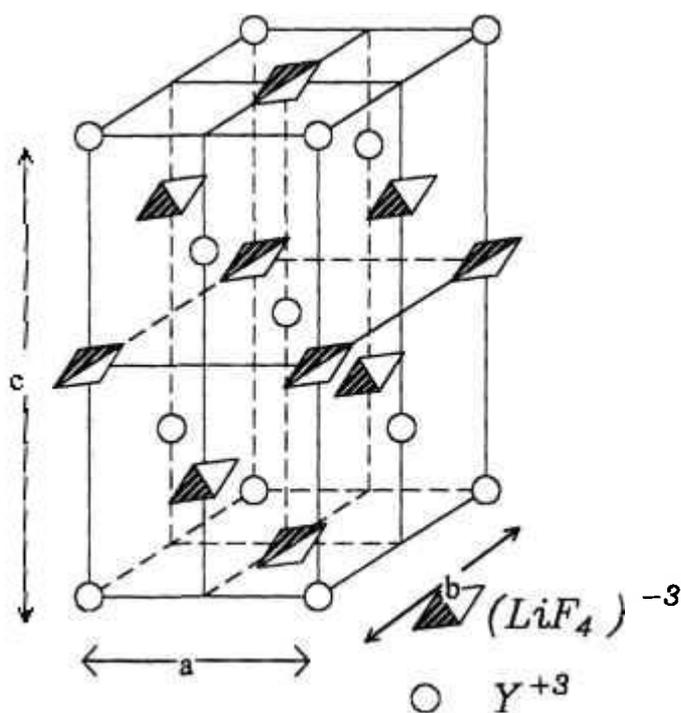


Figura II.3.1. Estrutura cristalina da célula elementar do YLF²⁶.

A síntese do cristal de YLF ocorre a partir da mistura de YF_3 e LiF . A concentração máxima do íon dopante na rede cristalina do YLF depende do raio iônico (3+) com relação ao do ítrio (3+) conforme podemos observar na tabela II.3.1. Alguns íons de terras raras com raios iônicos (3+) próximos ao do ítrio podem ser incorporados em altas dopagens de até aproximadamente 100% (caso do Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+})²⁰.

Tabela II.3.1. Raios atômicos e iônicos para os íons de terras raras²⁵ e para o ítrio.

Número Atômico	Símbolo	Raio Atômico (Å)	Raio Iônico ^(a) Efetivo (3+) (Å)
39	Y	1.801	1.032
57	La	1.877	1.03
58	Ce	1.824	1.01
59	Pr	1.828	0.99
60	Nd	1.821	0.98
61	Pm	1.810	0.97
62	Sm	1.802	0.958
63	Eu	2.042	0.947
64	Gd	1.802	0.938
65	Tb	1.782	0.923
66	Dy	1.773	0.912
67	Ho	1.766	0.901
68	Er	1.757	0.89
69	Tm	1.746	0.88
70	Yb	1.940	0.868
71	Lu	1.734	0.848

(a) raio iônico efetivo estimado para cristais fluoretos com coordenação 6.

Uma extensa região de emissão laser e propriedades espectroscópicas tem sido exibida ultimamente pelos cristais de LiYF_4 dopados com íons de terras raras (3+). É importante notar que entre todos os cristais laser conhecidos, o LiYF_4 é o que pode ser utilizado com o maior número de íons de terras raras, tais como: Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Yb , Eu , Gd , Lu , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} ²⁶. Esse tipo de cristal que possui transparência para radiação desde a região do UV até o infravermelho (1000nm) permite a obtenção de emissão estimulada em uma extensa região espectral do UV sendo de 325,5nm (transição $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ no cristal $\text{Ce}^{3+}:\text{LiYF}_4$ a 300K ²⁷) ao IV em 3,9 μm (transição ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_6$ no cristal $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$ a 300K ²⁸).

Para que um meio cristalino seja um bom meio laser do estado sólido, a matriz deve possuir propriedades óticas, mecânicas e térmicas adequadas para a operação laser, e além disso, deve apresentar alta dureza, inércia química, ausência de forças internas (stress) e pequena variação do índice de refração induzida por campo elétrico ou gradiente de temperatura, resistência à formação de centros de cor induzida pela radiação laser ²⁰. O cristal deve possuir propriedades óticas favoráveis o que inclui homogeneidade da superfície do cristal, poucos defeitos e, além disso, transparência (não absorção) na região ou no comprimento de onda de emissão de interesse. As propriedades térmicas e mecânicas devem assegurar uma operação contínua do laser sem produzir estresse excessivo devido à aquecimentos localizados. O cristal deve possuir campo cristalino local de simetria e intensidade (força) necessários para induzir as transições eletrônicas com intensidade desejada. Em geral, os íons utilizados como dopante devem ter seção de choque de absorção da ordem de 10^{-20} cm^2 .

II.4. Os íons de terras - raras

Os elementos da Série dos Lantanídeos também chamados de terras raras correspondem a 15 elementos cujos números atômicos variam de 57 para o lantânio (La) até 71 para o lutécio (Lu). Esses elementos apresentam propriedades muito semelhantes e estão indicados numa linha separada da tabela periódica conforme a figura abaixo ²⁴.

Série dos Lantanídeos

La 138,9	Ce 140,1	Pr 140,9	Nd 144,2	Pm 144,9	Sm 150,4	Eu 151,9	Gd 157,3	Tb 158,9	Dy 162,5	Ho 164,9	Er 167,3	Tm 168,9	Yb 173,0	Lu 174,9
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Figura II.4.1. Elementos da Série dos Lantanídeos.

Os elementos lantanídeos são originalmente conhecidos como terras raras devido à sua ocorrência em misturas óxidas (arcaicamente denominada terras). Eles não são elementos raros e a sua abundância é relativamente alta, sendo a areia monazítica uma das principais fontes de lantanídeos ²⁹.

Os lantanídeos quando neutros possuem em comum o fato de que 54 de seus elétrons preenchem as camadas completas, como ocorre no átomo de Xe com orbitais preenchidos ($6s^2$), possuindo ainda a camada 4f com n elétrons $4f^{n-1}$ (n de 0 a 15) incompletos e 2 ou 3 elétrons preenchendo as camadas $6s^2$ ou $5d 6s^2$ mais externas. Quando incorporados substitucionalmente à rede do YLF, estes íons perdem um elétron da camada $4f^n$ e dois elétrons da camada $6s^2$ tornando-se íons (3+). Sob a forma iônica são comumente encontrados como íons trivalentes, podendo também ser encontrados na forma de bivalentes e monovalentes ^{30, 31}. As várias distribuições eletrônicas são mostradas na tabela II.4.1.

Tabela II.4.1. Configurações eletrônicas dos elementos terras raras ³¹.

Número Atômico	Símbolo	Configuração normal	Configuração monovalente	Configuração bivalente	Configuração trivalente
57	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 5d ²	[Xe] 5d ¹	[Xe] 4f ⁰
58	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ¹	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ³ 6s ¹	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ⁴	[Xe] 4f ³
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁵ 6s ¹	[Xe] 4f ⁵	[Xe] 4f ⁴
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁶ 6s ¹	[Xe] 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ 6s ¹	[Xe] 4f ⁷	[Xe] 4f ⁶
64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹	[Xe] 4f ⁷
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁹ 6s ¹	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁰	[Xe] 4f ⁹
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹ 6s ¹	[Xe] 4f ¹¹	[Xe] 4f ¹⁰
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹² 6s ¹	[Xe] 4f ¹²	[Xe] 4f ¹¹
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹³ 6s ¹	[Xe] 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³
71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴

Número Atômico	Símbolo	Configuração normal
54	Xe	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ camada fechada

Na tabela acima, verificamos que a partir de n=1 (Ce³⁺) até n=13 (Yb³⁺), os íons de terras raras (3+) tem em comum a camada interna 4fⁿ⁻¹ semi preenchida, sendo que os elétrons das camadas mais externas 5s² e 5p⁶ formam uma verdadeira blindagem de camada fechada. Quando são utilizados como dopantes em matrizes cristalinas, os íons de terras raras experimentam a ação do campo elétrico da vizinhança local da rede cristalina. Porém o campo cristalino da vizinhança impõe apenas pequenas perturbações nas transições internas da camada 4fⁿ⁻¹ devido a blindagem eletrônica da camada fechada 5s²5p⁶.

Os níveis de energia desses íons são basicamente determinados por três efeitos que desdobram o nível inicial 4fⁿ⁻¹ como mostra a figura II.4.2.

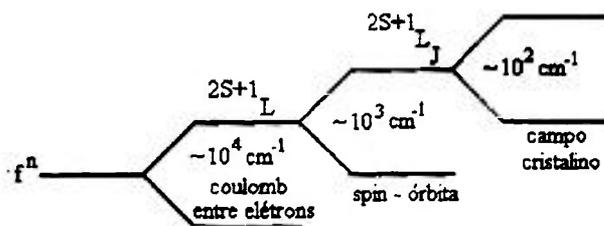


Figura II.4.2. Desdobramentos esquematizado do nível f^n .

Após a interação coulombiana ter dado origem aos termos ^{2S+1}L , cada um dos níveis desdobra-se em $2S+1$ novos termos, que é a multiplicidade devida às possíveis orientações do spin total S . Sob a ação de um campo cristalino (efeito Stark) cada um desses níveis pode-se desdobrar em até $2J+1$ subníveis, dependendo da simetria local e do número de elétrons envolvidos no sistema, conforme a tabela II.4.2.

Tabela II.4.2. Abertura dos níveis dos terras raras em campos cristalinos para uma simetria local ⁷.

J inteiro									
Simetria local	J=0 2J+1=1	1	2	3	4	5	6	7	8
Cúbica O _h , T _d , O, T _h , T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal D _{6h} , D _{3h} , C _{6v} , D ₆ , C _{6h} , C _{3h} , C ₆	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal D _{3d} , C _{3v} , D ₃ , C _{3i} , C ₃	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal D _{4h} , D _{2d} , C _{4v} , D ₄ , C _{4h} , S ₄ , C ₄	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Ortorrômbica D _{2h} , C _{2v} , D ₂	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclínica C _{2h} , C ₃ , C ₂	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclínica C _i , C ₁	1	3	5	7	9	11	13	15	17

J semi - inteiro									
Simetria local	J=1/2 2J+1=2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
Cúbica O _h , T _d , O, T _h , T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Outros tipos de simetrias	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Os elementos denominados terras raras são os elementos de transição interna, ou seja, os lantanídeos além do Lantânio, Ítrio e o Escândio, que devido às suas afinidades químicas e físicas podem ser considerados pertencentes ao grupo dos terras raras.

Os elementos Lantânio, Ítrio e Escândio formam um íon $3+$ similar ao dos lantanídeos com estrutura eletrônica semelhante àquela de gás nobre, possuindo raios atômicos e iônicos próximos dos valores correspondentes aos dos lantanídeos. O Ítrio, por exemplo, apresenta raio atômico e iônico correspondentes aos do Gadolínio e Érbio, respectivamente. Na figura II.4.3 temos o diagrama de níveis de energia dos íons de terras raras trivalentes.

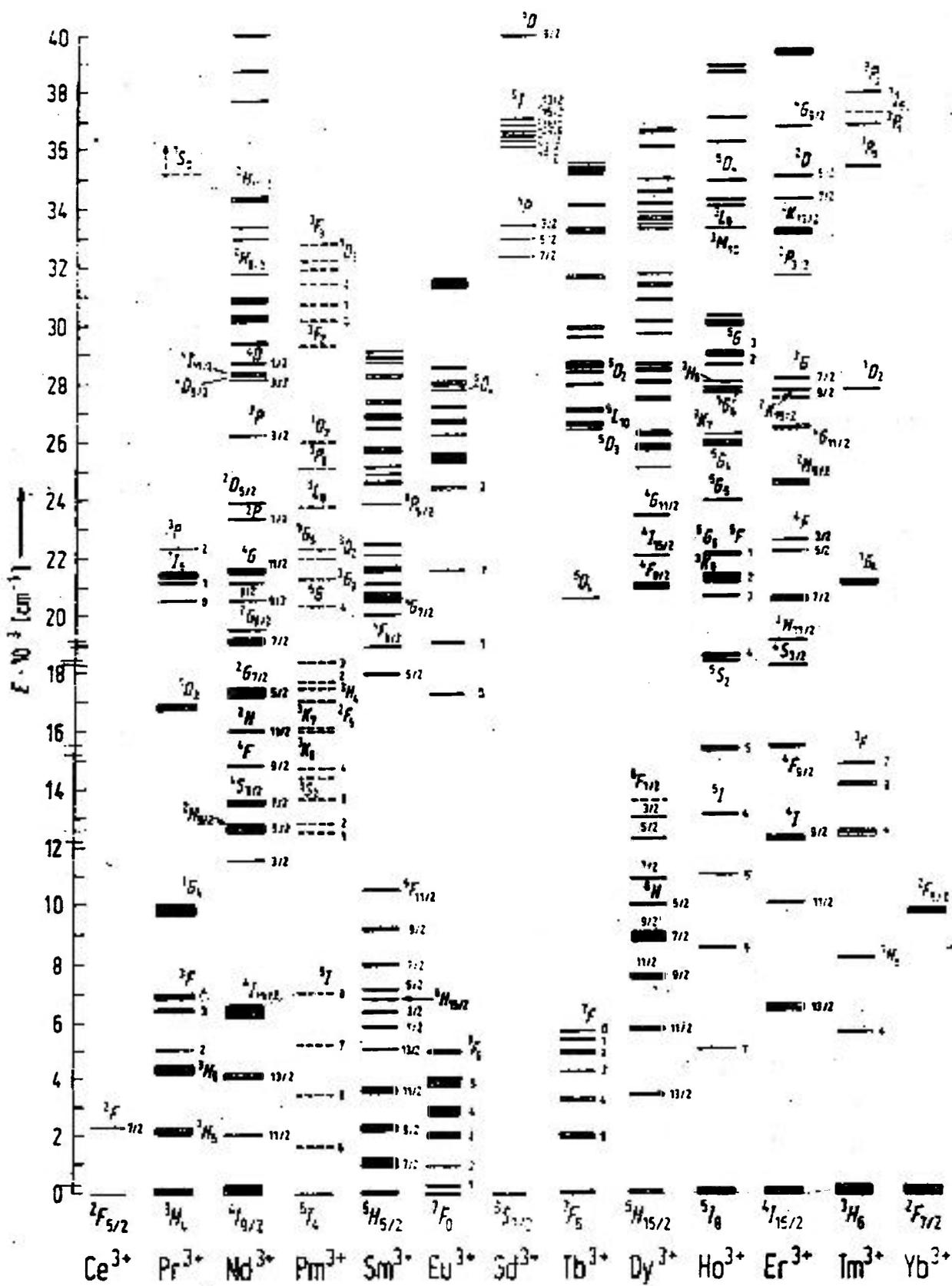


Figura II.4.3. Diagrama de níveis de energia dos íons terras raras trivalentes ⁷.

Os íons de terras raras podem ser obtidos através da precipitação de oxalatos ou fluoretos sob solução de ácido nítrico onde eles são separados dos outros minérios presentes. A separação de lantanídeos entre si é realizada através de troca iônica.

Apesar dessa técnica ser comercialmente utilizada em larga escala, há necessidade de importação dos óxidos lantanídeos ultra-puros, tornando dispendiosa a sua utilização.

Cristais dopados com íons de terras raras (3+) têm sido extensivamente estudados como importantes materiais laser ativos nas duas últimas décadas. A maioria dos lasers de terras raras de estado sólido baseia-se nas transições eletrônicas internas da configuração $4f^{n-1}$ que a partir daqui chamaremos de $4f^n$ para facilitar a notação que resulta em emissões laser na região espectral do infravermelho ou do visível. Por outro lado, as transições eletrônicas envolvendo as configurações $4f^n$ e $4f^{n-1}5d$ têm sido muito pouco investigadas mesmo assumindo que essas transições oferecem condições de ação laser na região do azul e no ultravioleta e possivelmente no vácuo ultravioleta. A ação laser no UV e no VUV (emissões que acontecem sem a presença de oxigênio) por exemplo, tem sido demonstrada no $Ce^{3+}:YLF$ ²⁷, $Nd^{3+}:LaF_3$ ³² e no $Nd^{3+}:YLF$ ⁵. Porém, nesses casos, o nível laser superior na configuração $4f^{n-1}5d$ foi sempre bombeado diretamente por outros lasers que operam no UV ou no VUV. Cabe salientar que apesar de pouco explorada, a radiação laser no UV pode ser usada em uma variedade de aplicações que vão desde a fotoquímica até a fotoligação. Lasers UV podem ser utilizados também em aplicações médicas e odontológicas. Uma das dificuldades de obtenção de ação laser no UV e VUV está na falta de mecanismos eficientes de bombeamento desses sistemas por outros lasers que não sejam os lasers de excimers (por exemplo, o laser de F_2 em 157nm).

Um maneira potencialmente atrativa é a excitação do íon Nd (3+) na configuração $4f^{n-1}5d$ por meio da absorção de vários fótons utilizando o segundo harmônico do Nd:YAG em 532nm. Este método poderá possibilitar o desenvolvimento de lasers UV e VUV do estado sólido como fontes de luz laser compactas e comercialmente disponíveis.

Um outro aspecto interessante da excitação multifotônica é o propósito de se estudar a própria estrutura da banda de emissão $4f^{n-1}5d$ que sofre forte interação com os íons da vizinhança e dos modos de vibração locais da rede ⁷.

II.5. Íons de terras raras em redes cristalinas

Devido à blindagem mencionada, a Hamiltoniana de um sistema composto por um íon lantanídeo numa matriz cristalina deve ser resolvida levando-se em conta uma aproximação de campo fraco. A Hamiltoniana do sistema pode ser descrita como³³

$$H = T + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{s-o} + V_{cr} \quad \text{II.1}$$

T : energia cinética;

V_{n-e} : energia potencial de interação entre o núcleo e os elétrons;

V_{e-e} : energia potencial de interação eletrostática, definindo os termos $^{2S+1}L_J$;

V_{s-o} : energia potencial de interação spin-órbita, decompondo os termos nos níveis $^{2S+1}L_J$;

V_{cr} : energia potencial de interação entre campo cristalino e elétrons, que introduz um nível de degenerescência parcial em no máximo de $(2J+1)$ em sub-níveis (níveis Stark).

Utilizando a aproximação de campo fraco podemos solucionar a Hamiltoniana perturbando a solução do sistema do íon livre com a interação spin-órbita e em seguida a perturbação devido ao campo cristalino³⁴.

A solução da parte da Hamiltoniana que não sofre a ação do desdobramento do campo cristalino (Efeito Stark) é representada em notação espectroscópica, considerando que na aproximação de Russel-Sanders, L e S são bons números quânticos.

As transições que são observadas seriam proibidas pelas Regras de Laporte⁷ que impediriam transições entre estados da mesma paridade, ou seja entre elétrons f com mesmo momento angular. Porém o campo cristalino pode quebrar a degenerescência dos estados misturando os estados do nível $4f^3$ com estados vazios $6s$ e $5d$ se a vizinhança do íon não estiver situado num centro de inversão^{35, 36}. Tais transições entre os níveis oriundos dessa mistura são permitidas por dipolo elétrico forçado.

A Hamiltoniana do sistema descrita na equação II.1, pode ser reagrupada em:

$$H = H_{\text{íon livre}} + V_{cr} \quad \text{II.2}$$

$H_{\text{íon livre}}$: Hamiltoniana do sistema de um íon livre;

V_{cr} : energia potencial de interação dos elétrons $4f$ com o campo cristalino.

As soluções para uma Hamiltoniana de íon livre que englobem a energia cinética, o potencial de interação entre o núcleo e os elétrons, potencial de interação eletrostática entre os elétrons e a interação spin-órbita, são bem conhecidos e podem ser expressas como uma combinação linear de harmônicos esféricos.

A notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$ é uma boa denotação das soluções deste sistema, podendo também ser expressas como combinações lineares obtido dos determinantes de Slater³⁷ envolvendo os números quânticos $(n, \ell, m, m_\ell)_j$ para cada elétron j . Os determinantes de Slater se tornaram úteis para o desenvolvimento de uma Teoria de Espectros Complexos desenvolvida por Racah^{38,39,40,41} que ampliou a metodologia de Slater e aplicou o método para a maioria dos orbitais s, p, d e f possíveis.

Em 1929 Bethe⁴² desenvolveu uma teoria formal para a produção dos desdobramentos dos níveis atômicos produzido pelo campo cristalino e Judd⁴³ e Ofelt⁴⁴ aplicaram essa teoria para a determinação da intensidade das transições e posicionamento dos níveis de energia dos íons de lantanídeos (3+).

O método consiste em escrever o potencial do campo cristalino como uma combinação de harmônicos esféricos (equação II.4) assumindo um campo central (equação II.3), e definir os coeficientes da expansão como parâmetros de campo cristalino (B_q^k).

$$\nabla^2 V_{cr} = 0 \quad \text{II.3}$$

$$V_{cr} = \sum_{ikq} B_k^q \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq}(\theta_j, \varphi_j) \quad \text{II.4}$$

onde $B_k^q = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{-q_j e^2}{\rho_j^{k+1}} Y_{kq}^*(\alpha_j, \beta_j) \langle r^k \rangle$ é o parâmetro de campo cristalino

supondo que as cargas são pontuais (q_j e e) nas coordenadas $(\rho_j, \alpha_j, \beta_j)$.

Uma consequência da presença do campo cristalino é a quebra da degenerescência $(2J+1)$ do estado $^{2S+1}L_J$ produzindo vários sub-níveis Stark cuja dimensão seja suportada pela simetria do campo cristalino. Para uma simetria local tetragonal de designação C_{4h}^6 a quebra de degenerescência obedece à fórmula de Bethe⁴², que determina que o caráter de uma representação irredutível atômico de

dimensão D_I , que pode ser reduzido em representação irredutível da simetria local da rede cristalina.

No caso das transições envolvendo elétrons que se encontram fora da camada fechada $5s^25p^6$, como por exemplo, o elétron do orbital 5d, apesar da Hamiltoniana ser a mesma, o acoplamento do íon com o campo cristalino da rede é forte e a interação spin-órbita é apenas uma pequena perturbação.

II.5.1. Blindagem da camada $4f^n$

Todo íon de terra rara ($3+$) tem como característica uma camada fechada $5s^25p^6$ que faz com que os elétrons que estão envolvidos por esta blindagem sofram menos influência do campo cristalino proporcionado pelos íons da rede hospedeira⁴⁵. Isto faz com que os elétrons da camada $4f^n$ que são óticamente ativos estejam menos sujeitos à perturbação do campo cristalino. Esta blindagem faz com que tenhamos dois efeitos: 1) abertura dos níveis (desdobramento) fazendo com que s , ℓ e j sejam bons números quânticos; 2) acoplamento elétron-fônon fraco devido à blindagem externa

II.6. Efeitos não lineares

Efeitos não lineares em materiais sob excitação ótica começaram a ser investigados somente após a utilização da excitação com laser, embora estes efeitos na eletricidade e no magnetismo sejam conhecidos desde o tempo de Maxwell. Os efeitos não lineares pela excitação ótica ocorrem durante a interação da radiação laser de alta intensidade com a matéria. Fenômenos tais como efeitos eletro-óticos e magneto-óticos, geração de segundo harmônico, amplificação paramétrica, espalhamento Raman estimulado, absorção de dois ou mais fótons, são os mais conhecidos. Mistura de ondas e auto-focalização são apenas alguns exemplos, dentre os vários fenômenos não lineares observados nos sólidos sob excitação laser de alta intensidade²⁰. As aplicações destes efeitos também são várias. Espectroscopia não-linear de alta resolução e multi-fônon são alguns exemplos.

Alguns dispositivos práticos estão vinculados aos efeitos óticos não lineares. Entre eles podemos citar os osciladores paramétricos e geradores de segundo harmônico. Normalmente para se observar efeitos óticos não lineares em um meio sólido é necessário a utilização de radiação laser de alta intensidade. De maneira geral, é preciso uma intensidade ótica da ordem de GW/cm^2 para se obter uma resposta não linear do sistema ²⁰. Um processo não linear pode ser descrito em duas partes. Na primeira parte o efeito é governado pelas equações constitutivas do campo intenso que induz uma resposta não linear no meio. Na segunda parte, o meio reage modificando o campo ótico de uma maneira não linear, cuja resposta ao campo é governada pelas equações de Maxwell.

II.6.1. Índice de refração não linear induzido pela intensidade de campo elétrico \vec{E}

Um campo elétrico ou magnético aplicado a um meio pode efetivamente modificar o índice de refração do meio. Esta mudança pode ser devido aos efeitos eletro-óticos e magneto-óticos. Quando um pulso laser de alta intensidade se propaga num material isotrópico, são induzidas mudanças no índice de refração. Os mecanismos físicos fundamentais que contribuem para a mudança do índice de refração induzida pelo campo são devidos à contribuição eletrônica, contribuição eletrostática (ou de deslocamento), reorientação molecular e outros mecanismos associados. O índice de refração é dado em primeira ordem por ²⁰:

$$n = n_0 + n_2 |E|^2 \quad \text{II.5}$$

onde n_0 é a parte linear do índice de refração e o segundo termo é a parte não linear do índice de refração e está relacionada com o valor médio do campo elétrico E . Isto significa dizer que o termo não linear depende da intensidade da radiação incidente no material. Para determinarmos a variação do índice de refração não linear (Δn) utilizamos a seguinte expressão:

$$(\Delta n)^2 = n_2 |E|^2 = \gamma I \quad \text{II.6}$$

onde I é a intensidade da luz incidente em W/cm^2 e γ está relacionado com o coeficiente linear através da relação:

$$\gamma = 4\pi / cn_0 \quad \text{II.7}$$

γ pode ser escrito como $\gamma = 4,19 \times 10^{-3} n_2/n_0 [cm^2/W]$

Um dos principais efeitos relacionados à forma de bombeamento (energia do feixe, perfil do feixe e frequência dos pulsos) é a auto-focalização (self-focusing) da radiação laser pelo meio. Além deste efeito temos ainda a não linearidade Kerr²⁰. Este fenômeno está relacionado com a polarização não linear induzida pelo campo monocromático de luz intenso. Nesse caso, a mudança no índice de refração está relacionada com a mudança na susceptibilidade elétrica do meio pela expressão:

$$\Delta n^2 = 4\pi \Delta \chi \quad \text{II.8}$$

onde χ é a susceptibilidade. Por questões de simplicidade consideramos um meio isotrópico de forma que o efeito desta não linearidade possa mudar a polarização de um feixe que se propague neste meio, dependendo da birrefringência induzida pelo bombeamento. Mesmo não havendo birrefringência induzida, ainda assim os efeitos de mudança do índice de refração podem ser significativos na propagação deste feixe, como na formação de uma lente não linear, por exemplo. Desconsiderando efeitos de polarização por birrefringência induzida, o índice de refração não linear de um meio isotrópico obtido pela equação II.5.

$$n_2 = (2\pi / n_0) \chi \quad \text{II.9}$$

Meios que obedecem a este formalismo são denominados meios Kerr. Na tabela II.6.1.1 são mostrados valores de n_2 para alguns materiais óticos.

Tabela II.6.1.1. Valores do índice de refração linear e não linear para alguns meios óticos.

Material	Índice de refração n_0	Índice não linear n_2 ($10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$)
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)	1,823	6,5
YLF_4 (YLF)	1,634; 1,631	1,3
Al_2O_3 (rubi)	1,762; 1,755	2,8

Para definirmos se está havendo efeito Kerr faz-se necessário o cálculo da potência crítica para este efeito que é dada por:

$$P_{cr} = a \frac{\lambda_0^2}{8\pi n_0 n_2} \quad \text{II.10}$$

onde $a=4$ e λ_0 é o comprimento de onda da radiação incidente²⁰.

II.6.2. Não linearidade do índice de refração devido ao efeito térmico

Esta não linearidade está relacionada com a mudança do índice de refração do meio sólido, de acordo com a intensidade absorvida do feixe laser incidente no material. Uma vez que a radiação laser tende a ser mais intensa no centro do que nas bordas, o feixe tende se propagar de forma mais lenta no centro em relação à velocidade de propagação na região das bordas. Isto causa uma mudança de propagação do feixe laser induzida pela intensidade do mesmo. Feixes estreitos (da ordem de 5mm) costumam causar danos na amostra quando a intensidade excede o limiar de dano do material.

Uma série de fatores contribuem para a mudança do índice de refração do meio, mas a distorção não linear das órbitas dos elétrons usualmente predomina. A auto-focalização da radiação laser ocorre quando o efeito de focalização devido ao

índice de refração não linear dependente da intensidade, excede o espalhamento do feixe por difração. Dado o índice de refração de um cristal, dois parâmetros caracterizam a tendência do meio apresentar a auto-focalização. O primeiro é a potência crítica para auto-focalização. É o nível de potência que conduzirá à auto-focalização da radiação laser compensando o espalhamento devido à difração. O segundo é o comprimento de focalização, o qual representa a distância na qual um feixe inicialmente colimado será capaz de causar auto-focalização no meio nos casos onde a potência excede a potência crítica do meio. Uma descrição crua do fenômeno pode ser obtida considerando um feixe circular de energia constante entrando em um meio que possua um índice de não linearidade proporcional à densidade de potência. O efeito de auto-focalização trata-se de um fenômeno de instabilidade na qual uma perturbação inicial (poeira, inhomogeneidade do índice de refração), não importa quão pequena possa ser, faz com que este efeito tome graves proporções. Desta forma o projetista do laser deve primeiramente evitar o efeito antes mesmo de estudá-lo.

II.6.2.1. Lente térmica

O bombeamento ótico não uniforme de um meio sólido leva a um coeficiente de ganho maior nas bordas do bastão laser causando um perfil de temperatura não uniforme transversalmente ao comprimento do bastão laser ²⁰. A potência de bombeamento absorvida eleva a temperatura na superfície do bastão acima da temperatura no centro do bastão. Para o caso de meios laser bombeados por lâmpadas este gradiente de temperatura causa o aparecimento de uma lente térmica negativa, a qual distorce a frente de onda do feixe que se propaga no meio. Associado com o gradiente térmico temos a fadiga do meio ativo que leva a uma bi-refringência. O efeito térmico, portanto, causa uma aberração ótica forte que pode ser parcialmente compensada pela inserção de elementos corretivos na cavidade ótica do sistema ²⁰.

Este efeito de lente térmica foi experimentalmente medido em um bastão de rubi utilizando como sonda um laser de HeNe ²⁰. O comportamento foi observado durante e depois do pulso da lâmpada flash que era de 400 μ s. O cristal de rubi apresentou a formação de uma lente térmica negativa (lente divergente) tornando-se positiva (convergente) após 120ms. Esta lente atingiu o máximo de intensidade após

250ms do término do pulso da excitação ótica. A figura II.6.2.1.1 mostra a curva calculada que melhor descreve a ação de focalização do laser de HeNe observada no bastão de rubi.

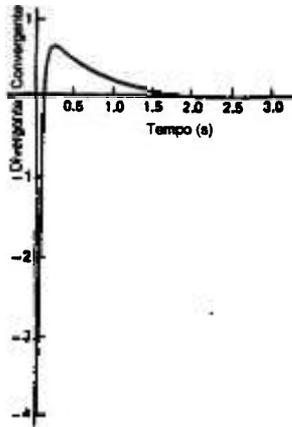


Figura II.6.2.1.1. Efeito de lente térmica dependente do tempo em uma barra de rubi de $0,48\text{cm}^{20}$.

O coeficiente de transferência de calor do rubi foi determinado como sendo $h=0,27\text{W}/\text{cm}^2\text{K}$. Foram determinados também o valor de $t=0,45\text{s}$ e $A=0,15$, onde A é o fator de resfriamento do meio (adimensional) e é inversamente proporcional à condutividade térmica. A figura II.6.2.1.2 mostra o comportamento da lente térmica em um bastão de Nd:YAG bombeado repetitivamente. Nesta figura podemos ver inicialmente a formação de uma lente divergente que após alguns segundos torna-se convergente. A uma taxa de bombeamento de de 5pps o bastão atinge o estado de equilíbrio após 5s.

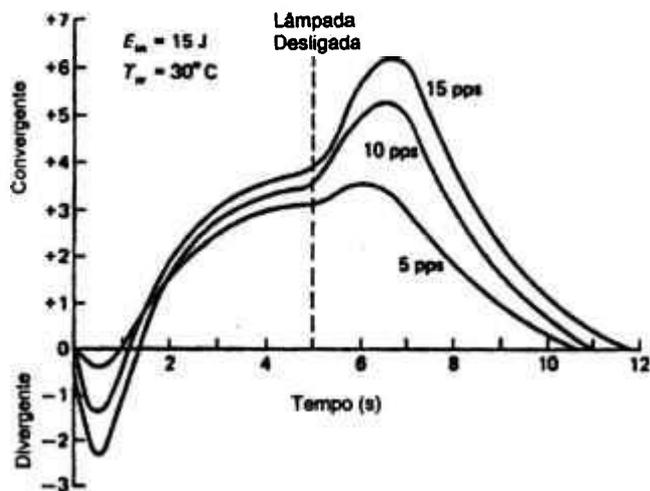


Figura II.6.2.1.2. Lente térmica em uma barra de Nd:YAG em função da taxa de repetição sob ação laser ²⁰.

Para taxas de bombeamento maiores, o estado de equilíbrio não foi alcançado antes de 5s, tempo suficiente para o sistema ser desativado. Somente após aproximadamente 6s depois da lâmpada flash ser desligada o bastão retorna ao equilíbrio térmico indicado pelo desaparecimento da lente térmica induzida.

Para o Nd:YAG o coeficiente de transferência de calor (h) foi de $0,79\text{W/cm}^2\text{K}$. A partir destes parâmetros foi calculado o valor de $A=1,9$. Se o laser tiver de operar em uma taxa acima de 5pps, o tempo entre os pulsos será bem menor que a constante de tempo térmica, fazendo com que não haja decaimento da temperatura do meio entre os pulsos. Desta forma o perfil de temperatura no bastão será idêntico ao obtido em um laser operando em regime contínuo para a mesma energia de bombeamento. Neste regime, lentes térmicas não dependem da taxa de repetição.

II.6.3. Birrefringência causada por tensão mecânica

O gradiente de temperatura induzido ao meio pela radiação laser de alta intensidade gera uma tensão mecânica na região de excitação da amostra, uma vez que esta área iluminada está sujeita a uma distorção localizada nos íons da rede causada pelo aquecimento local. Esta forma de tensão é causada pela distribuição não homogênea da temperatura do meio. A região central mais quente sofre expansão térmica, gerando o stress térmico localizado no meio. Lembrando que uma vez que o

cristal de YLF não é isotrópico teremos o stress térmico em cada uma das direções com valores distintos ²⁰.

Desta forma, as distorções óticas produzidas em uma barra ou amostra bombeada por um laser são o resultado de um gradiente de temperatura e o stress. A mudança no índice de refração na região iluminada pode então ser separado em duas componentes de forma que

$$n(r) = n_0 + \Delta n(r)_T + \Delta n(r)_\epsilon \quad \text{II.10}$$

onde $n(r)$ é o índice de refração radial à distância r do centro, e n_0 é o índice de refração no centro da barra. $\Delta n(r)_T$, $\Delta n(r)_\epsilon$ são respectivamente as variações do índice de refração dependentes da variação de temperatura do meio e da tensão mecânica localizada produzida na rede cristalina respectivamente.

A mudança do índice de refração dependente da temperatura pode ser escrito como

$$\Delta n(r)_T = [T(r) - T(0)] \left(\frac{dn}{dT} \right) \quad \text{II.11}$$

onde $\frac{dn}{dT}$ é a mudança no índice de refração causada pelo gradiente de temperatura.

A tabela II.6.2.2 apresenta alguns valores de $\frac{dn}{dT}$ para algumas matrizes hospedeiras.

Tabela II.6.2.2. Variação do índice de refração em função da temperatura ⁴⁶.

material	$\frac{dn}{dT}$ ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)	8,9
YLF_4 (YLF)	-2,0; -4,3
Al_2O_3 (rubí)	11,7; 12,8

II.7. Espectroscopia ótica dos lantanídeos

A espectroscopia ótica dos lantanídeos representou um importante papel no desenvolvimento da teoria atômica ⁴⁷. Desde a década de 30 vêm sendo desenvolvidos experimentos e modelos que permitem caracterizar os elementos lantanídeos.

White em 1934 ⁴⁸ e Condon-Shortley em 1935 ⁴⁹ foram dos primeiros a determinar os níveis de energia dos íons livres a partir da teoria atômica desenvolvida com auxílio da mecânica quântica. No entanto, até a década passada era quase impraticável determinar todos os níveis devido à necessidade de ajustes com mais de 30 parâmetros. Blaise ⁵⁰ e Crosswhite-Newman ⁵¹ em 1984, independentemente, puderam realizar tais determinações graças à velocidade e eficiência dos computadores modernos. A espectroscopia destes íons em cristais se desenvolveu mais lentamente que a espectroscopia de íons livres em solução aquosa. No entanto é a espectroscopia dos terras raras (3+) nos sólidos que causou maior interesse e apresentou maior relevância para aplicações devido à possibilidade de alterações das propriedades dos íons quando se muda a matriz hospedeira. A teoria atômica foi desenvolvida a partir de uma dicotomia básica: utilização ou não da Teoria de Grupos.

Alguns pesquisadores como Slater, Condon-Shortley e White afirmavam ser possível tratar tudo somente com a mecânica quântica sem a utilização da Teoria de Grupos, enquanto outros como Weyl ^{52, 53}, Wigner ^{54, 55} e van de Waerden ⁵⁶ desenvolveram a teoria atômica extremamente dependente da Teoria de Grupos.

A principal restrição à utilização da Teoria de Grupos residia na abstração necessária para derivar fórmulas que pareciam intuitivas em mecânica quântica. No entanto os dois enfoques permitiam abstrair significado físico para os resultados obtidos, sendo que a diferença entre os dois enfoques era apenas uma questão de linguagem.

Para determinar os números quânticos J aceitáveis após a composição de L e S por exemplo, é necessário utilizar a equação de Clebsch-Gordan ⁴⁶ derivada para o grupo $U(2)$ usando como base os monômios das duas representações irredutíveis das dimensões $2S+1$ e $2L+1$, na Teoria de Grupos. No modelo vetorial descrito com auxílio da mecânica quântica, os números quânticos J aceitáveis estão relacionados com os comprimentos inteiros resultantes da soma vetorial entre L e S . O último

enfoque tem uma imagem mais potente e permite maior desenvolvimento da intuição física. Porém em outras ocasiões como no caso da expressão de um determinado estado J como uma superposição de auto-estados de S e L cujos auto-valores são os coeficientes de Clebsh-Gordan, o enfoque da Teoria de Grupos permite uma solução mais elegante afirmando que a função base para a dimensão de J pode ser expressa como uma combinação linear das bases do Produto de Kronecker ⁵³ das dimensões de S e L .

II.8. Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt é a mais utilizada e com certeza uma das mais bem sucedidas teorias para caracterizar quantitativamente as transições f-f em cristais e vidros dopados com terras-raras ^{57, 44, 58}. Na técnica padrão de Judd-Ofelt, os três parâmetros de Judd-Ofelt são determinados a partir das medidas da intensidade de oscilador de absorção para transições do estado fundamental ⁵⁹. Uma das condições importantes é que a diferença entre a intensidade de oscilador medida e calculada seja a menor possível. Estes parâmetros podem ser utilizados para calcular a intensidade de oscilador de emissão ou absorção entre dois níveis excitados quaisquer. Isto permite uma estimativa quantitativa da secção de choque de emissão estimulada ou absorção de estado excitado. Para obtermos parâmetros confiáveis devemos usar no cálculo pelo menos cinco ou seis transições do estado fundamental. A aproximação de Judd-Ofelt está baseada nos dados de absorção ótica do íon no cristal ou vidro. Antes de mais nada, as regras de seleção para dipolo elétrico e magnético devem ser consideradas. As regras de seleção para dipolo elétrico são ⁷:

$$\Delta\ell=\pm 1, \Delta S=0, \quad |\Delta L|, |\Delta J| \leq 2\ell \quad \text{II.12}$$

Para os lantanídeos, $\ell=3$. As regras de seleção para dipolo magnético são

$$\Delta S=\Delta L=0, \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{II.13}$$

Na teoria de Judd-Ofelt a contribuição de uma transição de dipolo elétrico forçado pode ser calculada através da intensidade de oscilador de uma transição de um nível J para um nível J' utilizando a relação ⁶⁰:

$$S_{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle \Psi J | U^t | \Psi J' \rangle \right|^2 \quad \text{II.14}$$

onde U^t é a matriz dos elementos de transição e a contribuição de dipolo magnético é dada por:

$$S_{md} = \sum_{t=2,4,6} \left(\frac{h}{4\pi mc} \right)^2 \left| \langle \Psi J | L + 2S | \Psi J' \rangle \right|^2 \quad \text{II.15}$$

onde m é a massa do elétron, h é a constante de Planck, J é o momento angular do nível inicial da transição, Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 são os três parâmetros Judd-Ofelt obtidos através do cálculo das intensidades de oscilador a partir de valores experimentais ^{24, 25}. Os elementos de matriz reduzida do tensor operador são considerados não sensíveis ao meio onde o íon se encontra. Se N absorções a partir do estado fundamental são medidas, então a eq. II.14 pode ser escrita N vezes uma para cada transição. Colocando N equações deste modo sugere uma relação funcional linear entre a intensidade de oscilador f e as três variáveis independentes x , y e z , com Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 (parâmetros Judd-Ofelt) como os coeficientes constantes. Os parâmetros Judd-Ofelt foram calculados para a matriz de YLF dopada com diferentes terras raras. O resultado está na tabela II.8.1.

Tabela II.8.1. Parâmetros de intensidade Judd-Ofelt Ω e δ RMS (root-mean square error)⁶⁰.

Cristal	Ω_2	Ω_4	Ω_6	δ
	(10^{-20} cm^2)	(10^{-20} cm^2)	(10^{-20} cm^2)	(10^{-20} cm^2)
LiYF ₄ :Nd ³⁺	0,93	2,55	4,98	0,18
LiYF ₄ :Er ³⁺	1,70	1,06	1,24	0,195
LiYF ₄ :Tm ³⁺	3,54	0,29	1,40	0,3
LiYF ₄ :Ho ³⁺	0,96	2,05	1,43	0,177

II.9. Excitação multifotônica

Este processo, que é baseado na conversão ascendente ^{61, 62, 63, 64} é caracterizado por emissões óticas em frequências maiores que a frequência de bombeamento. A excitação multifotônica do íon de Nd (3+) consiste de uma absorção sequencial de três fótons de 532nm pelos níveis intermediários da camada $4f^3$. Para isso é necessária uma absorção ressonante de cada fóton por um nível intermediário do íon. O processo está ilustrado na figura II.9.1. Este processo de três fótons implica também o envolvimento de emissões produzidas por um processo de dois e de um fóton. Esses níveis intermediários metaestáveis envolvidos no processo multifotônico também emitem e podem ser observados independentemente com a discriminação temporal adequada do sistema de medida de fluorescência.

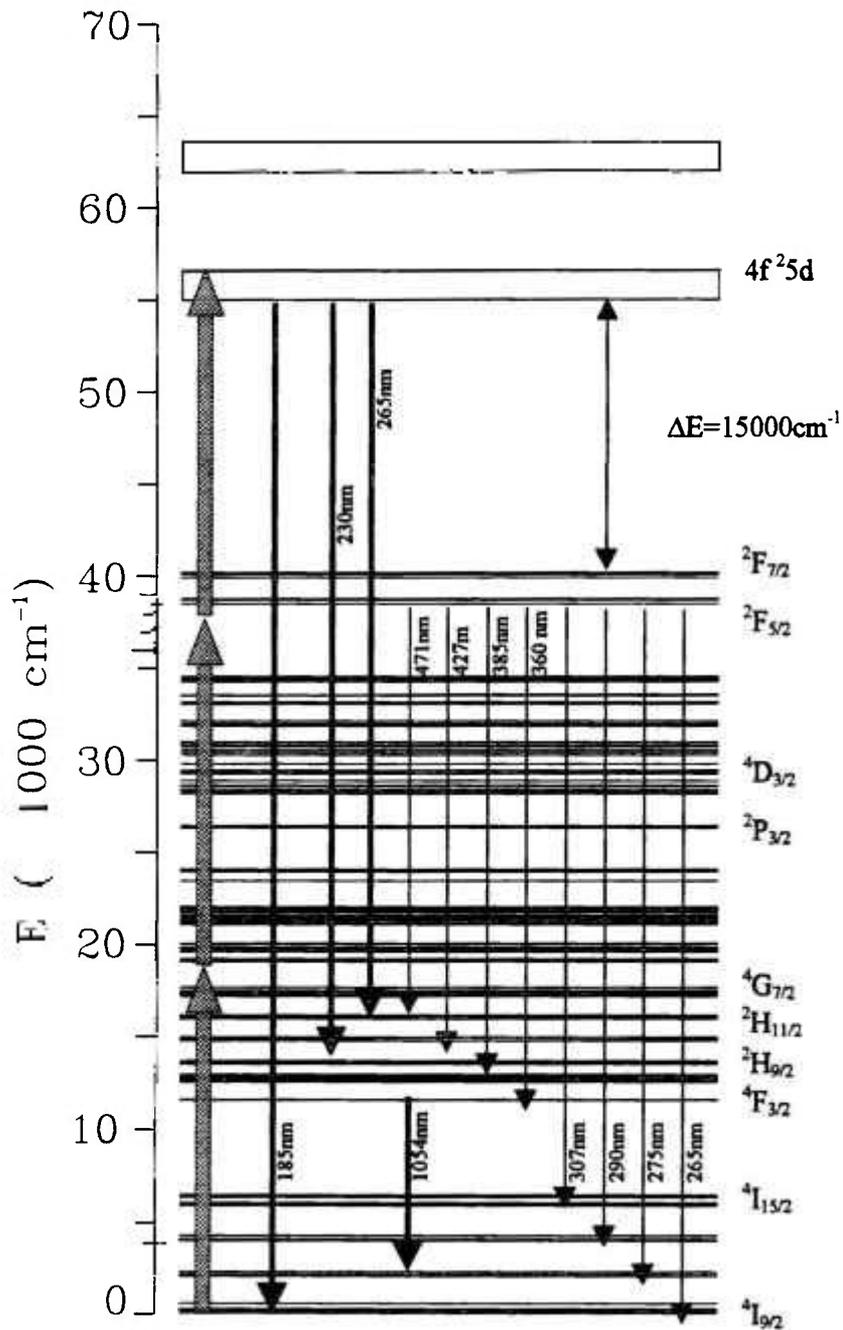


Figura II.9.1. Diagrama de níveis do Nd:YLF à 300K. As setas (conversão ascendente) indicam os processos de absorção sequencial (excitação multifotônica em 532nm). As setas (conversão descendente) indicam as transições radiativas observadas no UV, visível e infravermelho.

Na figura II.9.2 ilustramos os níveis do Nd(3+) e Gd(3+) no cristal de YLiF₄ (YLF), onde podemos notar que existe uma quasi-ressonância entre o nível ²F_{3/2} do Nd (3+) com o nível ⁶I_{7/2} do Gd (3+) próximo de 38000cm⁻¹ (região de excitação em

532nm por 2 fótons), o que favorece a transferência de energia do estado excitado do Nd (3+) para o Gd (3+). Isso faz com que ocorra a interrupção do processo de absorção sequencial do terceiro fóton de 532nm pelo Nd (3+) numa matriz que contenha Nd e Gd juntos. Por esse motivo não se observa a emissão UV proveniente da configuração $4f^25d$ do Nd no cristal de Nd:GLF.

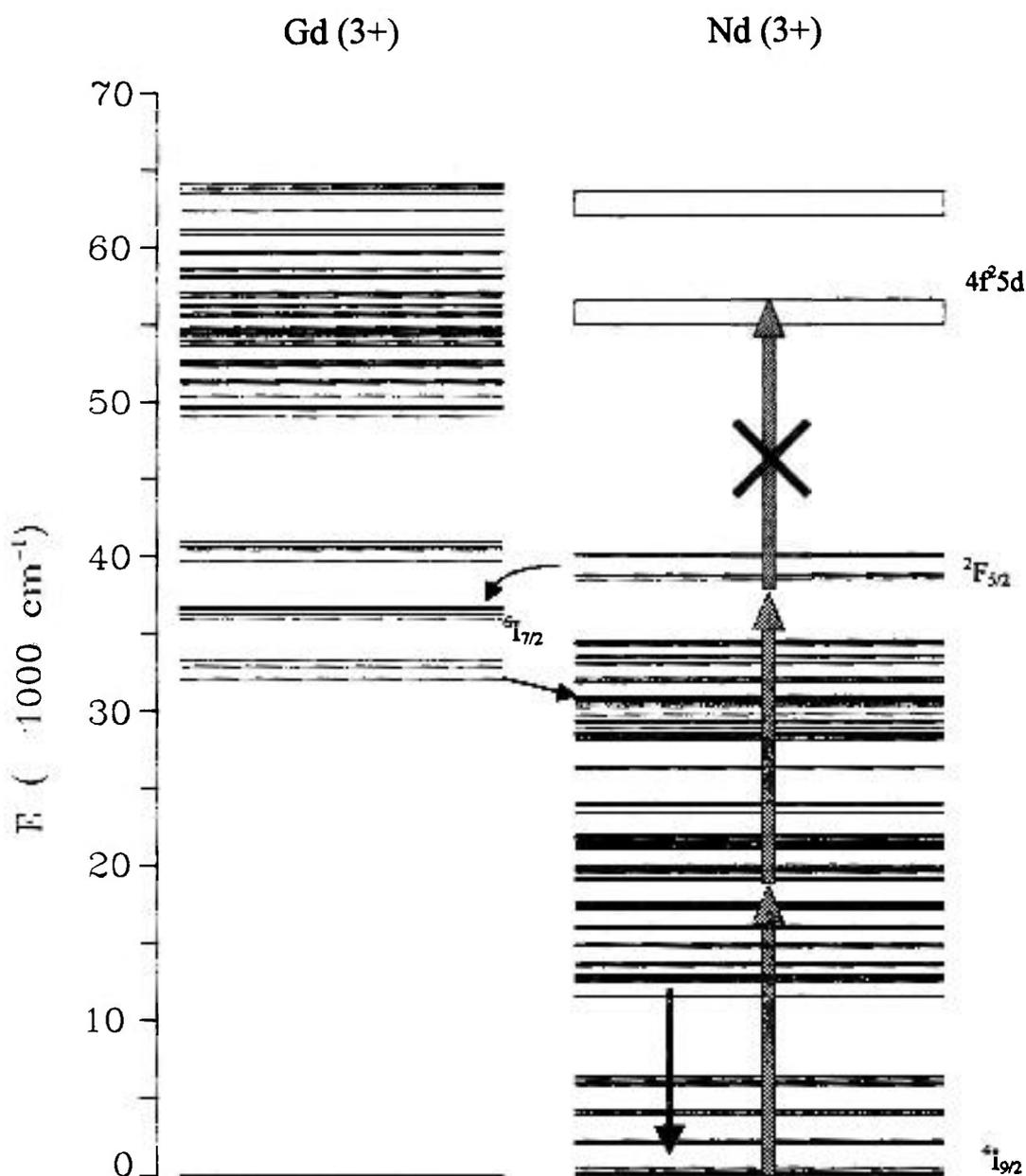


Figura II.9.2. Diagrama de níveis do Gd:YLF e do Nd:YLF à temperatura ambiente, onde a seta fina indica a transferência de energia entre o Gd (3+) e o Nd (3+). Sugestão de alteração do processo multifotônico de excitação do Nd no cristal de Nd: GdLiF₄ (GLF).

Capítulo

III

Considerações teóricas

III.1. Processos independentes da concentração ou processos envolvendo um íon

III.1.1. Processo radiativo

Uma radiação eletromagnética externa pode interagir com os elétrons dos íons presentes na rede cristalina, e essa interação pode ser descrita utilizando-se operadores de multipolo elétrico ou magnético ⁶⁵.

Para a comparação entre os diferentes tipos de interação, utiliza-se uma quantidade adimensional chamada intensidade de oscilador, f , que para uma interação de dipolo elétrico é dada pela equação abaixo:

$$f(ab) = \frac{1}{g_a} \sum_{a,b} \frac{8\pi^2 m \nu}{3\hbar e^2} |(b|D|a)|^2 \quad \text{III.1}$$

onde a representa o estado inicial e b o estado final de uma transição radiativa podendo ser emissão ou absorção, cuja energia é $h\nu = |E_b - E_a|$. A constante g_a é a degenerescência do estado inicial, D é o operador de dipolo, m e e são a massa e a carga do elétron, respectivamente. Para uma transição de dipolo elétrico temos $f \approx 1$ enquanto que uma transição de dipolo magnético apresenta $f \approx 10^{-6}$. As transições permitidas por dipolo elétrico forçado ocorrem para os íons de terras raras em cristais com $f \approx 10^{-6}$.

A probabilidade (s^{-1}) de emissão espontânea obtida pela relação de Einstein (A_r) para uma transição radiativa entre os níveis a e b , devido a uma interação de dipolo elétrico, é descrita pela equação III.2.

$$A_r(\nu) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{8\pi^2 \nu^2 e^2}{mc^3} \left[\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 n \right] f(ab) \quad \text{III.2}$$

onde n é o índice de refração. Nessa expressão foram empregadas as unidades em SI , sendo idênticas para o sistema cgs se for omitido o termo $1/4\pi\epsilon_0$.

Se A_r corresponder somente a um único processo de emissão radiativa do nível b para o nível a , então teremos:

$$A_r = \frac{1}{\tau_r}$$

III.3

onde τ_r é o tempo de decaimento radiativo do nível b . Para uma transição de dipolo elétrico permitida, o tempo de decaimento é da ordem de 10ns enquanto que para os íons de terras raras (3+) este tempo varia entre μs a ms .

III.2. Processo de conversão ascendente (upconversion)

Lasers baseados em processos de conversão ascendente estão entre as mais eficientes fontes de radiação coerente na região do ultravioleta até o visível⁵⁰. Estas emissões laser, seja no modo contínuo ou pulsado têm fornecido soluções práticas em diversas aplicações desde tratamento e diagnósticos médicos até aplicações na indústria. O processo de conversão ascendente está relacionado geralmente, à transferência de energia que tem início na absorção de fótons. O processo de conversão ascendente se caracteriza por emissões com energia maior do que a energia de bombeamento. Em outras palavras, a emissão óptica a partir do estado excitado ocorre em um comprimento de onda menor que o comprimento de onda de bombeamento. A conversão ascendente necessita da absorção sequencial de dois ou mais fótons. Uma condição para ocorrer um processo eficiente de conversão ascendente é que o sistema tenha um nível intermediário metaestável de energia entre o estado fundamental e o nível emissor. Este nível age como um reservatório de energia. Uma absorção sequencial de dois fótons gera a conversão ascendente como é ilustrada na figura III.2.1. para um sistema simples de três níveis.

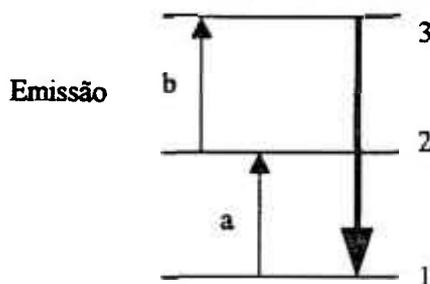


Figura III.2.1. Absorção sequencial de dois fótons de bombeamento.

Neste processo um fóton de bombeamento “a” popula um estado metaestável 2. Um segundo fóton “b” popula o estado metaestável 3. Neste processo de duas etapas podemos ter emissões de qualquer um dos níveis envolvidos no processo. Os elementos terras raras (3+) são os únicos nos quais as transições internas da configuração $4f^n$ são substancialmente blindadas da influência externa do campo cristalino da matriz hospedeira.

III.2.1. Conversão ascendente devido à absorção sequencial de dois fótons

Também conhecida como absorção sequencial em duas etapas, é o processo de conversão ascendente mais conhecido³⁰. Este processo foi discutido por Bloembergen como base para um contador infravermelho quântico⁶⁶. O estado de maior energia é populado após a absorção sequencial de dois fótons. O primeiro fóton popula um estado intermediário de tempo de vida longo. Este estado tem energia compreendida entre o estado fundamental e o estado fluorescente acima. Um segundo fóton excita o íon a partir deste nível até o nível emissor acima.

III.2.2. Conversão ascendente cooperativa com transferência de energia

Uma das condições para este processo ocorrer é a presença de um estado metaestável de energia no meio. Muitos íons que se mostraram eficientes na absorção de dois fótons sequencial também são adequados para o processo de conversão ascendente com transferência cooperativa de energia⁵⁰. Para alguns íons este processo é mais eficiente do que a conversão ascendente por absorção de dois fótons sequencial. O processo de conversão ascendente cooperativo tem a grande vantagem de necessitar de apenas um fóton de bombeamento com alta intensidade, evitando assim os problemas de alinhamento quando se usa dois lasers de bombeamento distintos.

Nas primeiras pesquisas sobre este mecanismo realizadas nos anos 60 foram utilizados cristais fluoretos codopados com íons de terras raras (3+). Um dos íons

tipicamente utilizados era o Yb^{3+} na função de sensitizador. O sensitizador serve com um doador de energia, absorvendo a radiação visível ou infravermelha e transferindo cooperativamente esta energia para um íon codopante em uma ou mais etapas. Na maioria dos experimentos o codopante era o Er^{3+} , Ho^{3+} ou Tm^{3+} . Interações cooperativas sucessivas doador-aceitador produzem emissão visível a partir do estado excitado do íon aceitador.

Em cristais dopados simplesmente, o processo de conversão ascendente cooperativa é um pouco diferente, uma vez que o estado metastável pode ser populado indiretamente pela absorção e subsequente relaxação não radiativa.

III.3. Intensidade de oscilador

Esta é uma grandeza utilizada para quantificarmos a força das transições eletrônicas. Este conceito foi desenvolvido por Lorentz e outros na teoria clássica da interação da radiação com a matéria. Basicamente esta grandeza define o número de osciladores de dipolo elétrico do átomo (ou íon) que poderiam ser estimulados pela radiação incidente⁷. Esta quantidade adimensional define a força da transição. Para transições fortemente permitidas este valor se aproxima da unidade. A intensidade de oscilador é dada por:

$$f_{ij} = 1,5 \cdot 10^4 \frac{\lambda_0^2}{\left[\frac{1}{3}(n^2 + 2) \right]^2 n} A_{ij}^e \quad \text{III.4}$$

onde λ_0 é comprimento de onda da radiação, n é o índice de refração, A_{ij}^e é a probabilidade de transição $i \rightarrow j$ em (s^{-1}). O tempo de vida radiativo do estado excitado i é obtido pela relação:

$$\sum_j A_{ij}^e = \frac{1}{\tau_{rad\,i}} \quad \text{III.5}$$

onde

$$\beta_{ij} = A_{ij}^e \tau_{rad\,i} \quad \text{III.6}$$

β_{ij} é chamado de razão de ramificação da emissão ($i \rightarrow j$).

Podemos ter também transições de dipolo magnético, cuja a intensidade de oscilador pode ser dada por:

$$f_{ij} = 1,5 \times 10^4 \frac{\lambda_0}{n^3} A_{ij}^e \quad \text{III.7}$$

Transições como quadrupolo elétrico também são possíveis embora a probabilidade de ocorrer seja bem menor. As intensidades relativas das transições de dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico são dadas respectivamente por $1:10^{-4}:10^{-5}$.

Capítulo

IV

Procedimiento experimental
e metodología

IV.1. Materiais e métodos

Os materiais deste trabalho são cristais de LiYF_4 (YLF) dopados com íons de Nd (3+) com concentrações de 0,5 e 1 mol%. Foram crescidos também cristais de YLF com uma gradativa substituição do ítrio pelo lutécio, além do Nd(3+). Estes cristais foram: $\text{Lu}(9\%)\text{Y}(91\%)\text{LiF}_4$, $\text{Lu}(30\%)\text{Y}(70\%)\text{LiF}_4$, $\text{Lu}(47\%)\text{Y}(53\%)\text{LiF}_4$ e $\text{Lu}(100\%)\text{LiF}_4$ (LLF). Concentrações maiores de que 1 mol% para o Nd causam precipitação no crescimento devido ao coeficiente de segregação do Nd nesta matriz. Este coeficiente está relacionado à capacidade de incorporação do dopante pela matriz. O cristal de $\text{Nd}:\text{GdLiF}_4$ admite uma concentração de até 4 mol% (coeficiente de segregação igual a 0,4). Foi crescido um cristal com concentração de 1 mol%. Foi também crescido um cristal de GLF puro para comparação. Para a matriz de LLF dopada com Nd(3+) não foi determinado ainda o coeficiente de segregação, mas espera-se um valor menor que 0,33. Um fato interessante é que nos cristais mistos dopados com Nd(3+) não houve mudanças significativas no coeficiente de segregação.

Todos os cristais utilizados foram crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais da Divisão de Materiais Optoeletrônicos pelo método de Czochralski^{67, 68}. Neste método o material de partida para o crescimento é sintetizado a partir de uma mistura de YF_3 e LiF , e purificado com a técnica do refino por zona sob atmosfera reativa de HF. Em seguida o material sintetizado é triturado e colocado em um forno, e aquecido até a temperatura de fusão dos componentes (“melt”). Uma semente é colocada em contato com o material fundido permitindo assim o crescimento do cristal à medida que a semente é puxada para fora do “melt”. Esta semente vai definir a orientação do crescimento do cristal. Posteriormente o cristal orientado é cortado de forma que o eixo c esteja contido na face perpendicular à incidência da luz de medida. Para isso utilizamos o seguinte método: o cristal era colocado entre estes dois polarizadores cruzados de forma que a luz não polarizada de uma lâmpada fosse totalmente extinta. Dependendo da orientação do cristal a luz era transmitida. Quando o eixo c do cristal estiver perpendicular ao plano dos polarizadores, durante a rotação completa do cristal em torno de um eixo perpendicular aos polarizadores, a imagem não sofrerá modificações na intensidade da luz transmitida.

Assim foi possível cortar as amostras na orientação indicada na figura IV.1.1. Tivemos um cuidado especial com o polimento das mesmas para que estas

amostras tivessem boa qualidade ótica (o mais transparente possível). Este cuidado é justificado pelo fato que na região de emissão de interesse (UV) a qualidade ótica do cristal é fundamental. A figura IV.1.1 ilustra a orientação utilizada nas medidas espectroscópicas de absorção e de emissão luminosa.

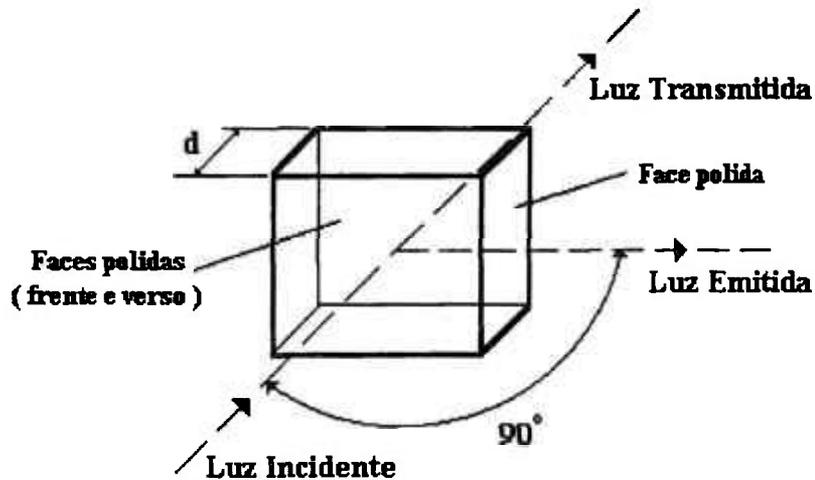


Figura IV.1.1. Faces polidas do cristal de YLF.

As concentrações das amostras foram determinadas pelo método de fluorescência de raio X. Na tabela IV.1.1 temos as concentrações e a espessura de cada uma das amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela IV.1.1. características das amostras.

amostra	Concentração de Nd (mol%)	Espessura (mm)
Nd:YLF	1,3	1,9
Nd:GLF	1,0	1,9
GLF	0	1,3
Nd:LYLF	1,3	1,5
Nd:LLF	1,0	2,4

As características de cada uma das matrizes utilizadas neste trabalho estão relacionadas na tabela abaixo.

Tabela IV.1.2. Parâmetros principais das amostras ²².

cristal	a	b	c	Densidade(g/cm ³)	Índice de refração
	(Å)				(visível)
Nd:YLF	5,26	5,26	10,94	3,97	1,44
Nd:LLF	5,13	5,13	10,55	5,96	1,43
Nd:GLF	5,21	5,21	10,96	5,35	1,44

As mudanças nos parâmetros de rede e no índice de refração com o aumento da substituição do Y(3+) pelo Lu(3+) não são significativas. Todos os cristais utilizados são transparentes no intervalo de 200 a 1000nm, fazendo com que os mesmos sejam bons hospedeiros do íon de Nd(3+).

IV.2. Sistema de medidas de absorção ótica

Os espectros de absorção das amostras foram medidos utilizando-se um espectrofotômetro de absorção ótica Varian, modelo Cary 17D/OLIS interfaceado por um microcomputador. O Cary17D/OLIS realiza medidas de absorção ótica em diferentes comprimentos de onda, tais como na região do visível, ultravioleta e infravermelho, podendo cobrir uma região do espectro de 190nm a 2500nm e cujos espectros podem ser analisados utilizando programas específicos de PC como o Origin. Podemos eventualmente efetuar medidas de absorção ótica em baixas temperaturas utilizando um criostato refrigerador que opera a 10K.

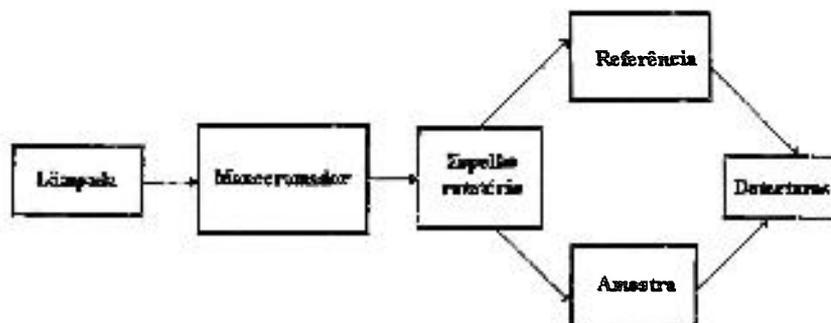


Figura IV.2.1. Esquema do funcionamento do Cary17D.

Seu funcionamento consiste na utilização de um duplo feixe de luz com um comprimento de onda selecionado, sendo que um feixe passa pela amostra e o outro por uma referência (ar). A luz proveniente de dois tipos distintos de lâmpada cobrem a região do UV, visível e infravermelho, sendo dispersa por um monocromador que seleciona o comprimento de onda de medida, direcionando-o aos dois compartimentos de medida. A amostra é fixada num porta amostra retangular com a face anterior perpendicular ao feixe. Os dois feixes de medida são então direcionados para o detector que mede suas intensidades luminosas transformando-as em sinais elétricos. Esses sinais chegam a um circuito elétrico que calcula, por meio de amplificadores operacionais, a densidade ótica que é o logaritmo da razão entre o sinal proveniente da amostra e da referência. Uma vez realizada tal operação, os resultados são enviados ao microcomputador onde são registrados. Posteriormente os espectros são analisados utilizando-se o programa de tratamento de dados como o Origin.

IV.3. Sistema de espectroscopia de emissão luminosa com excitação laser pulsada de 4ns

O sistema de espectroscopia de emissão com resolução temporal de 20ns consiste num sistema de medida de luminescência excitada por um laser pulsado de Nd:YAG operando em 532nm com uma energia por pulso que pode ser variada de 1 a 250mJ, com 4ns de duração e 10Hz. Para os experimentos desenvolvidos neste trabalho foram utilizadas energias entre 50 e 400μJ. Estas condições de bombeamento permitiram a utilização de uma potência da ordem de 10^7W/cm^2 . Disposto perpendicularmente à excitação, encontra-se um monocromador Kratos de 0,25m com resolução de 0,1nm, onde pode ser feita a seleção do comprimento de onda da emissão para monitoração. Na figura seguinte descrevemos o sistema utilizado nas medidas de emissão com discriminação temporal (discriminação das emissões no tempo). Os sinais foram discriminados no tempo pelo processador de sinal EGG/PAR modelo 4402 com Box-Car Averager com saída interfaceada a um microcomputador PC pela porta GPIB ou pelo osciloscópio digital Tektronix modelo TDS410A.

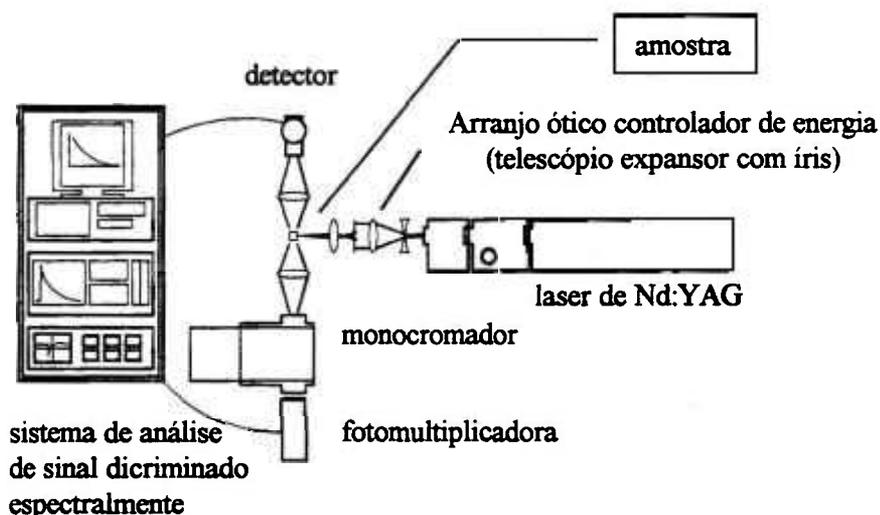


Figura IV.3.1. Sistema de medida de espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo.

Este monocromador analisador possui uma grade de difração que pode ser substituída conforme a região de interesse. O laboratório está equipado com quatro

grades de difração com eficiência máxima ou “blaze” em 240nm, 1000nm, 2100nm e 2600nm. No caso das medidas efetuadas neste trabalho foi utilizada uma grade com “blaze” em 240nm que nos garantiu uma boa resposta na região do UV, conforme mostramos na figura IV.3.2. O detector utilizado era uma fotomultiplicadora EMI(SI-9684QB ou S20-9558QB) refrigerada a -20°C . As curvas de eficiência das grades e dos detectores utilizados são mostradas na figuras IV.3.2 e IV.3.3.

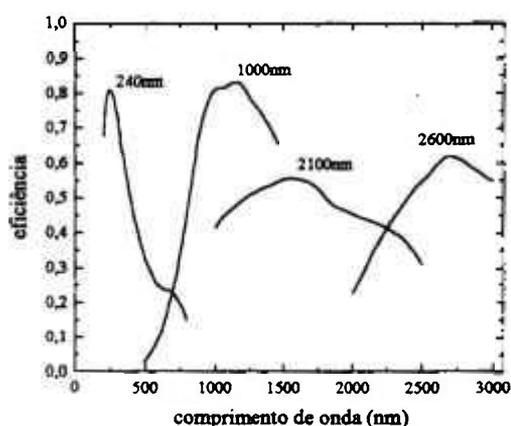


Figura IV.3.2. Eficiência das grades de difração do Kratos com blaze em 240nm, 1000nm, 2100nm e 2600nm.

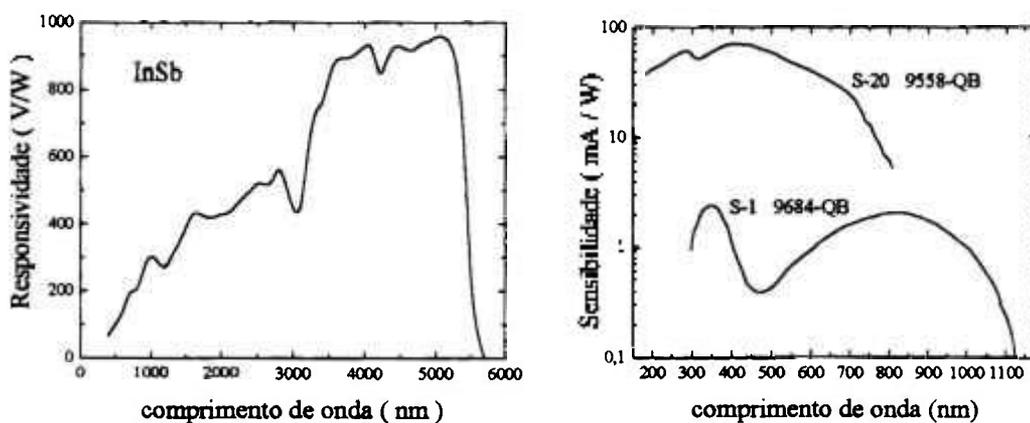


Figura IV.3.3. Desempenho do detector de InSb (Judson) e das fotomultiplicadoras (S1 e S20).

Utilizando-se as curvas de eficiência da grade e do detector efetuamos a correção dos espectros de fluorescência medidos.

Para se evitar o efeito de auto-focalização do laser nas amostras e minimizar outros efeitos foto-mecânicos induzidos pelo feixe de bombeamento em 532nm de alta intensidade utilizamos um arranjo controlador de energia. Devido aos pulsos de 4ns com alguns mJ, há criação de uma lente térmica no cristal na direção de incidência do laser, com o conseqüente dano permanente localizado no cristal devido a existência do “ponto quente” do feixe do laser. Para evitar tais danos utilizamos um telescópio expansor do feixe de bombeamento associado a uma filtragem espacial efetuada por uma íris com abertura de 2mm de forma a reduzir a energia do laser para $\sim 100\mu\text{J}$. O arranjo ótico controlador de energia utilizado é descrito na figura IV.3.4.

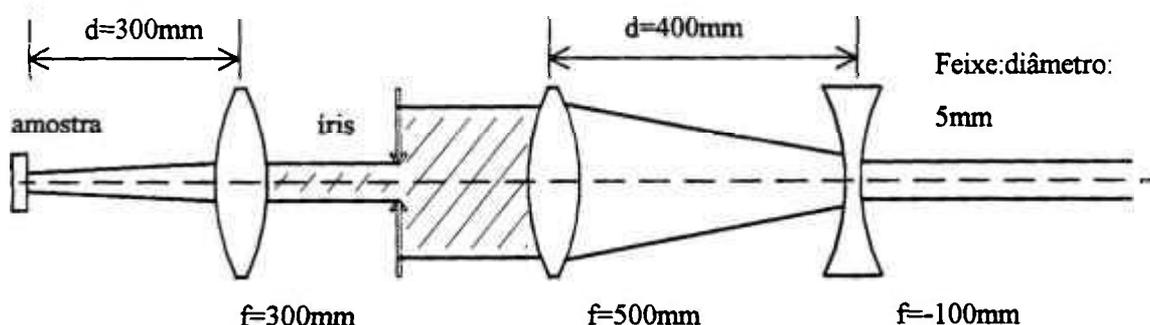


Figura IV.3.4. Arranjo ótico controlador de energia: telescópio expansor de 5 vezes com íris de redução.

Com esse telescópio pudemos reduzir a energia do feixe incidente de um fator de até 100 vezes, produzindo pulsos de excitação de até $400\mu\text{J}$. Conseqüentemente observamos a melhora da razão sinal/ruído da fluorescência UV induzida pela excitação multifotônica. Desta forma, com abertura de 2mm da íris, asseguramos uma redução na energia de excitação de um fator 100 a 120, garantindo assim um feixe de boa qualidade com uma energia sintonizável de 50 a $400\mu\text{J}$ com boa estabilidade de operação, evitando assim os efeitos de auto-focalização, cujo limiar no YLF é estimado ser da ordem de 2mJ^6 para um bombeamento focalizado no meio.

Capítulo

V

Resultados e discussões

V.1 Absorção ótica

Nesta etapa foram feitas as medidas de absorção ótica dos cristais de YLF, LLF e GLF dopados com íons de Nd (3+), todos à temperatura ambiente de aproximadamente 300K. Foi também feita medida da absorção ótica do cristal de GLF puro. Esses cristais foram fixados no porta amostra do Cary17D/OLIS, obtendo-se a densidade ótica (*D.O.*) que é dada por:

$$D.O. = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{V.1}$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente e I é a intensidade de luz transmitida pelo cristal.

A comparação entre a intensidade luminosa que incidem na amostra e a que são transmitidas permitem determinar quanto dessa intensidade de radiação é absorvida pela impureza presente no material de acordo com a Lei de Beer que é dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad \text{V.2}$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente, α é a constante de absorção da amostra em cm^{-1} e d é a espessura da amostra em cm .

A figura V.1.1 mostra o espectro de absorção ótica do Nd(3+) no YLF na região do UV até o infravermelho próximo.

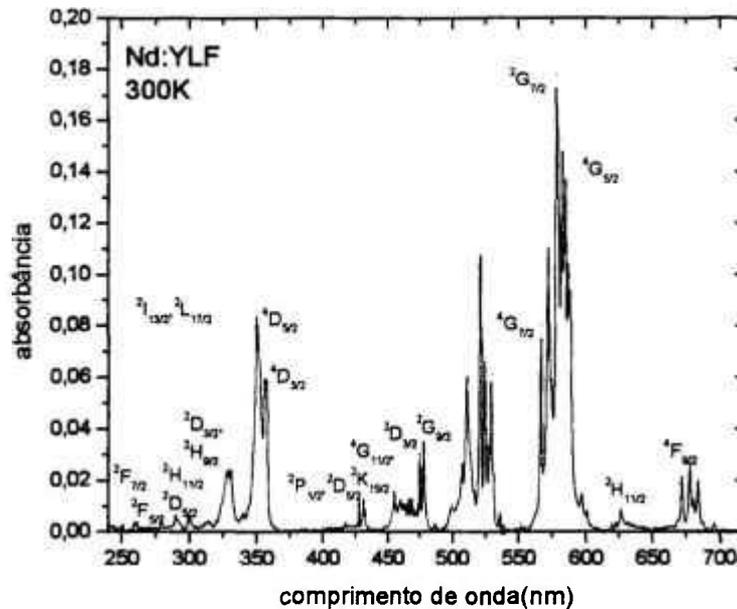


Figura V.1.1. Espectro de absorção do Nd(3+) :YLF a 300K com a amostra posicionada com eixo c contido no plano perpendicular à direção de incidência do feixe de medida e paralelo à direção vertical (espectro de absorção não polarizado).

O espectro de absorção apresentado na figura V.1.1 mostra as transições do estado fundamental $^4I_{9/2}$ para os primeiros estados excitados do íon de Nd (3+) no YLF, onde podemos notar que existe pequena absorção em 532nm onde ocorre a excitação intensa pelo laser Brilhante B(2 ω). O espectro de absorção apresentado na figura V.1.2 mostra as transições do estado fundamental para os primeiros estados excitados do íon de Nd(3+) no cristal de LLF, onde novamente podemos notar que existe uma absorção discreta em 532nm.

A figura V.1.3 mostra o espectro de absorção do Nd (3+) no cristal de GLF. No caso do Nd:GLF existe uma ressonância do estado $^2F_{5/2}$ do Nd (3+) atingido pela absorção sequencial de 2 fótons em 532nm com o estado $^6I_{7/2}$ do Gd (3+), que é um íon constituinte da rede cristalina. Portanto, deve existir uma forte transferência da energia de excitação do Nd para o Gd, dificultando a excitação da configuração 4f^{25d} que gera fluorescência na região do UV. Dessa forma, não observamos a terceira etapa do processo de absorção de três fótons no cristal de Nd:GLF e como decorrência, a não observação da fluorescência UV em ns (transição rápida).

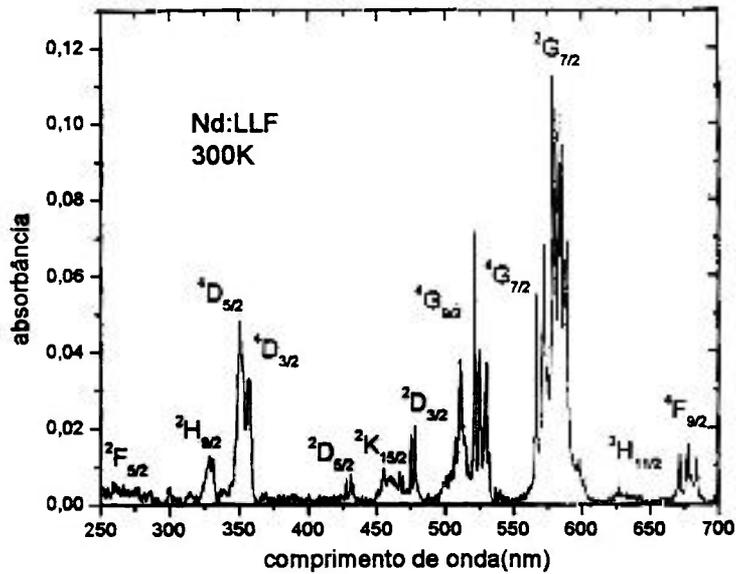


Figura V.1.2. Espectro de absorção do Nd(3+) :LLF a 300K com a amostra posicionada com eixo c contido no plano perpendicular à direção de incidência do feixe de medida e paralelo à direção vertical (espectro de absorção não polarizado).

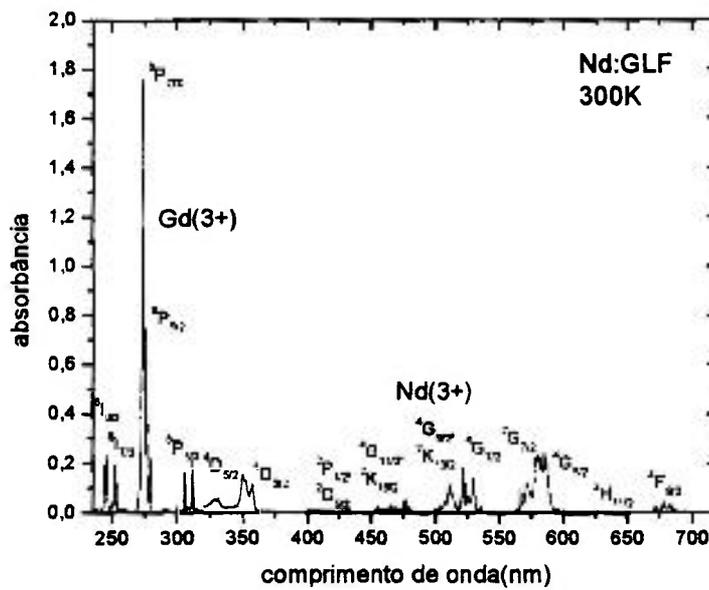


Figura V.1.3. Espectro de absorção do Nd(3+) :GLF a 300K com a amostra posicionada com eixo c contido no plano perpendicular à direção de incidência do feixe de medida e paralelo à direção vertical (espectro de absorção não polarizado).

A figura V.1.4 mostra o espectro de absorção do GLF puro, destacando-se as transições do estado fundamental do Gd(3+) para os estados ${}^6P_{3/2}$, ${}^6P_{7/2}$ e ${}^6I_{7/2}$. A comparação desse espectro de absorção com os apresentados na figura V.1.3 mostra que as bandas de absorção na região do UV provenientes do Gd(3+) são mais intensas do que as do Nd(3+) devido à grande diferença de concentração desses íons na rede cristalina.

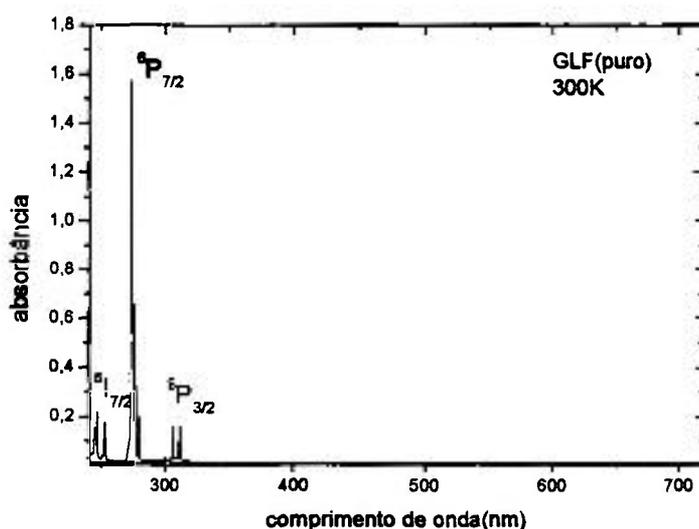


Figura V.1.4. Espectro de absorção do GLF(puro) a 300K com a amostra posicionada com eixo c contido no plano perpendicular à direção de incidência do feixe de medida e paralelo à direção vertical (espectro de absorção não polarizado).

É interessante ressaltar que no caso do Nd:YLF (figura V.1.1) e Nd:LLF (figura V.1.2) os espectros de absorção são muito parecidos pois ambos cristais possuem estruturas semelhantes. Observando agora as figuras V.1.3 e V.1.4 podemos notar que o íon de Gd(3+) absorve intensamente em ~275nm, próximo à absorção em 255nm devido à transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Nd(3+) no GLF. Outro fato interessante é que o íon de Neodímio, tanto na matriz de YLF quanto no LLF, apresenta absorção na região de bombeamento em 532nm, sendo este o primeiro passo na excitação multifotônica e na geração da radiação ultravioleta. O cristal de Nd:GLF absorve também na região do bombeamento em 532nm, porém devido à eficiente transferência de energia do Nd(3+) para o Gd(3+) que ocorre a partir do estado excitado ${}^2F_{5/2}$, não

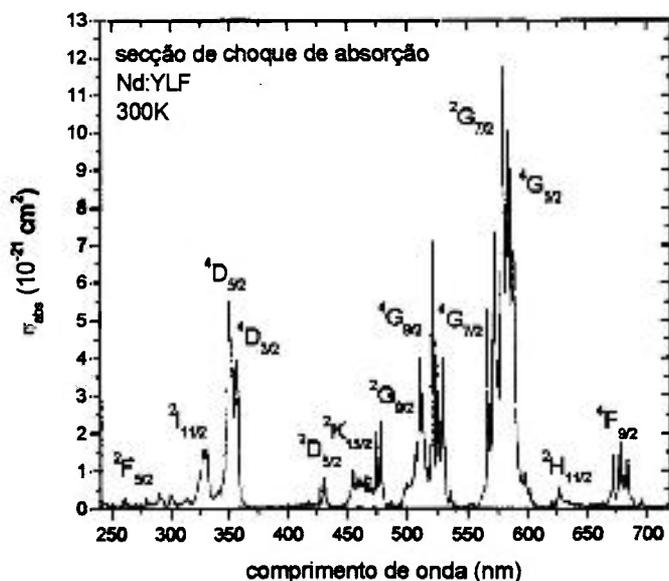
há geração da emissão luminosa na região do ultravioleta neste cristal. Este mesmo efeito foi observado no cristal KGW, onde também temos o Nd na presença de gadolínio.

V.2 Determinação da secção de choque de absorção

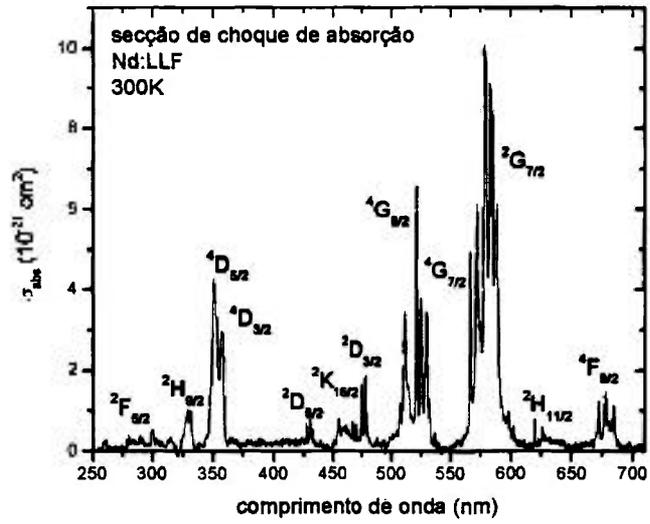
A partir dos espectros de absorção ótica medidos é possível obter a dependência da secção de choque de absorção destes íons de terras raras em função do comprimento de onda. Os resultados são mostrados nas figuras V.2.1, V.2.2, V.2.3 e V.2.4. A secção de choque de absorção é calculada segundo a equação ⁷.

$$\sigma_a = \frac{2,307 D.O}{N(\text{cm}^{-3})d(\text{cm})} \quad \text{V.3}$$

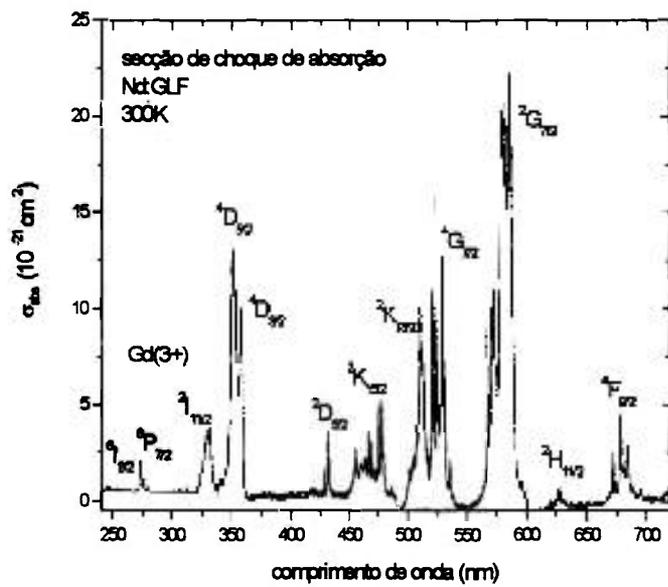
onde $D.O$ é a densidade ótica medida, N é a concentração do íons dopantes de Nd(3+) na matriz hospedeira e d é a espessura da amostra.



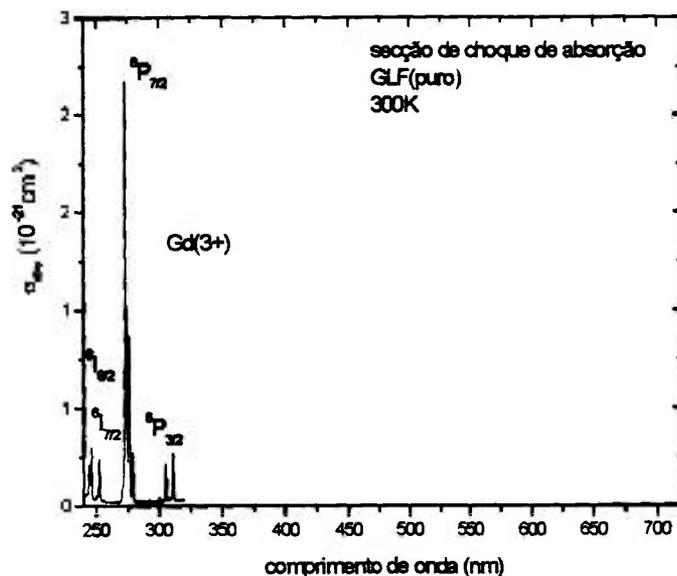
Figuras V.2.1. Secção de choque de absorção do Nd:YLF na região espectral do UV ao visível.



Figuras V.2.2. Seção de choque de absorção do Nd:LLF na região espectral do UV ao visível.



Figuras.V.2.3. Seção de choque de absorção do Nd:GLF na região espectral do UV ao visível.



Figuras V.2.4. Secção de choque de absorção do GLF (puro) na região espectral do UV ao visível.

Observando os espectros acima verificamos que a secção de choque de absorção da transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$ do Nd(3+), por exemplo, tanto no LLF quanto no YLF apresenta valores muito próximos, da ordem de 10^{-20} cm^2 . Porém esta mesma transição no GLF apresenta secção de choque 2 vezes maior. Na tabela V.1.2 apresentamos os valores da secção de choque da absorção de algumas transições para o YLF, LLF e GLF.

Tabela V.1.2. Valores da secção de choque de absorção para as matrizes de YLF, LLF e GLF dopadas com Nd (3+).

transição	λ (nm)	$\sigma_{\text{abs}} (10^{-21} \text{ cm}^2)$		
		(YLF)	(LLF)	(GLF)
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	260	1,17	2,74	1,2
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$	349	5,44	4,07	1,29
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$	521	64,8	71,1	157,3
	(532)	(6,71)	(6,74)	(19,8)
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	675	16,6	13,3	42,7

V.3 Espectros de emissão luminosa

Foram medidos os espectros de emissão na região do UV utilizando-se o sistema analisador/discriminador temporal com tempo de amostragem em 40ns e de 5 μ s, a fim de resolvermos seletivamente os espectros de emissão provenientes dos diferentes estados eletrônicos $4f^2 5d$ e $4f^3$ respectivamente. Na figura V.3.1 temos o espectro de emissão do Nd:YLF medido com ponto de amostragem em 40 ns para diferentes estados de polarização; π com a direção do campo elétrico da luz de fluorescência transmitida pelo polarizador linear paralelo ao eixo c do cristal e σ definido com a direção do campo elétrico da luz de fluorescência perpendicular ao eixo c. O ponto de amostragem de 40ns permite a determinação das emissões provenientes somente da configuração $4f^2 5d \rightarrow 4f^3$ que são rápidas por serem transições eletrônicas de dipolo elétrico permitidas por paridade. O cristal de Nd:GLF não apresenta emissão alguma com tempo de amostragem de 40ns. Somente observamos emissões provenientes da camada $4f^3$ do Nd observadas com tempos de amostragem de 2 e 5 μ s. Os espectros obtidos são mostrados nas figuras V.3.3 e V.3.4.

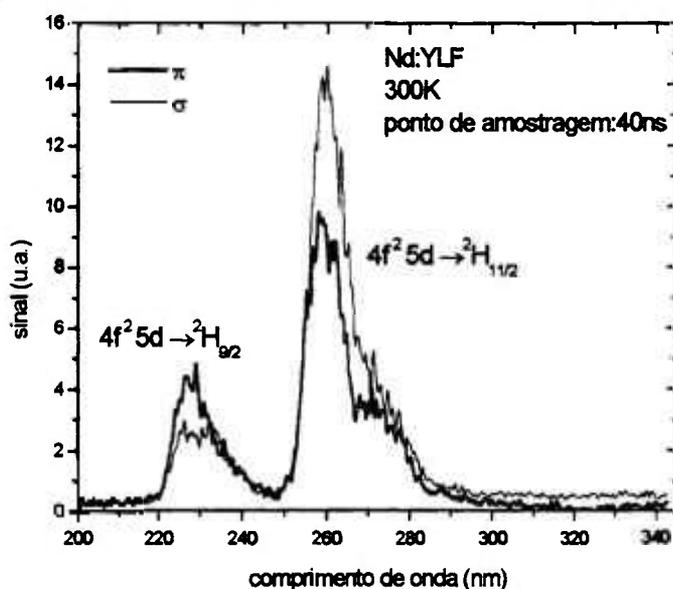


Figura V.3.1. Espectro de emissão polarizada do Nd:YLF na região do UV.

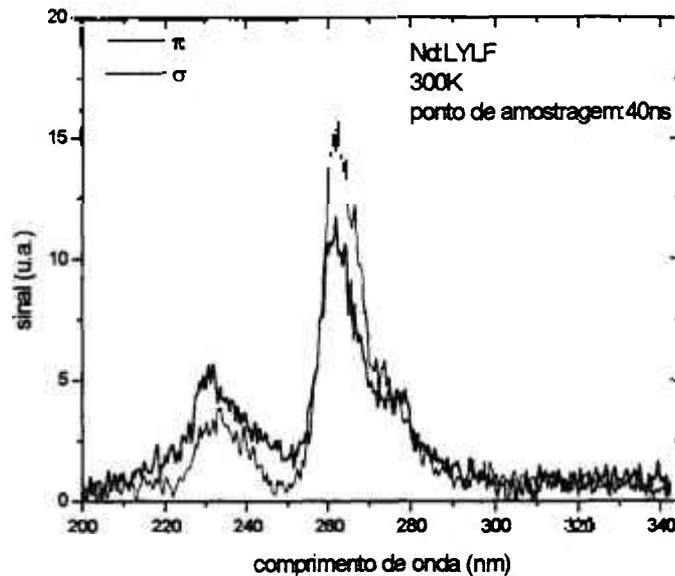


Figura V.3.2. Espectro de emissão polarizada do Nd:Lu(47%)Y(53%)LiF₄ na região do UV.

A figura V.3.3. mostra as emissões no Nd (3+) observadas no cristal de GLF utilizando o posicionamento da janela eletrônica de amostragem em 2 e 5μs. Nessa amostra não foi observada nenhuma emissão UV compatível com o tempo de amostragem de 40ns.

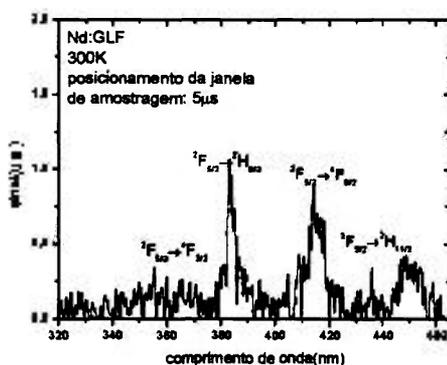


Figura V.3.3. Espectro de emissão do Nd:GLF na faixa do visível com ponto de amostragem em 2μs (espectro não polarizado).

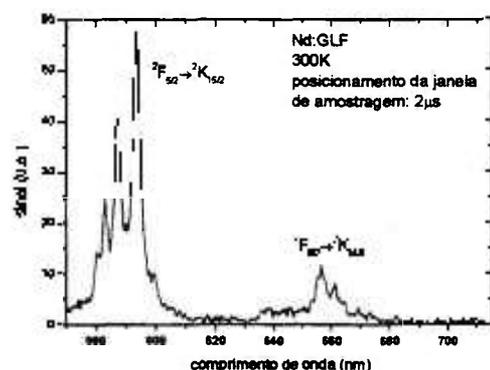


Figura V.3.4. Espectro de emissão do Nd:GLF na faixa do ultravioleta ao visível com janela de 5 μs (espectro não polarizado).

Como podemos observar nos gráficos acima, não houve emissão ultravioleta do Nd:GLF na região de 260nm devido à transferência de energia do Nd ($^2F_{5/2}$)→Gd

citada anteriormente. A emissão ultravioleta dos níveis da camada $4f^3$ apresentou-se muito fraca neste cristal, sendo muito difícil a sua detecção. A medida da emissão ultravioleta na região de 260nm do Nd (3+) somente foi possível de ser observada num cristal misto de YLF e GLF contendo uma concentração de gadolínio de 25%, como é mostrado na figura V.3.5. Mesmo neste cristal não foi possível observar a emissão UV proveniente da configuração $4f^25d$. Somente observamos a emissão dos estados excitados da configuração $4f^3$.

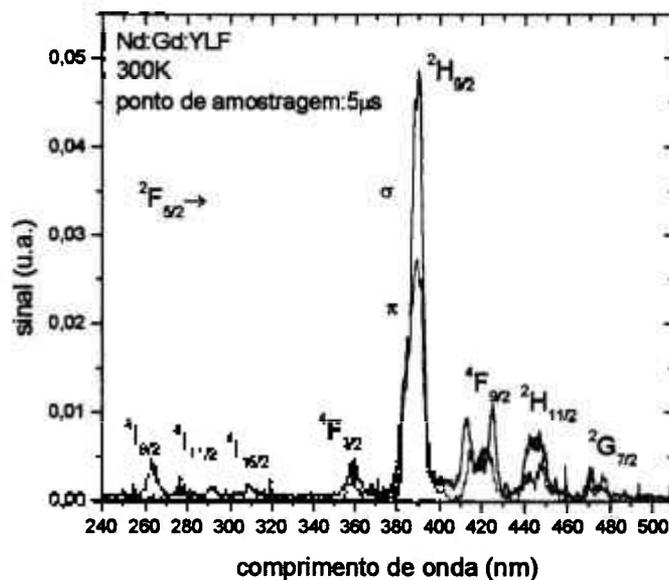


Figura V.3.5. Espectro de emissão do Nd:Gd(25%)Y(75%)LiF₄ na região do UV.

A partir do resultado apresentado na figura V.3.5 fica evidente que a intensidade da emissão da camada interna $4f^3$ em 260nm está diretamente relacionada com a concentração de gadolínio na rede de YLF. Diminuindo-se a concentração de Gd (3+) para um nível da ordem de aproximadamente 3%, talvez possamos ter condições de observar a emissão da configuração $4f^25d$ pela absorção do terceiro fóton em 532nm.

V.4. Estudo dos tempos de vida

Uma das etapas importantes deste trabalho foi a determinação dos tempos de decaimento luminescente, ou simplesmente tempo de vida dos níveis mais relevantes do Nd(3+), o que possibilita a investigação dos vários mecanismos que caracterizam os processos de desexcitação que possam estar ocorrendo ^{7, 51}. Para esta medida foi utilizado o mesmo aparato experimental de espectroscopia resolvida no tempo de modo que o monocromador analisador permaneça fixo no comprimento de onda observado. O tempo de vida luminescente de um íon num cristal pode ser dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad \text{V.4}$$

onde

τ é o tempo de vida luminescente do nível

τ_r é o tempo de vida radiativo do nível (calculado)

τ_{nr} é o tempo de vida não radiativo do íon

O tempo de vida medido para o nível fluorescente da configuração $4f^2 5d$ de menor energia situado em $\sim 55000\text{cm}^{-1}$ é de 35ns, próximo ao mencionado na literatura (34ns). Para as transições internas da configuração $4f^3$ observamos valores para τ da ordem de alguns μs . As tabelas V.4.1 e V.4.2 mostram os valores medidos do tempo de vida das principais emissões do Nd (3+) nos cristais de YLF e LLF. Foram medidos também os tempos de vida do íon de neodímio em cristais mistos, não havendo mudanças significativas dos mesmos.

Tabela V.4.1. Tempos de vida luminescente medidos da configuração $4f^2 5d$ do Nd (3+).

Nível emissor	Emissões (nm)	Tempo de vida YLF(ns)	Tempo de vida LLF(ns)
$4f^2 5d \rightarrow$			
$^4I_{9/2}; ^4F_{3/2}; ^2H_{11/2}$	180; 230; 260	34,8	35,8

Tabela V.4.2. Tempos de vida luminescente medidos do nível $^2F_{5/2}$.

Nível emissor	Emissões (nm)	Tempo de vida YLF (μ s)	Tempo de vida LLF(μ s)
$^2F_{5/2} \rightarrow$			
$^4I_{9/2}; ^4I_{11/2}; ^4I_{13/2}; ^4I_{15/2}; ^4I_{13/2}$	266; 275; 290; 307; 360	8 (exp)	8,2 (exp)
$^2H_{11/2}; ^2G_{7/2}; ^4G_{7/2}$	390; 427; 471	32 (rad) ⁴⁶	

É interessante ressaltar que o tempo de vida medido para o nível $^2F_{5/2}$ do Nd no YLF foi de $8,2\mu$ s que é aproximadamente 4 vezes menor que o valor do tempo de vida radiativo (32μ s). Isso indica a possível ocorrência de um processo de decaimento não radiativo deste nível pela relaxação cruzada envolvendo dois íons de Nd, sendo um no estado excitado e outro no estado fundamental. Um processo possível pode envolver os seguintes estados: $(^2F_{5/2}, ^4I_{9/2})_i \rightarrow (^4G_{7/2}, ^4G_{7/2})_f$. Isso explicaria a redução no tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ pois a relaxação cruzada é um processo não radiativo obtido que compete eficientemente com a transição radiativa em casos de concentrações altas ($>1\text{mol}\%$). Pode ser também que esta diferença seja devido à imprecisão no cálculo de τ_r calculado pela teoria de Judd-Ofelt.

V.5. Cálculo da intensidade de oscilador

A partir dos tempos de vida luminescente medidos foi possível calcularmos a intensidade de oscilador (f) das principais transições f-d e f-f utilizando a eq.III.4. O resultado é apresentado na tabela V.5.1.

Tabela V.5.1. Intensidade de oscilador calculada para as principais emissões por conversão ascendente do Nd:YLF.

Emissão (nm)	Transição	β (%)	f
187	$4f^25d \rightarrow ^4I_{9/2}$	26	$0,9 \times 10^{-3}$
230	$4f^25d \rightarrow ^2H_{9/2}$	46	$3,2 \times 10^{-3}$
265	$4f^25d \rightarrow ^2H_{11/2}$	28	$2,1 \times 10^{-3}$
262	$^2F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	6	$0,5 \times 10^{-6}$
387	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$	23	4×10^{-6}
1054	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	54	$3,9 \times 10^{-6}$

onde β é a porcentagem de emissão. Como já era esperado as transições mais permitidas por paridade tem maior intensidade de oscilador. A partir destes resultados vemos que as transições do tipo f-f tem intensidade de oscilador da ordem de 10^{-6} . Para as transições do tipo f-d a intensidade de oscilador é da ordem de 10^{-3} , ou seja, este tipo de transição é 1000 vezes mais provável que as do tipo f-f que são proibidas por paridade e só acontecem devido à mistura dos orbitais 4f com 5d.

V.6. Eficiência de luminescência

A partir dos tempos vida, foi possível calcular a eficiência de luminescência do nível emissor utilizando a eq. V.5.

$$\eta_{lum} = \frac{\tau}{\tau_{rad}} \quad \text{V.5}$$

A eficiência de luminescência do nível $^2F_{5/2}$ obtida foi de 25% devido a um processo não radiativo que compete eficientemente para a depopulação do nível em questão. Para as transições f-d esta eficiência é aproximadamente 100%, pois não existe decaimento não radiativo por relaxação cruzada ou processo de multifônons a partir do nível situado em $\sim 55000\text{cm}^{-1}$ ($\sim 6,8\text{eV}$) devido a grande separação entre os níveis. Neste caso a separação existente entre o nível emissor e o situado logo abaixo

na camada $4f^3(^2F_{7/2})$ é de aproximadamente 15000cm^{-1} ($\sim 1,68\text{eV}$). Esta grande separação entre os níveis faz com que os processos de multifônons sejam de ordem muito grande ($n \sim 40$). Isto significa dizer que o decaimento não radiativo envolveria a criação de aproximadamente 40 fônons de 350cm^{-1} que é a energia média do modo local que acopla mais eficientemente com as transições dos íons de terras raras (3+) na rede de YLF⁷.

V.7. Estudo comparativo das matrizes

A partir dos espectros obtidos neste trabalho foi possível efetuar uma comparação entre os resultados obtidos nas diversas matrizes estudadas, destacando-se a estrutura dos espectros e a intensidade dos sinais luminescentes para cada cristal.

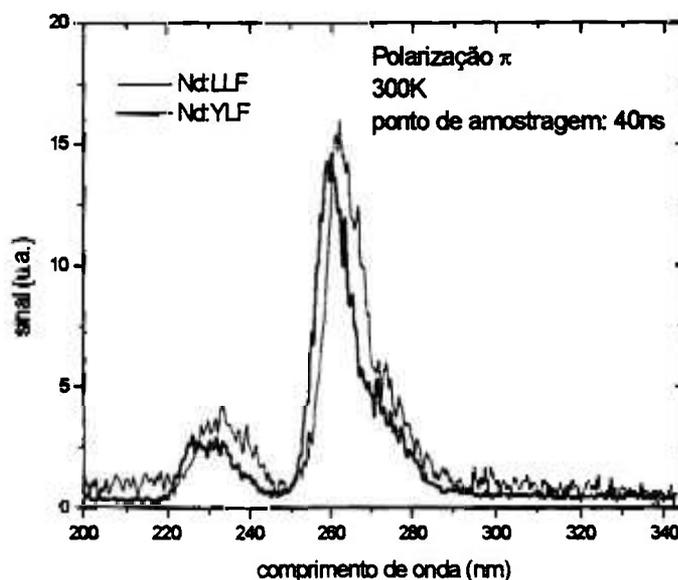


Figura V.7.1 Espectro comparativo da emissão do Nd (3+) no YLF e LLF, medidos para a polarização π na região do ultravioleta (transição rápida).

As figuras V.7.1 e V.7.2 estabelecem exatamente a comparação para as bandas de emissão $4f^25d \rightarrow 4f^3$ mantidos os estados de polarização investigados. Observamos um alargamento das bandas de emissão do Nd no LLF em comparação ao Nd no YLF, bem como o deslocamento de seu máximo emissão para energias menores ao máximo observado no cristal de YLF. Esse deslocamento foi de 500cm^{-1} para a

banda de emissão em de 265nm. Esse fato é uma consequência do abaixamento da energia da configuração $4f^25d$ no LLF com relação ao YLF produzido pela intensidade do campo cristalino quando se vai do YLF para o LLF. No caso do cristais mistos (LYLF), o efeito de deslocamento foi menor, o que demonstra que este deslocamento é fortemente influenciado pelo campo cristalino da rede (resultado apresentado na seção V.8). Observamos também o mesmo efeito para as transições internas da camada $4f^3$, porém menos pronunciado, apresentando um deslocamento de aproximadamente 100cm^{-1} (resultado apresentado na seção V.9). Neste caso, o efeito está relacionado com o aumento do desdobramento do nível $^2F_{5/2}$ produzido pelo campo cristalino mais intenso do LLF comparado ao do YLF. Esse aumento do campo cristalino é produzido pela maior aproximação dos íons vizinhos da rede de LLF, induzido pela diminuição do raio iônico do $\text{Lu}(3+)$ em relação ao do $\text{Y}(3+)$.

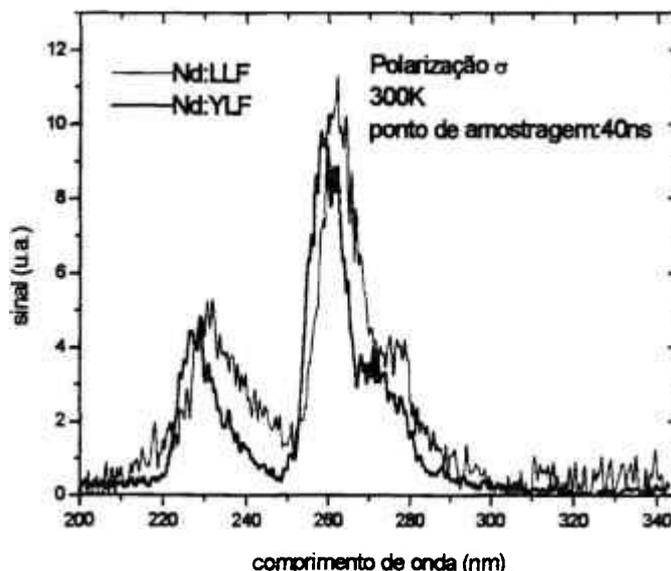


Figura V.7.2. Espectro comparativo de emissão do Nd (3+) no YLF e LLF, medidos para a polarização σ na região do ultravioleta (transição rápida).

V.8 Deslocamento das bandas de emissão das transições f-d com a substituição gradativa do íon de ítrio pelo íon de lutécio no YLF

A figura V.8.1 mostra os espectros de emissão $4f^25d \rightarrow 4f^3$ em energia (cm^{-1}) das diferentes matrizes deste trabalho com o intuito de ilustrar o efeito do deslocamento no máximo de emissão e o alargamento produzido das bandas de emissão em função da mudança de rede hospedeira. O espectro corresponde às três emissões rápidas (ns) da configuração $4f^25d \rightarrow 4f^3$ nas diversas matrizes.

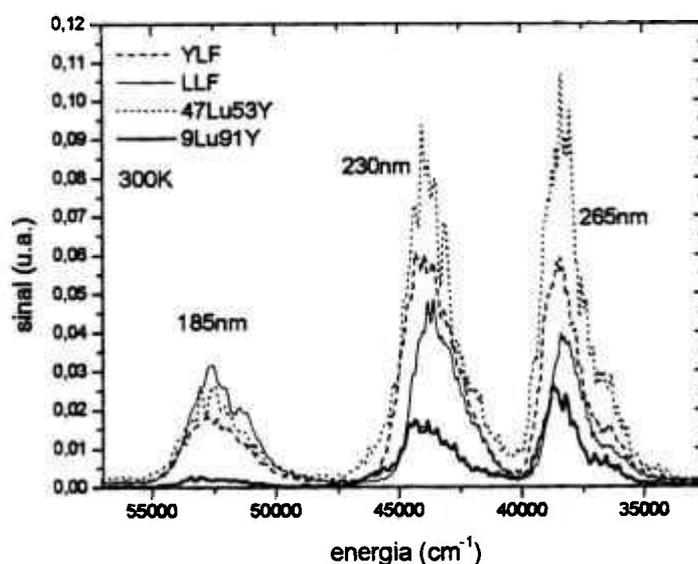


Figura V.8.1. Espectro de emissão na região do UV, medidos de forma não polarizada e não corrigido pela eficiência do sistema (grade de difração e resposta do detetor).

Para uma melhor compreensão dos efeitos causados pela mudança na rede hospedeira em cada emissão do Nd, analisaremos separadamente cada banda de emissão nas seções seguintes.

V.8.1 Banda de emissão do íon de Nd(3+) em 185 nm

A partir do espectro de emissão apresentado na figura V.8.1 foi possível determinarmos o deslocamento sofrido pelo máximo da banda de emissão em 185nm, bem como a variação da largura da banda de emissão em função da concentração de Lu (3+) incorporado no YLF. O resultado obtido está indicado na tabela V.8.1.1

Tabela V.8.1.1. Deslocamento do máximo de emissão em 185nm e sua largura.

Concentração de Lu (mol%)	Máximo de emissão (cm ⁻¹)	Largura da banda de emissão H (cm ⁻¹)
0	52566	2586
9	52553	2237
30	52549	2504
47	52405	3215
100	52261	2377

Para que figuras a seguir não fiquem carregadas visualmente não serão mostrados os espectros de emissão relativos ao cristal com concentração de 30 mol% de lutécio. Na figura V.8.1 mostramos a banda de emissão em 185 nm para os cristais de YLF contendo as seguintes concentrações de lutécio: 0, 9, 47 e 100 mol%. Verificamos que houve um alargamento e um deslocamento da banda de emissão com aumento da concentração de Lu(3+). A figura V.8.1.2 mostra que o maior deslocamento apresentado ocorre no cristal de LLF (100 mol% de lutécio).

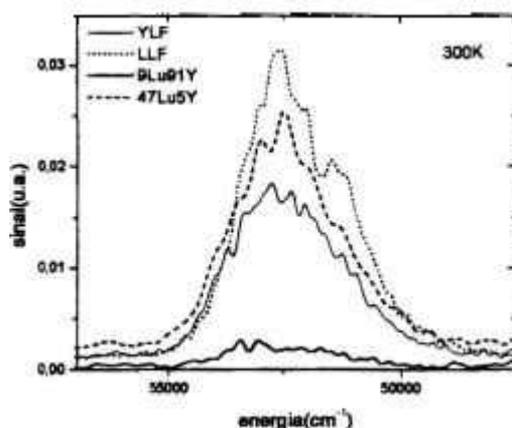


Figura V.8.1.1. Espectro de emissão em 185 nm.

O deslocamento máximo observado da banda foi de 600cm^{-1} no cristal de LLF e deve estar relacionado com o aumento do campo cristalino na vizinhança do íon de Nd (3+), quando se vai do YLF para a rede de LLF. O lutécio tem raio iônico efetivo muito menor que o do ítrio ($0,848\text{Å}(\text{Lu})$ e $1,032\text{Å}(\text{Y})$ respectivamente), que faz com que o campo cristalino seja mais intenso no LLF. Este efeito faz com que haja um deslocamento do máximo da banda de emissão para menor energia pois nessa rede, o íon de Nd(3+) encontra-se em um estado eletrônico da configuração $4f^{25}d$ mais ligado (no LLF) do que no YLF. Este comportamento é o esperado¹.

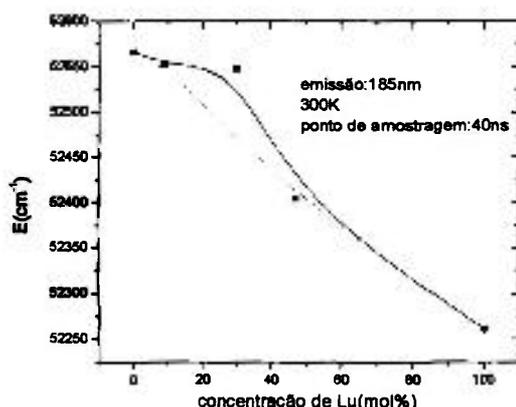


Figura V.8.1.2. Posição do máximo da banda de emissão em 185nm nos cristais $(\text{LuY})\text{LiF}_4$.

A figura V.8.1.3 mostra o comportamento não óbvio da largura (H) da banda de emissão em 185nm com a incorporação de Lu(3+) na matriz de YLF. A largura da banda de emissão foi obtida tomando-se a largura da banda à meia altura em cm^{-1} . O maior alargamento foi observado para o cristal de LYLf contendo 47% de Lu. Este alargamento de 3200cm^{-1} é devido ao fato deste cristal apresentar um grande número de multisítios para o Nd(3+). O estreitamento da banda ocorrido para o cristal contendo 9 mol% de Lu não era esperado.

¹ Nos gráficos a seguir relacionados com deslocamento e largura, a linha cheia é uma interpolação e a tracejada é o comportamento esperado.

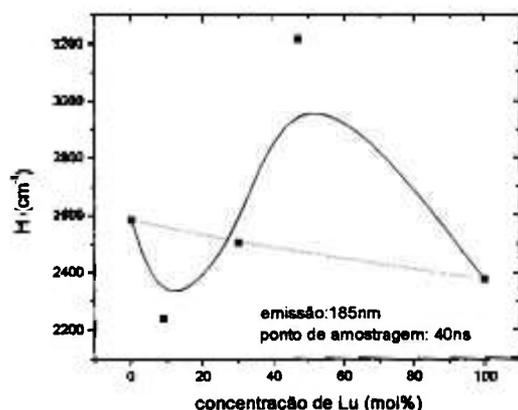


Figura V.8.1.3. Largura da banda de emissão em 185nm, em função da concentração de Lu no cristal (LuY)LiF₄. A curva tracejada representa o comportamento esperado.

A gradativa substituição do Y(3+) pelo Lu(3+) no YLF justifica a presença de multisítos para o Nd colaborando para o alargamento da banda de emissão. Porém esse efeito esperado somente foi observado no cristal misto contendo 47% de Lu.

V.8.2. Banda de emissão do íon de Nd(3+) em 230nm

A partir da figura V.8.1 calculamos a posição do máximo da banda de emissão em 230nm para os vários cristais estudados. A tabela V.8.2.1. mostra estes valores calculados, bem como os valores das larguras da banda medidas em cm⁻¹. Os resultados são mostrados na tabela V.8.2.1.

Tabela V.8.2.1. Máximo de emissão em 230nm e largura.

Concentração de Lu (mol%)	Posição do máximo (cm ⁻¹)	Largura da banda de emissão H (cm ⁻¹)
0	43661	2376
9	44812	2306
30	44450	2119
47	43544	2167
100	42860	2067

A figura V.8.2.1 mostra a banda de emissão em 230nm medida nos diversos cristais. A figura V.8.2.2 mostra o deslocamento do máximo da banda de emissão em

230nm em função da concentração de Lu. O comportamento observado para essa banda difere do comportamento verificado para a banda em 185nm. A banda de emissão em 230nm apresenta um comportamento não esperado, ou seja, observa-se um deslocamento para as energias maiores do que ocorre no YLF para os cristais mistos. O deslocamento para energia menores da que ocorre no YLF, verifica-se para o cristal misto com uma concentração de Lu de ~ 47mol%.

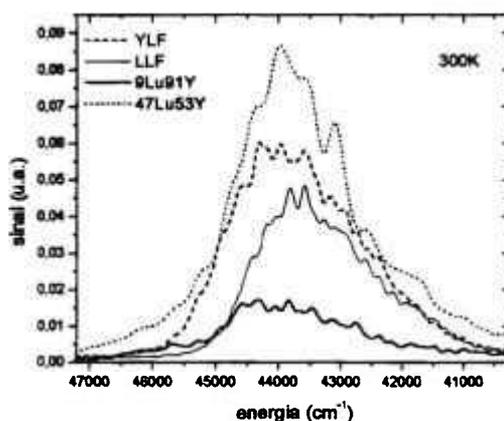


Figura V.8.2.1. Espectro de emissão em 230nm.

Somente a partir de 47% de Lu no cristal misto observa-se o deslocamento do máximo da banda para energias menores decrescendo até completar 100% de Lu (LLF).

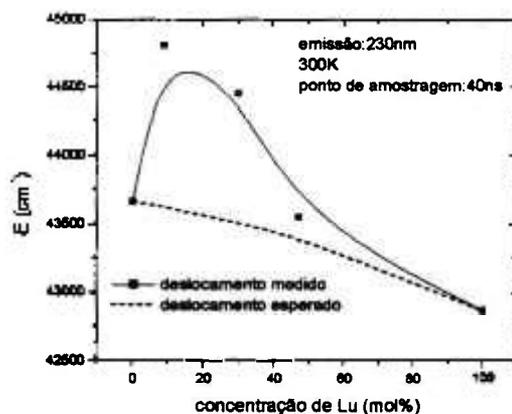


Figura V.8.2.2. Posição do máximo da banda de emissão em 230nm.

Esse comportamento é um indicativo de que a incorporação de Lu inicial produz uma diminuição da intensidade do campo cristalino local na vizinhança do Nd devido à

diferença do raio iônico de Lu(3+) em relação ao do Y(3+). Isso propicia inicialmente uma aumento das regiões intersticiais próximas do Nd. Com o aumento da concentração de Lu acima de 30%, esse efeito diminui pois a segunda vizinhança do Nd começa a ser de dois tipos principais. Uma contendo Y(3+) e outra somente íons de Lu(3+).

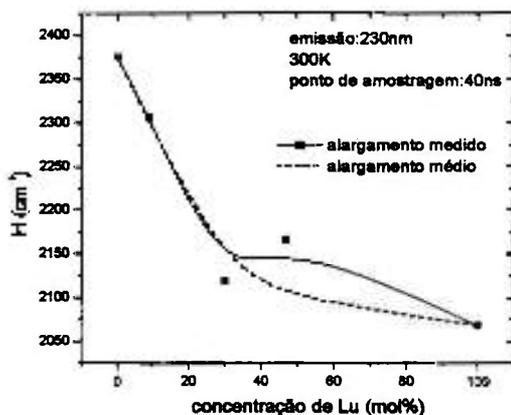


Figura V.8.2.3. Alargamento da banda de emissão em 230nm.

Já o comportamento da largura à meia altura da banda de emissão em 230nm é o mesmo verificado para a banda de emissão em 185nm, ou seja, um estreitamento gradativo da banda com o aumento da porcentagem da incorporação de Lu(3+) na rede de YLF. Era de se esperar um gradativo alargamento da banda para os cristais mistos devido à incorporação de diferentes multisítios para a acomodação do Nd(3+). Porém, o efeito de estreitamento observado pode ser explicado por um gradativo enfraquecimento do acoplamento elétron-fônon do Nd com o modo local de vibração da rede cristalina, na configuração $4f^2 5d$, produzido pela substituição do Y(3+) pelo Lu(3+). Observou-se o máximo estreitamento para o cristal de LLF (100mol% de Lu). Talvez haja nesse processo, um aumento das forças repulsivas que atuam no sítio do Nd(3+), cujo o raio iônico é $\sim 1,16$ vezes maior que o do Lu^{3+} ($0,848\text{\AA}$), propiciando a diminuição da interação com sua vizinhança.

V.8.3. Banda de emissão do íon Nd(3+) em 265nm

A tabela abaixo apresenta os dados da posição da banda de emissão em 265nm e da largura da banda à meia altura. Conforme vemos na figura V.8.3.1 houve um deslocamento do máximo para energias menores e um estreitamento da banda com a incorporação de Lu na rede de YLF.

Tabela V.8.3.1. Banda de emissão em 265nm.

Concentração de Lu (mol%)	Posição do máximo de emissão (cm ⁻¹)	Largura da banda de emissão H (cm ⁻¹)
0	38018	1677
9	38780	1538
30	37825	1604
47	37681	1707
100	37494	1607

A figura abaixo apresenta o deslocamento da banda de emissão medida para os vários cristais. Esta emissão é resultado da transição $4f^25d \rightarrow ^2H_{11/2}$.

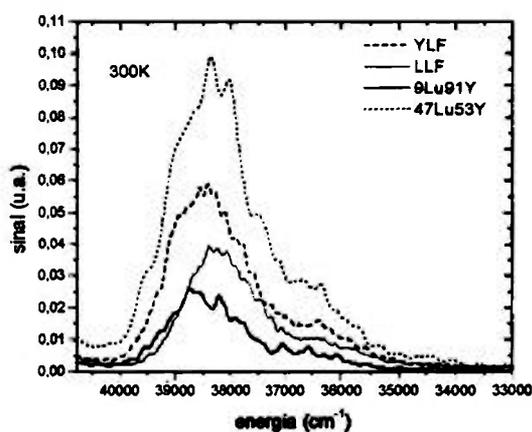


Figura V.8.3.1. Espectro de emissão em 265nm.

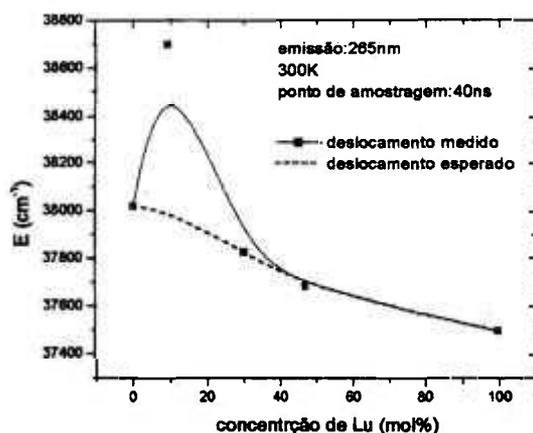


Figura V.8.3.2. Posição do máximo da banda de emissão em 265nm.

O deslocamento do máximo da banda de emissão em 265nm verificado segue o comportamento observado para a banda em 230nm, e a descrição do fenômeno é idêntica ao já comentado na secção anterior. Na figura V.8.3.3 é apresentada a variação da largura da banda de emissão em 265nm com a mudança da matriz hospedeira. Verificamos que o maior alargamento ocorre com a introdução de 47% de Lu formando o cristal misto e que o menor alargamento ocorre para o caso em que se utiliza o cristal com 9% de Lu. Ambos os resultados apresentam-se como exceções e estão fora do comportamento esperado, verificado claramente na observação da banda em 230nm. Esse comportamento anômalo verificado no caso dos cristais com 9 e 47% de Lu também foi observado na emissão em 185nm. Nas figuras a seguir as linhas cheias serão utilizadas como guias visuais.

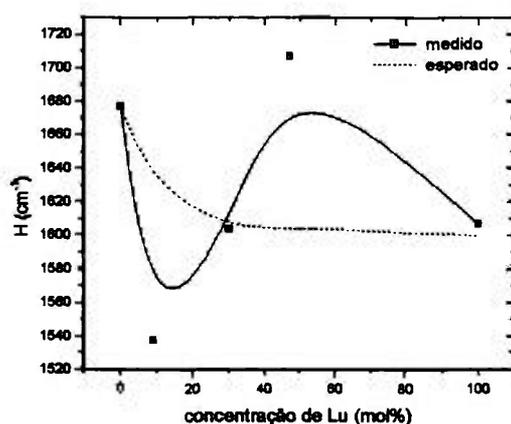


Figura V.8.3.3. Alargamento da banda de emissão em 265nm.

Levando-se em conta os resultados aqui apresentados podemos concluir que existe uma tendência para que haja um deslocamento das bandas de emissão da camada $4f^25d$ do $Nd(3+)$ à medida que o íon de ítrio é substituído pelo íon de lutécio. Este efeito está relacionado com o aumento da intensidade do campo cristalino da matriz hospedeira. Quanto maior a quantidade de lutécio maior será o número de íons de Lu na vizinhança do Nd. e haverá um aumento da aproximação dos íons vizinhos de Nd.

Porém, com exceção da banda de emissão em 185nm, observamos um deslocamento para maior energia no caso em que se utiliza 9% de Lu no YLF. Esse efeito pode ser explicado considerando-se que nesta concentração o íon de Nd teria um íon de Lu na segunda vizinhança com raio iônico menor que do ítrio. Isto poderia causar um aumento do espaço intersticial próximo ao Nd que refletiria numa diminuição da intensidade do campo cristalino sentido pelo Nd com relação da rede de YLF pura. Aí então o estado eletrônico da configuração $4f^25d$ estaria menos ligado do que no YLF e a energia de emissão aumentaria. Cabe mencionar aqui que o raio iônico do $Lu(3+)$ é 3,6% menor que o do $Y(3+)$.

V.9. Características das transições internas da configuração $4f^n$

V.9.1. Blindagem da camada $5s^25p^6$

Intuitivamente nós associamos o conceito de penetração do campo cristalino através da camada fechada de blindagem $5s^25p^6$ atingindo a camada $4f$ equivalente ao efeito que ocorre para uma intensidade de luz ao atravessar um meio semi-transparente que apresente uma transmissão (T) e uma reflexão (R). Nesse caso:

$$R + T = 1 \rightarrow B + S = 1 \quad \text{V.7}$$

Relacionamos o fator de permeabilização da blindagem (S) à transmissão (T) e coeficiente de blindagem (B) ao coeficiente de reflexão (R).

Pela lei de Beer sabemos que

$$T = T_0 e^{-U} \quad \text{V.8}$$

ou

$$T = e^{-U} \quad \text{para } T_0 = 1 \text{ (normalizada)} \quad \text{.9}$$

onde T é a intensidade transmitida e U representa a barreira de penetração. Assim por analogia teremos:

$$S = S_0 e^{-U} \quad \text{ou} \quad S = e^{-U} \text{ (normalizada)}$$

sendo

$$B + S = 1 \quad \text{V.10}$$

onde U representa uma barreira de potencial eletrostático que bloqueia parcialmente o campo elétrico da vizinhança. Podemos expressá-la pela razão proporcional entre o número de elétrons que blindam (n_0) pelo número de elétrons da camada $4f^3$. Assim:

$$U = \alpha \frac{n_0}{n} \quad \text{V.11}$$

onde n_0 é igual a 8 para elementos terras raras. Dessa forma temos que:

$$B = 1 - e^{-\frac{\alpha 8}{n}} \quad \text{V.12}$$

onde n é igual ao número de elétrons da camada $4f^n$. A partir da eq.V.12 construímos o gráfico da figura V.9.1.1 que mostra o fator de blindagem esperado para os íons de terras raras (3+) considerando-se $\alpha = 0,5$.

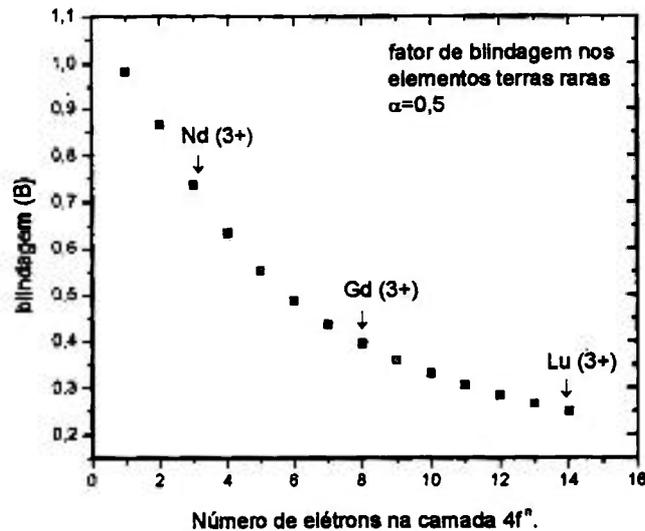


Figura V.9.1.1. Fator de blindagem (B) em função do número de elétrons na camada 4fⁿ.

A partir do resultado apresentado acima verificamos que a blindagem se torna mais eficiente à medida que o número de elétrons a serem blindados diminui. No caso do Nd(3+) que possui três elétrons na camada 4fⁿ, este fator de blindagem é de 0,74. Para o Lu(3+) que possui 14 elétrons nesta mesma camada, o fator de blindagem diminui para 0,25. Este fator de blindagem está diretamente relacionado com o “blindagem permeável” que é um dos fatores na determinação da posição dos máximos de emissão do Nd(3+) na rede de cristalina, quando variamos a rede do YLF ao LLF.

V.9.2. Transições internas da camada 4fⁿ

As emissões aqui investigadas da camada 4f³ são provenientes do nível ²F_{5/2} atingido pela excitação por dois fótons de 532nm. Elas possuem um tempo de vida característico de 8μs e são fortemente polarizadas, sendo que a emissão principal na região do UV ocorre em 385nm.

Tipicamente, as emissões internas da camada 4f³ do íon de Nd(3+) são compostas por emissões envolvendo linhas de fônon zero^{7, 20} (estreitas com 1nm de largura). Estas transições eletrônicas não envolvem acoplamento vibrônico com a rede cristalina. Devido a quebra de degenerescência das transições pela simetria local da rede, várias linhas de fônon zero podem ocorrer em certas posições espectrais

superpondo-se de modo a apresentar uma banda estruturada ou espectralmente não resolvida. As emissões típicas do nível ${}^2F_{5/2}$ nos vários cristais utilizados são mostradas nas figuras V.9.2.1 3 a V.9.2.5.

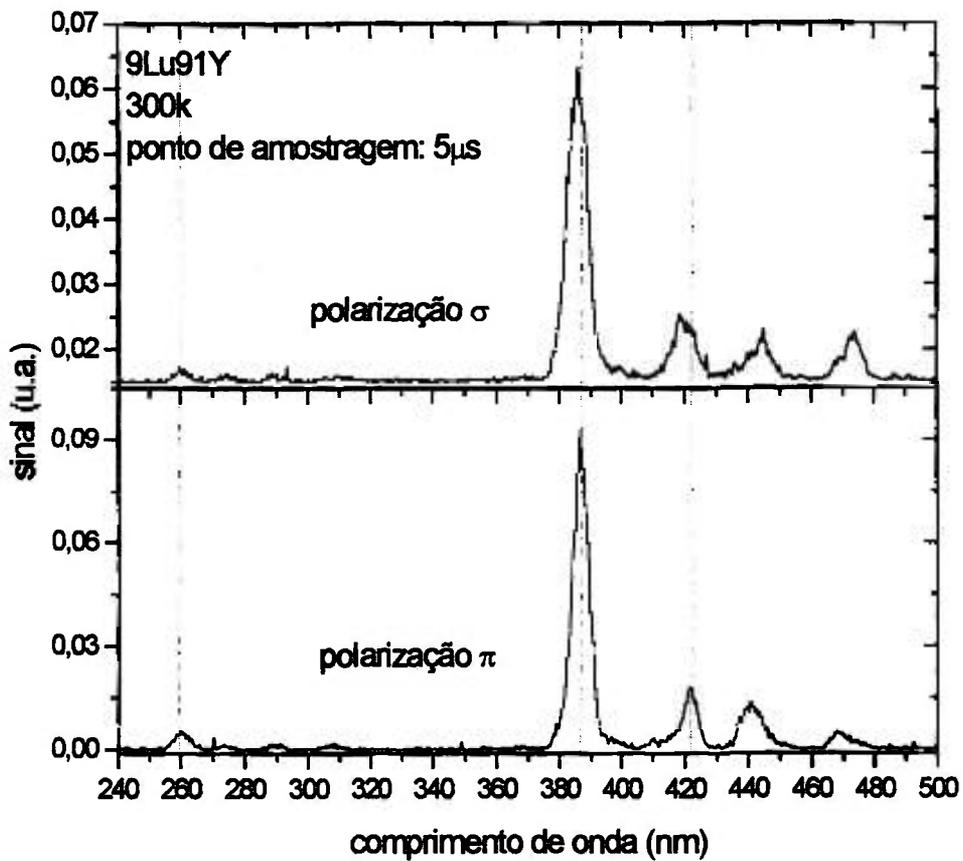


Figura V.9.2.1. Espectro de emissão do Nd no cristal de Lu(9%)Y(91%)LiF₄ na região do UV. Emissões provenientes do nível ${}^2F_{5/2}$, medidas com ponto de amostragem de 5 μ s.

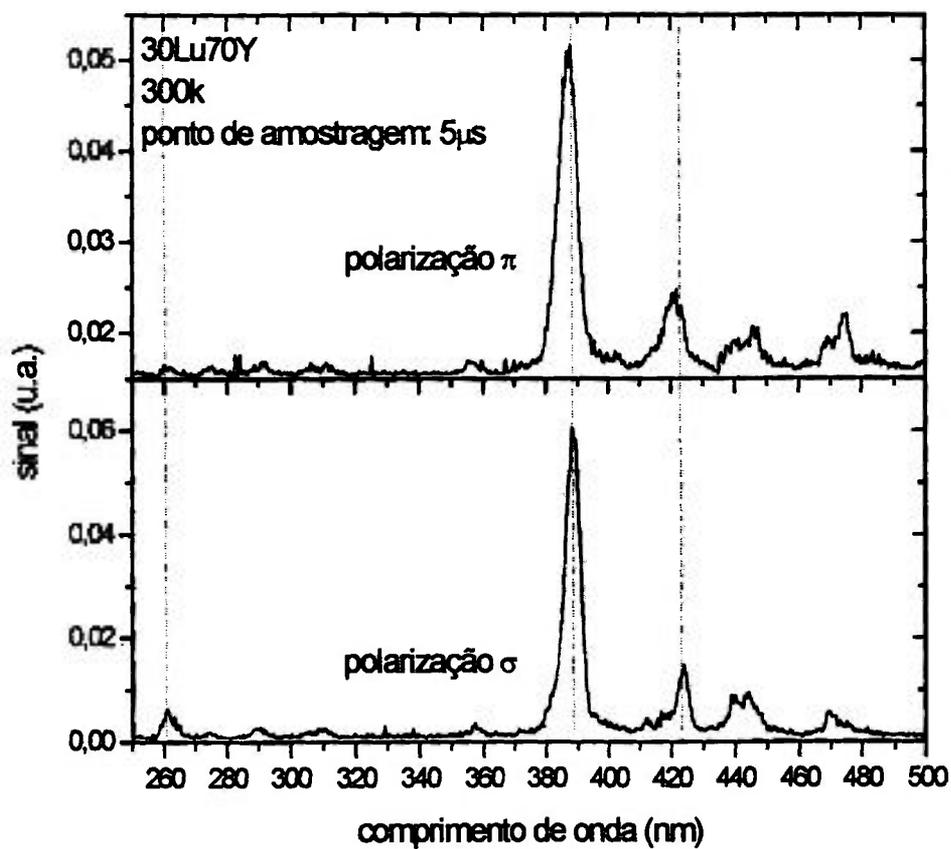


Figura V.9.2.2. Espectro de emissão do Nd no cristal de Lu(30%)Y(70%)LiF₄ na região do UV sob excitação em 532nm. Emissões provenientes do nível ²F_{5/2}, medidas com ponto de amostragem de 5µs.

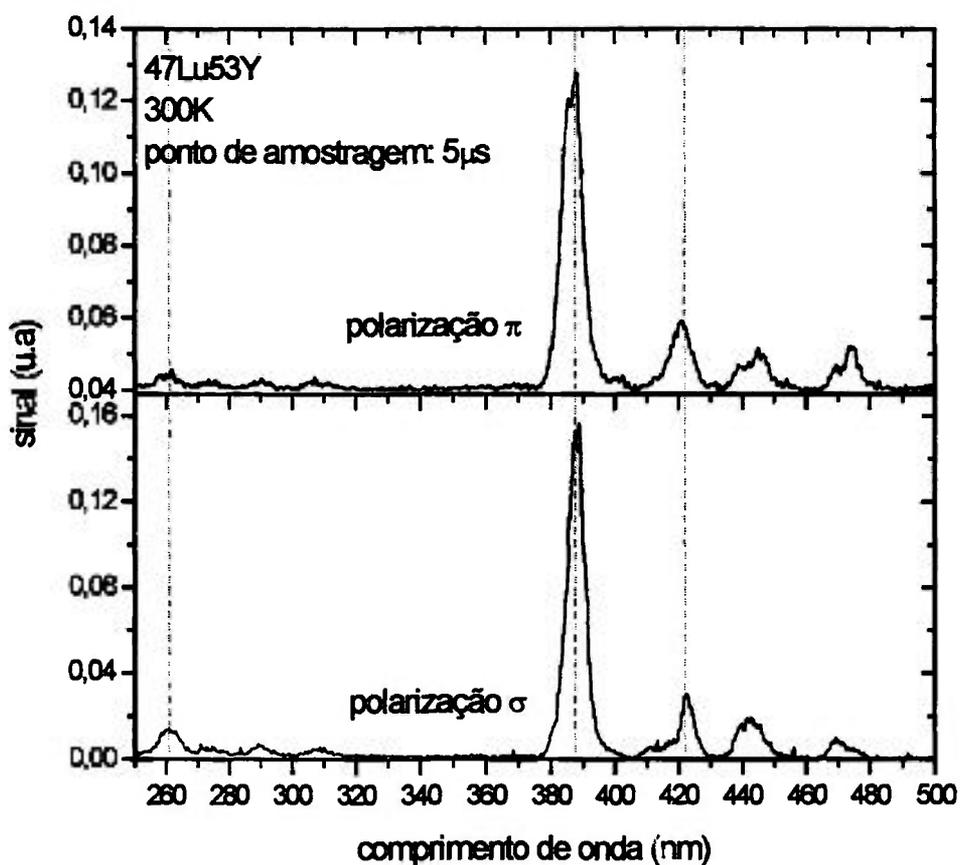


Figura V.9.2.3. Espectro de emissão do Nd no cristal de Lu(47%)Y(53%)LiF₄ na região do UV sob excitação em 532nm. Emissões provenientes do nível ²F_{5/2}, medidas com ponto de amostragem de 5 μs.

É interessante notar que em geral observamos o alargamento das bandas de emissão do nível ²F_{5/2} com o aumento gradativo da substituição do Y(3+) pelo Lu(3+) na rede de YLF. Isso se deve ao aumento do número de sítios distintos disponíveis na rede mista para acomodação do íon de Nd. No caso do LLF, evidencia-se um aumento do número de emissões de linha estreita em posições espectralmente isoladas e assinaladas nas figura V.9.2.5 por uma seta vertical. Essas linhas de emissão não aparecem no cristal de YLF.

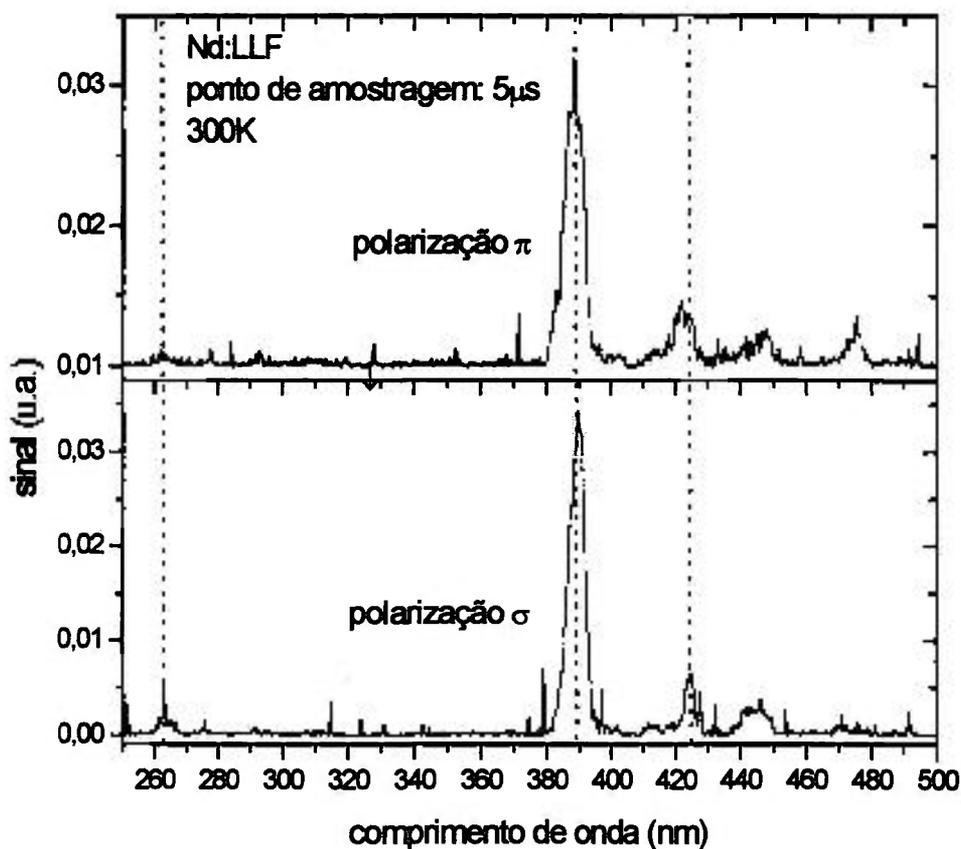


Figura V.9.2.4. Espectro de emissão do Nd:LLF medido para as duas polarizações na região do UV. Tempo de amostragem de 5 μ s.

Em geral as emissões provenientes do nível $^2F_{5/2}$ apresentam um deslocamento do máximo para menor energia devido ao campo cristalino, porém menos pronunciado do que foi observado nas transições da configuração $4f^25d$. Neste caso observa-se um deslocamento cinco vezes menor. De forma geral observamos também que as emissões do nível $^2F_{5/2}$ são fortemente polarizadas, como por exemplo as emissões em 265 e 425nm.

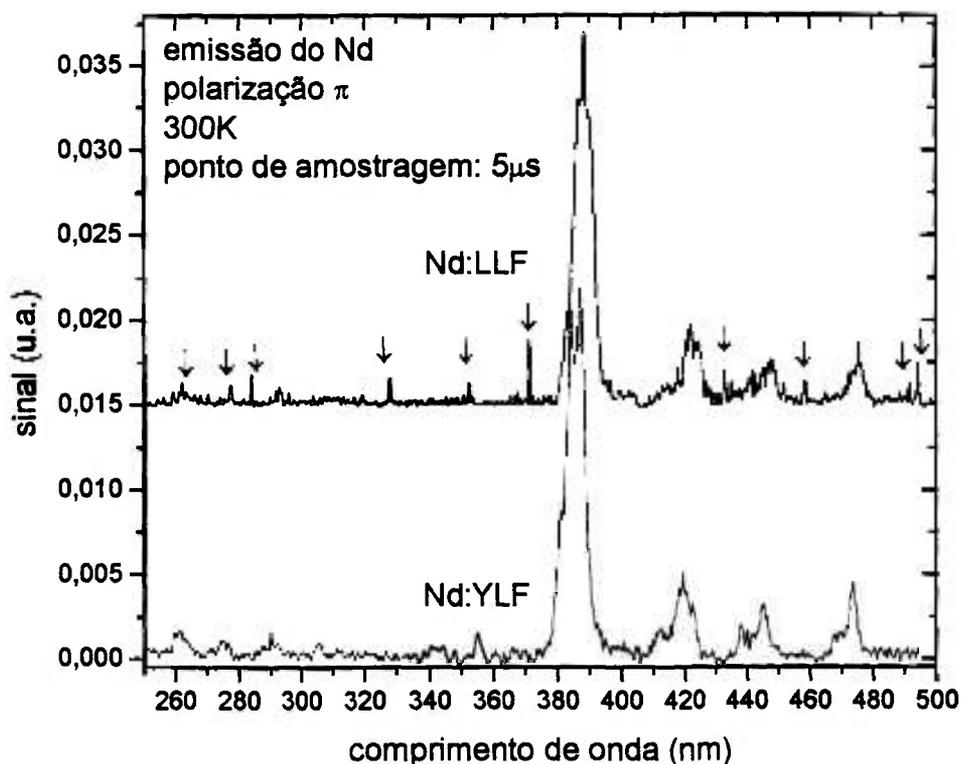


Figura V.9.2.5. Espectro de emissão do nível ${}^2F_{5/2}$ do Nd(3+) nos cristais de YLF e LLF medido para a polarização π na região do UV. As setas indicam as linhas de emissão estreitas observadas somente no LLF.

A figura V.9.2.5 mostra os espectros de emissão do nível ${}^2F_{5/2}$ do Nd nos cristais de YLF e LLF medidos na polarização π e discriminados temporalmente utilizando-se um ponto de amostragem de $5\mu\text{s}$ no Box-car integrador. Nesta figura fica evidente a manifestação das emissões estreitas e isoladas que ocorrem no cristal de LLF quando comparamos com o YLF. O efeito que induz essas transições isoladas no LLF é ainda desconhecido. O deslocamento da banda de emissão mais intensa em 385nm é bastante evidente quando muda-se da rede de YLF para o LLF.

Como resultado geral fica claro que as emissões devido às transições internas da camada $4f^3$ são fortemente polarizadas, isto é, são dependentes da direção de propagação da luz com relação ao eixo c do cristal. Isto se deve ao fato que estas transições são fortemente dependentes da intensidade do campo cristalino para a indução de dipolo elétrico forçado, tornando-as permitidas. Já as transições da

configuração $4f^25d$ são, por natureza, permitidas por paridade e portanto são menos dependentes da intensidade do campo cristalino, embora sofram o efeito de alargamento espectral pelo forte acoplamento com os modos vibracionais da rede local⁷. Observamos também que a emissão em 385 nm do nível $^2F_{5/2}$ apresenta-se relativamente intensa comparada com as respectivas emissões proveniente do mesmo nível. Esse aspecto faz com que essa emissão cujo tempo de vida é de $5\mu\text{s}$ possa ser utilizada como uma emissão laser apresentando um esquema de bombeamento pela absorção sequencial de dois fótons de 532nm. Esse esquema de absorção emissão pode ser aproximado por um esquema ideal envolvendo 4 níveis, o que torna esse sistema atrativo para geração de radiação laser em 385nm.

V.10. Emissão em 385nm

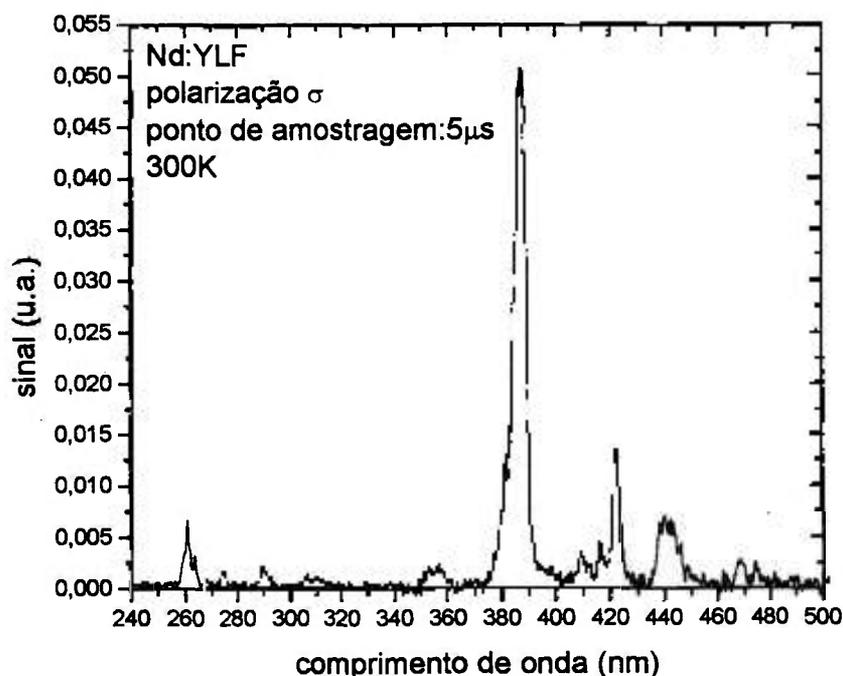


Figura V.10.1. Espectro de emissão do Nd no cristal de YLF, medido para a polarização σ na região do UV.

No espectro da figura V.10.1 exibimos as emissões do nível $^2F_{5/2}$ do Nd no YLF na região do UV-VIS, medido para a polarização σ e discriminado temporalmente.

Nesse espectro fica bem claro que emissão em 385nm é a mais intensa. A tabela V.10.1 mostra a razão de ramificação da luminescência medida para o nível $^2F_{5/2}$, obtida efetuando-se a razão entre a área integrada de uma certa emissão pela área integrada total.

Tabela V.10.1. Razão de ramificação da luminescência do nível $^2F_{5/2}$ do Nd(3+).

Transição	$\lambda(\text{nm})$	$\beta(\%)$ (teórico) ⁶⁰	$\beta(\%)$ (exp)
$^2F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	266	-	2
$^2F_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	275	-	0,5
$^2F_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	290	-	0,8
$^2F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	307	-	0,9
$^2F_{5/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	360	-	1,4
$^2F_{5/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$	385	23	26
$^2F_{5/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	422	6	4,8
$^2F_{5/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	444	11	6,9
$^2F_{5/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$	476	7	5,9
$^2F_{5/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$	515	5	-
$^2F_{5/2} \rightarrow ^2K_{13/2}$	529	25	-
$^2F_{5/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$	536	3	-
$^2F_{5/2} \rightarrow ^2K_{15/2}$	599	6	-
$^2F_{5/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$	574	3	-
$^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$	581	1	-
$^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$	687	1	-
$^2F_{5/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$	819	1	-
$^2F_{5/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	1087	1	-

$\beta(\text{exp})$ foi corrigido considerando-se que as emissões compreendidas entre 265nm até 480nm (intervalo espectral de fluorescência observado), correspondem a 54% da emissão total integrada do estado excitado $^2F_{5/2}$. A partir desta consideração calculamos o razão de ramificação das emissões neste intervalo indicadas como $\beta(\text{exp})$

na tabela acima. Como podemos notar, a emissão em 385nm corresponde a 29% da emissão total integrada do nível $^2F_{5/2}$.

V.11 Efeito stark do campo cristalino

A configuração eletrônica da camada $4f^3$ está fortemente blindada pela camada fechada $5s^25p^6$ mais externa. Desta forma o efeito da mudança do campo cristalino produz menor deslocamento das transições eletrônicas entre esses níveis.

A partir dos espectros de emissão do nível $^2F_{5/2}$ medidos para os vários cristais envolvidos neste trabalho, calculamos o deslocamento sofrido pelas várias emissões deste nível em função da concentração de Lu (3+) incorporado na matriz de YLF. Esse deslocamento foi calculado para as emissões em 265nm, 385nm e 425nm. Os resultados são apresentados na tabela V.11.1.

Tabela V.11.1. Posição do máximo da banda de emissão nos cristais de YLF e LLF dopado com Nd (3+). E representa a energia do máximo de emissão em cm^{-1} .

Concentração de Lu (mol%)	Emissão em 385nm E (cm^{-1})	Emissão em 425nm E (cm^{-1})	Emissão em 265nm E (cm^{-1})
0	25850	23730	38297
9	25873	23882	38604
30	25759	23641	38289
47	25747	23711	38323
100	25687	23618	38084

A partir destes resultados foi possível definir uma tendência para o deslocamento do máximo de emissão de cada banda observada, em função da mudança da concentração de Lu(3+) na rede do YLF. Este resultado é apresentado na figura V.11.1.

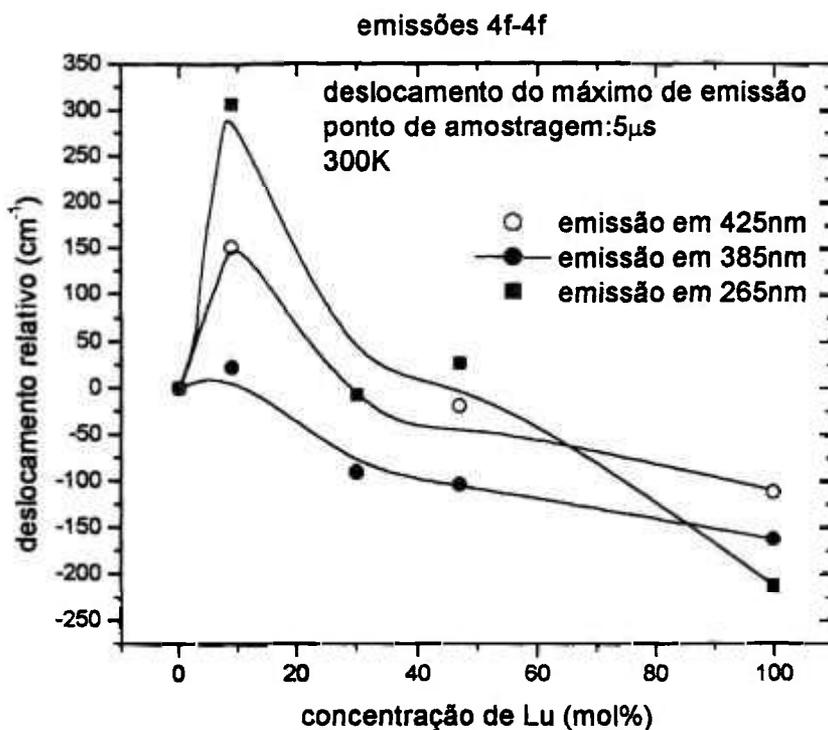


Figura V.11.1. Deslocamento do máximo de emissão relativo ao observado no YLF em função da substituição do Y(3+) pelo Lu(3+). O deslocamento foi medido da seguinte forma: máx. emissão (YLF) – máx. emissão (LYLF).

Na figura acima as linhas cheias são uma interpolação, não se tratando portanto de um ajuste. Como podemos verificar todas as emissões seguem esta mesma tendência inicial de um deslocamento positivo, isto é, um aumento da incorporação de Lu(3+). A partir de 30 mol%, observa-se um gradativo deslocamento do máximo para energias menores do que ocorre no YLF (deslocamento negativo). O maior deslocamento observado foi no LLF de aproximadamente 150cm⁻¹. Isto equivale dizer que o deslocamento dos níveis da configuração 4fⁿ é 3,3 vezes menor que o deslocamento observado para o LLF na emissões da configuração 4f²5d que é aproximadamente de 500cm⁻¹. Claramente o efeito de blindagem da camada 4f³ é o fator responsável por essa diferença de efeito da mudança do campo cristalino local do Nd.

V.12. Efeito de permeabilização da blindagem

(“screening”)

A partir dos dados do deslocamento dos máximos de emissão do nível ${}^2F_{5/2}$ foi possível obter o deslocamento da posição dos níveis de energia intermediários envolvidos em função da mudança do campo cristalino do YLF para o LLF. Desta forma foi possível verificar a relação existente entre o efeito de “blindagem permeável” de um certo estado excitado pertencente a camada $4f^3$ com sua posição em energia. Esta relação foi estabelecida a partir do modelo apresentado na figura V.12.1.

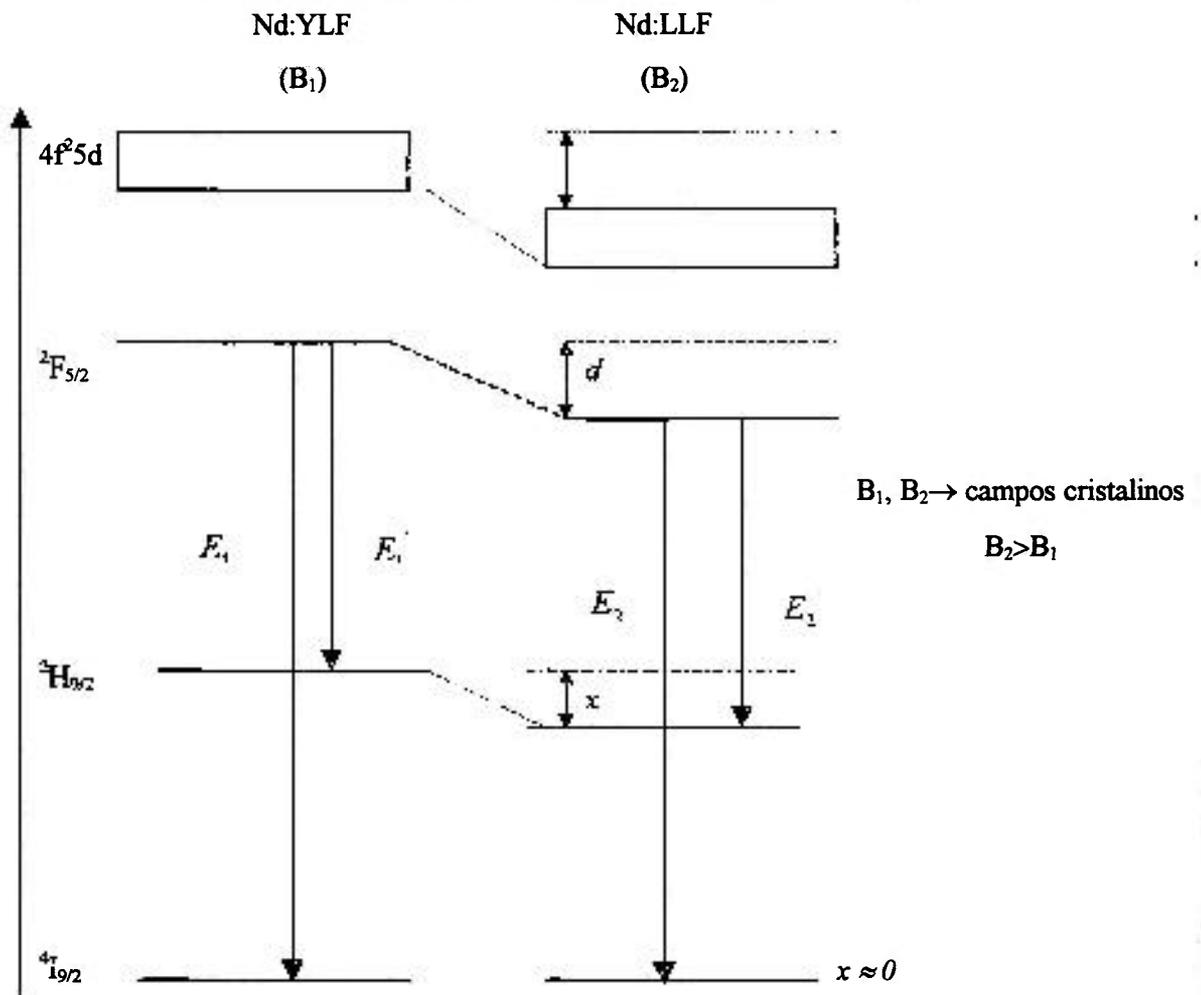


Figura V.12.1. Diagrama esquemático do deslocamento dos estados excitados do Nd (3+) induzido pela mudança do campo cristalino devido a subst. total do Y (3+) pelo Lu (3+).

$$E_1 - E_2 = d \quad (\text{emissão em 265nm})$$

$$E_1' = E_2' + d - x \quad (\text{emissões intermediárias})$$

$$E_1' - E_2' = \Delta E = d - x \quad \text{V.10}$$

onde d é o deslocamento sofrido pelo nível ${}^2F_{5/2}$ e x é o deslocamento dos níveis intermediários. Considerando-se $x \approx 0$ para o estado fundamental ${}^4I_{9/2}$ do Nd, obtemos o valor de $\Delta E = 283\text{cm}^{-1}$ medido para a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (emissão em 265nm), quando se muda da rede do YLF para o LLF. Assim, $d = 283\text{cm}^{-1}$. Os valores de x para os níveis intermediários podem ser obtidos utilizando a equação V.10. Por exemplo, o valor de x para a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$ (emissão em 385nm) pode ser obtido a partir do valor medido $\Delta E = 184\text{cm}^{-1}$. Isso implica em $x = 98\text{cm}^{-1}$.

Dessa forma, calculamos o deslocamento x de cada nível, provocado pela mudança da rede. A tabela V.12.1 mostra os valores de ΔE (cm^{-1}) medidos e a respectiva transição.

Tabela V.12.1. Deslocamento do máximo da banda de emissão ΔE das transições da camada $4f^3$ do Nd (3+) obtido experimentalmente.

Transição	λ (nm)	ΔE (cm^{-1})
${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	265	283
${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	275	210
${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	290	194
${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	307	226
${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	360	230
${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$	385	184
${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	422	171
${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	444	154
${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$	471	148

A tabela V.12.2 mostra os valores obtidos para o deslocamento x (cm^{-1}) das transições da camada $4f^3$ utilizando-se a equação V.10 e as respectivas posições de cada nível observado.

Tabela V.12.2. Deslocamento relativo dos níveis da camada $4f^3$ do Nd (3+).

Nível	Posição do nível (cm^{-1})	Deslocamento relativo x (cm^{-1})
$^4I_{9/2}$	0	0
$^4I_{11/2}$	1827	72
$^4I_{13/2}$	3807	88
$^4I_{15/2}$	5840	56
$^4F_{3/2}$	10143	53
$^2H_{9/2}$	12458	98
$^4F_{9/2}$	14629	112
$^2H_{11/2}$	15647	128
$^4G_{5/2}$	16955	134
$^2F_{5/2}$	38491	283
$4f^25d$	55000	421

A posição E (cm^{-1}) dos níveis foi determinada utilizando o esquema de níveis do Nd(3+) no YLF. ΔE (cm^{-1}) foi determinado em relação ao máximo de emissão medido no YLF. O deslocamento x (cm^{-1}) foi determinado a partir dos deslocamento dos máximos de emissão, utilizando a equação V.10. A figura V.12.3 mostra o comportamento do deslocamento x (cm^{-1}) dos níveis $^2F_{5/2}$ e intermediários da configuração $4f^25d$ em aproximadamente 55000cm^{-1} , em função da posição em energia dos respectivos níveis.

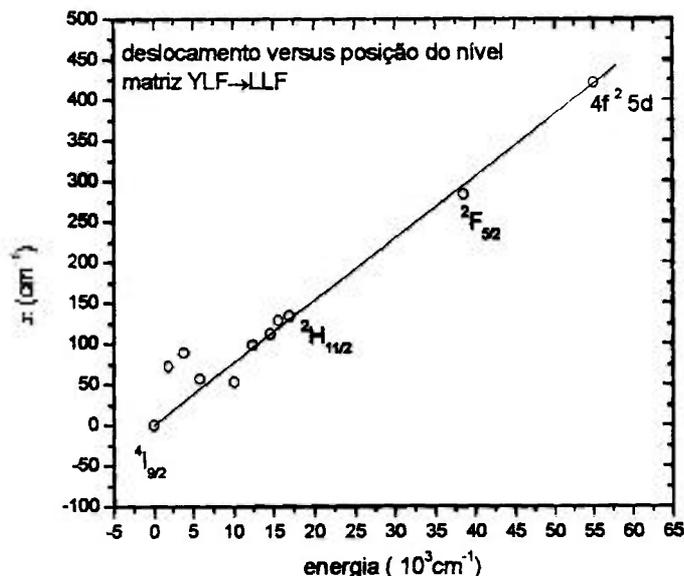


Figura V.12.3. Efeito de blindagem permeável em função da posição do nível stark.

Podemos observar que o deslocamento x de cada nível aumenta linearmente de acordo com sua posição em energia na rede cristalina. Os níveis com menor energia deslocam-se menos sob o efeito de mudança do campo cristalino. Esse efeito pode ser explicado considerando-se que o efeito de “blindagem permeável” oferece maior transparência ao campo cristalino. Quanto maior a energia do nível maior é o efeito de “blindagem permeável” e, portanto, maior será a perturbação imposta pela mudança do campo cristalino ou deslocamento do nível.

Desse comportamento verificado podemos extrapolar e determinar o valor do deslocamento esperado para um nível situado em 55000 cm^{-1} . Nesse caso obtemos o valor de 421 cm^{-1} . Um nível situado nessa posição equivale ao um nível da configuração $4f^2 5d$. Medidas anteriores mostravam que a emissão UV em 265 nm proveniente da camada $4f^2 5d$ sofre um deslocamento de 500 cm^{-1} . Esse resultado mostra a existência de uma consistência no modelo considerado no qual o deslocamento do máximo da banda de emissão UV de 500 cm^{-1} incorpora a soma dos deslocamentos dos níveis da configuração $4f^2 5d$ e os da camada $4f^3$ (da ordem de 100 cm^{-1}).

Dessa forma, o deslocamento x esperado seria de 400 cm^{-1} , ajustando-se ao comportamento verificado a partir da camada $4f^3$.

O comportamento não linear observado para o deslocamento π versus a posição em energia do respectivo nível infere que o efeito de blindagem permeável também seja linearmente crescente com o aumento da posição da energia do nível observado.

V.13. Efeito stark devido à mudança de polarização

A observação das emissões do nível ${}^2F_{5/2}$ do Nd(3+) com o campo elétrico E paralelo ao eixo c e perpendicular ao eixo c produz espectros de emissão com máximos deslocados em energia. A observação da emissão com campo elétrico E paralelo a c (E_{π}) apresenta um máximo com energia maior do que o valor obtido quando observa-se a emissão com E perpendicular a c (E_{σ}). Esse efeito está compatível com o deslocamento diferenciado produzido na posição do nível emissor pelas intensidades distintas do campo cristalino nas direções para E e perpendicular a c . A transição com E paralelo a c está sujeita a um campo cristalino menos intenso do que a transição com E perpendicular a c . O eixo c possui praticamente o dobro do comprimento dos eixos a e b . Devido às características dos elétrons dos níveis da configuração $4f^3$, verificou-se que as transições π tendem a apresentar um valor de energia de emissão maior do que na direção σ , o que implica dizer que vai ocorrer um deslocamento dos níveis stark relacionados com estas transições no sentido de maior energia. No caso das transições σ , o deslocamento é no sentido contrário, ou seja, o mesmo ocorre no sentido de menor energia conforme o esquema apresentado na figura V.12.1.

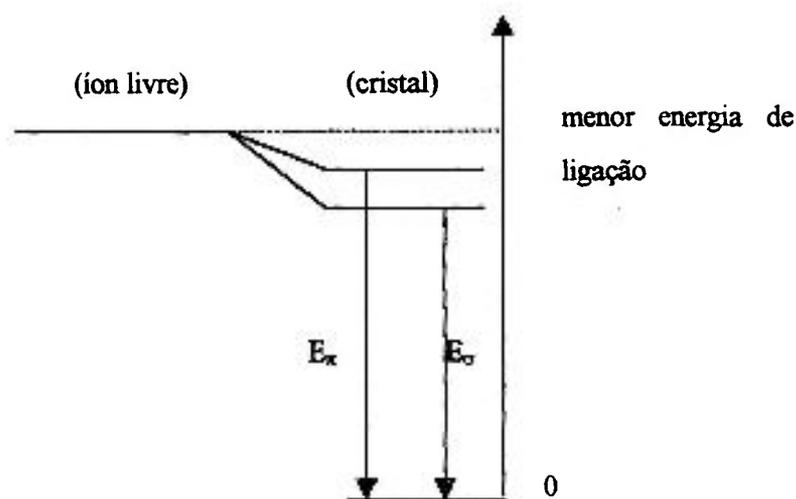


Figura V.13.1. Deslocamento do nível de energia em função da polarização.

Polarização σ : campo elétrico da emissão perpendicular ao eixo c.

Polarização π : campo elétrico da emissão paralelo ao eixo c.

A figura V.13.2 ilustra o esquema de polarização definido em nossas medidas.

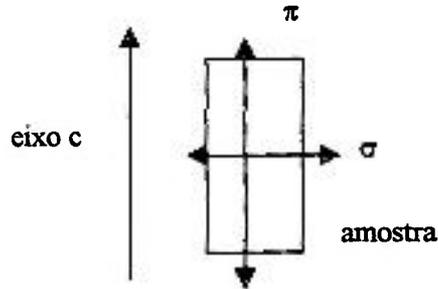


Figura V.13.2. Esquema definindo a polarização π e σ utilizado nas medidas de emissão polarizada.

O fato da energia da emissão medida na polarização σ apresentar menor energia em relação à emissão π está relacionado com a distância entre os íons vizinhos na rede do YLF. Conforme a figura acima, na polarização σ , o momento de transição é perpendicular ao eixo de maior simetria do cristal, caso este em que os íons encontram-se próximos, aumentando o efeito do campo cristalino e, portanto, o seu deslocamento (efeito stark). Na polarização π a distância média entre os íons aumenta, diminuindo o efeito stark do campo cristalino, produzindo uma emissão com maior energia.

V.14. Emissão UV ($4f^25d \rightarrow 4f^3$) não polarizada

Inicialmente não havíamos conseguido medir a emissão da banda em 185nm, provavelmente devido a alta energia de excitação do laser de bombeio, por volta de 4 mJ. Como sabemos, energias de excitação dessa ordem, produzem efeitos térmicos no cristal que induzem ao espalhamento da radiação UV, piorando a razão sinal/ruído. Além disso observamos que as janelas de quartzo da entrada e da saída do monocromador analisador da emissão também diminuía a intensidade da luminescência na região de 185nm devido à absorção intrínseca desse material. Assim sendo, retiramos as devidas janelas e também diminuimos a energia de excitação do laser para a faixa de 100 a 200 μ J, reduzindo assim acentuadamente esses efeitos que interferiam na medida da banda de emissão em 185nm. A figura V.14.1 mostra os espectros de emissão da configuração $4f^25d$ nos cristais de Nd:YLF e Nd:LLF sob excitação laser em 532nm de 400 μ J. Estes espectros foram corrigidos levando-se em conta a eficiência da grade de difração e da fotomultiplicadora utilizada.

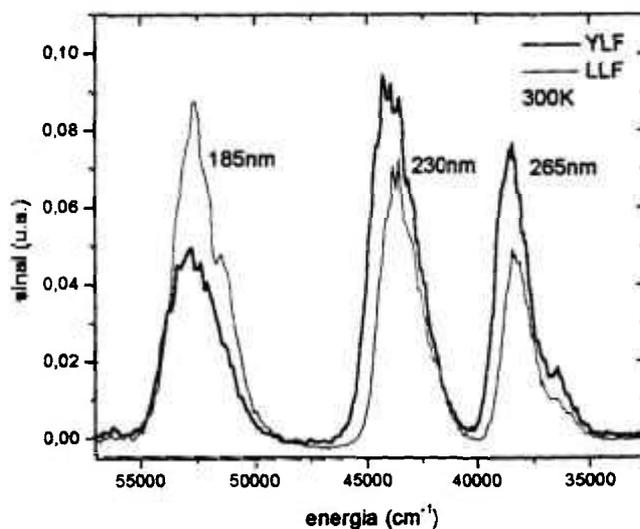


Figura V.14.1. Espectro de emissão comparando Nd (3+) nos cristais de YLF e LLF na região do UV, corrigido pela eficiência do sistema (ponto de amostragem de 40ns). Espectro não polarizado.

Estes espectros foram medidos sem a utilização do polarizador analisador uma vez que foi constatado que o mesmo prejudicava a medida da emissão em 185nm.

Como essas transições são fracamente polarizadas, o resultado, no entanto, não foi alterado. Com esses avanços experimentais, pudemos medir todas as emissões UV provenientes da configuração $4f^2 5d$ localizada em 55000cm^{-1} .

Observando-se esses espectros de emissão obtidos em ambos cristais concluímos que a banda de emissão em 185 nm correspondente à transição $4f^2 5d(^3P_{5/2}) \rightarrow ^4I_{9/2}$ é aproximadamente duas vezes mais intensa no cristal de LLF comparado ao YLF, sendo esta emissão a de maior intensidade no LLF. Esse resultado indica um acentuado favorecimento dessa transição em 185nm no cristal de LLF. Já no cristal de YLF, a emissão mais favorecida é a transição $4f^2 5d(^3P_{5/2}) \rightarrow ^2H_{11/2}$ em 265nm. A partir desses espectros corrigidos foi possível obter a razão de ramificação de luminescência (β_j) para cada cristal. Os resultados estão na tabela V.14.1.

Tabela V.14.1. Razão de ramificação das emissões da configuração $4f^2 5d$ no YLF.

Emissão (nm)	$\beta_j(\%)$
185	26
230	46
265	28

V.15. Comparações entre transições f-f e f-d

A fim de efetuarmos uma comparação entre as transições envolvendo a configuração $4f^2 5d$ e as transições internas da camada $4f^3$ que emitem na mesma região espectral do UV, obtidos pela conversão ascendente da excitação laser em 532nm, discriminamos temporalmente cada emissão utilizando dois pontos de amostragem no Box-car integrador: um em 40ns e outro em 5 μ s. Os espectros obtidos para os cristais de YLF e LYLf são mostrados nas figuras V.15.1, V.15.2, V.15.3 e V.15.4, respectivamente.

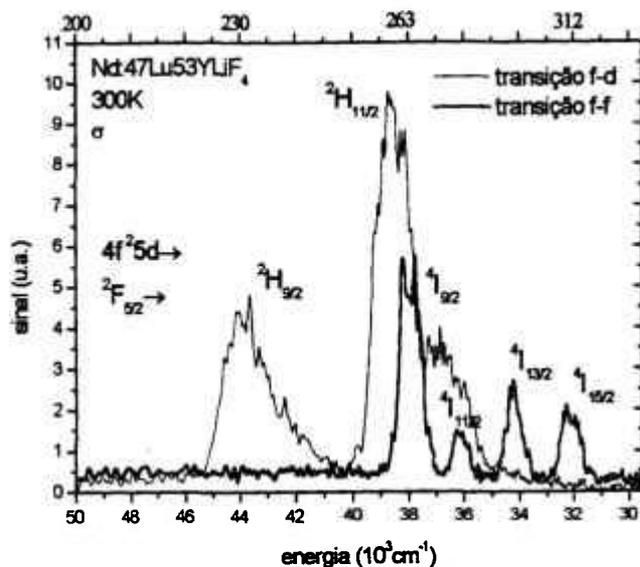


Figura V.15.1. Espectro de emissão polarizada do Nd (3+) no cristal de Lu(47%)Y(53%)LiF₄ na região do UV, discriminado temporalmente com ponto de amostragem em 40ns (configuração 4f²5d) e 5μs (camada 4f³).

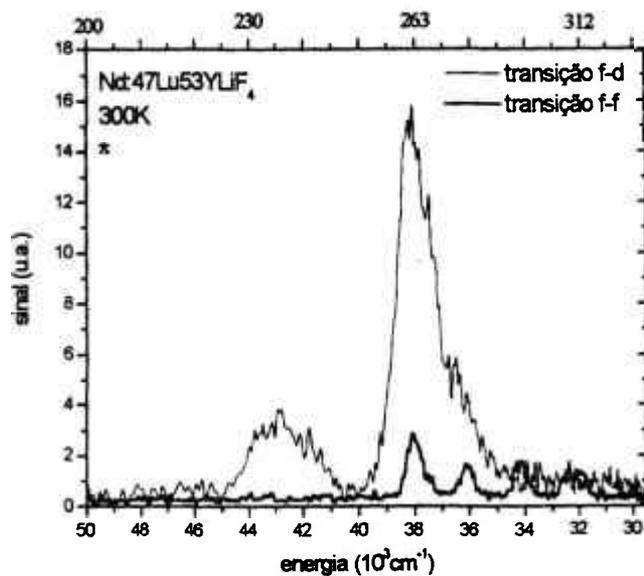


Figura V.15.2. Espectro de emissão polarizada do Nd (3+) no cristal de Lu(47%)Y(53%)LiF₄ na região do UV, discriminado temporalmente com ponto de amostragem em 40ns (configuração 4f²5d) e 5μs (camada 4f³).

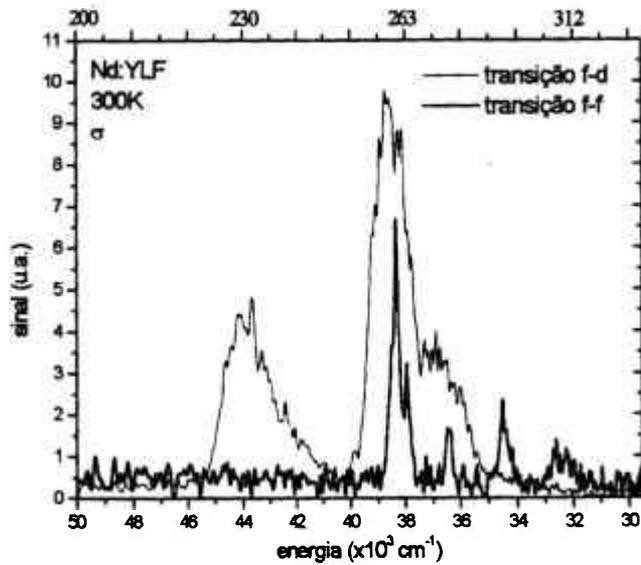


Figura V.15.3. Espectro de emissão polarizada do Nd (3+) no cristal de YLiF₄ na região do UV, discriminado temporalmente com ponto de amostragem em 40ns (configuração 4f²5d) e 5μs (camada 4f³).

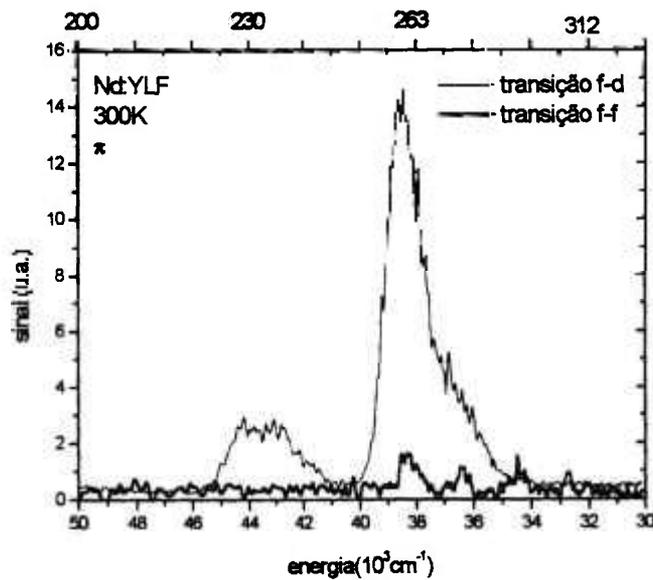


Figura V.15.4. Espectro de emissão polarizada do Nd (3+) no cristal de YLiF₄ na região do UV, discriminado temporalmente com ponto de amostragem em 40ns (configuração 4f²5d) e 5μs (camada 4f³).

As emissões f-d apresentam espectro com estrutura de banda larga com maior intensidade de emissão (aproximadamente 10 vezes) com relação as emissões f-f na

mesma região espectral do UV, embora sejam resultantes da absorção por um processo de 3 fótons. Essas emissões f-f apresentam menor intensidade de emissão e estruturas compostas por linhas finas relacionadas com as transições internas da camada $4f^3$ que interage fracamente com a rede hospedeira. A eficiência de emissão da configuração $4f^2 5d$ (55000cm^{-1}) é unitária devido ao fato que o nível de energia abaixo e mais próximo está a 15000cm^{-1} , fato este não favorável à ocorrência de um processo de relaxação não radiativo por geração de multifônons.

V.16. Ordem do processo

Na figura V.16.1 mostramos o resultado dos estudo da ordem do processo que gera as emissões internas da camada $4f^3$ na região do UV em 265nm para o YLF. Para isso utilizamos um ponto de amostragem em $5\mu\text{s}$ e fixamos o comprimento de onda do monocromador analisador em 265nm. Medimos a energia do laser de bombeamento em 532nm antes da incidência na amostra e mantivemos o mesmo focalizado na amostra por uma lente convergente de 30cm de distância focal.

O sinal luminescente em 265nm apresentou uma dependência não linear com a energia de excitação laser com um fator de potência medido de 1,8 mostrando que a emissão em 265nm é induzida por um processo de absorção de dois fótons em 532nm.

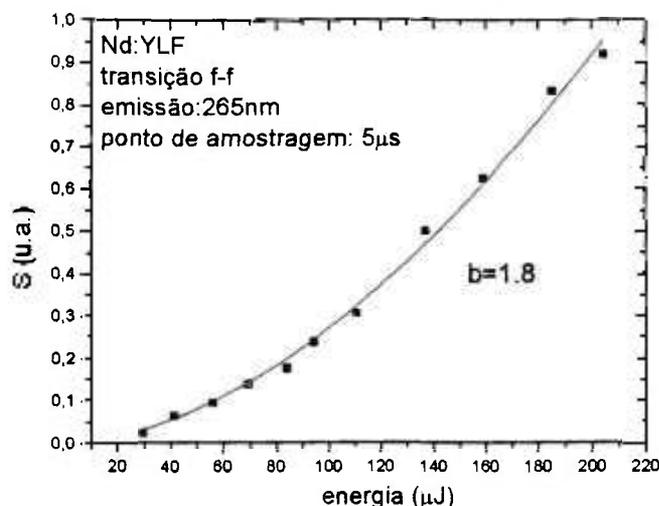


Figura V.16.1. Ordem do processo do mecanismo de excitação da configuração $4f^3$. A curva ajustada segue a lei $S=cE^{1.8}$, sendo S a intensidade do sinal de luminescência integrada.

Não observamos efeito de saturação do sinal luminescente com o aumento da energia de bombeamento, pelo menos até 250 μ J que foi o limite máximo de energia utilizado neste estudo. Na figura V.16.2 mostramos o comportamento da emissão em 265nm proveniente da configuração $4f^25d$, utilizando um ponto de amostragem de 40ns para o YLF. As condições experimentais foram exatamente as mesmas. Observamos um comportamento do sinal luminescente inicial de ordem 3 para uma energia de excitação de até 120 μ J. O processo é compatível com a absorção de 3 fótons. Observamos, porém, uma diminuição da taxa de crescimento do sinal luminescente a partir de 130 μ J de energia de excitação do laser em 532nm.

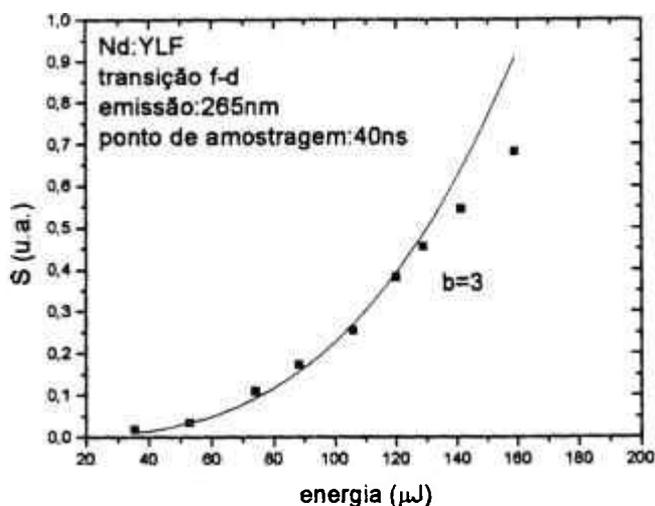


Figura V.16.2 Ordem do processo do mecanismo de excitação da configuração $4f^3$. A curva ajustada segue a lei $S=cE^3$.

O declínio observado no crescimento do sinal luminescente em 265nm resultado da excitação de 3 fótons é provavelmente produzido pelo efeito de espalhamento induzido por efeitos foto-mecânicos presentes nesse nível de potência de bombeamento utilizado (32KW) devido à focalização da radiação laser na amostra.

Contudo, observamos que a emissão em 265nm proveniente da camada $4f^3$ observada com ponto de amostragem de 5 μ s, não apresenta tal efeito. Isso sugere que o efeito introduzido pelo laser no volume de excitação decaia mais rápido do que a emissão de 40ns mostra este efeito. Isso descarta a possibilidade desse efeito ser devido a um processo de espalhamento induzido pelas modificações das órbitas

eletrônicas ou um processo produzido pela mudança na polarizabilidade do meio. Esses efeitos possuem tempo de relaxação da ordem de 10^{-15} s. Portanto, resta o efeito térmico induzido pela alta intensidade do laser incidente num pequeno volume excitado cujo perfil segue a distribuição de intensidade de um feixe gaussiano focalizado no cristal. Nesse caso, é provável que tenhamos a indução de um stress térmico no cristal gerado pelo ponto quente do feixe gaussiano focalizado. Espera-se que esse pequeno volume excitado dissipe seu calor local num tempo menor do que $5\mu\text{s}$, desta forma não produzindo efeito na emissão em 265nm mais lenta.

O stress térmico é capaz de introduzir mudanças no índice de refração radial e normal à superfície transversal à direção de propagação do feixe laser no meio, introduzindo uma birrefringência localizada. Esse efeito poderia espalhar a emissão UV observada na direção perpendicular ao feixe laser incidente. Considerando-se que a difusividade térmica do YLF é igual $0,034\text{cm}^2/\text{s}$, podemos dizer que, se este efeito predominar, podemos estimar o valor da área efetiva perpendicular ao feixe de bombeamento utilizando a seguinte equação:

$$\tau_{relax} = \frac{(r_0)^2}{\alpha} \quad \text{V.16}$$

onde r_0^2 é a área transversal efetiva de geração da luminescência de ordem 3 e α é a difusividade térmica do cristal. Este tempo deve ser menor que $5\mu\text{s}$ para que a emissão em 265nm não sofra o efeito de espalhamento induzido pelo stress térmico. Assim construímos a figura V.16.3 para o YLF cujo α vale $0.034\text{cm}^2/\text{s}$. Na figura V.16.3 temos a relação entre r_0 e o tempo de relaxação esperado para o stress térmico no YLF.

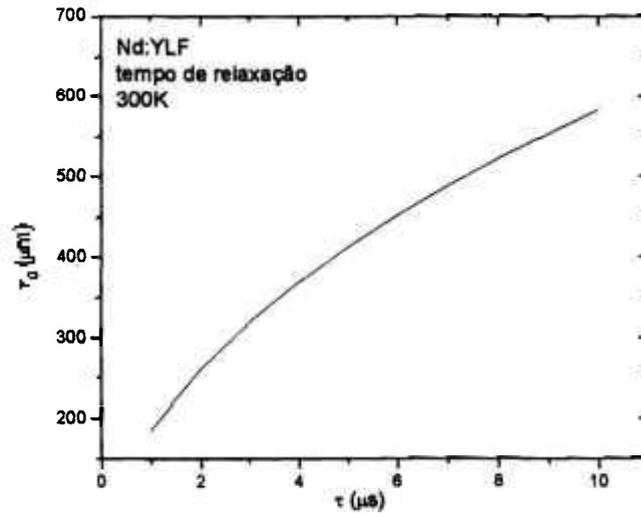


Figura V.16.3. Tempo de relaxação do gradiente térmico induzido pela excitação laser de alta intensidade no cristal de Nd:YLF em função do raio da secção transversal à direção do laser.

Observando esse resultado concluímos que o processo de ordem 3 deve ser gerado no cristal numa pequena região de excitação com r_0 da ordem de $4\mu\text{m}$, cuja dimensão está compatível com a região do ponto quente do laser incidente. Aumentando-se a energia de excitação observamos que, aproximadamente 1mJ focalizado da mesma forma no cristal, produz um dano permanente, podendo se observar a forma cônica convergente do feixe laser incidente. Esse dano é gerado pela indução de uma ruptura mecânica dos íons na rede devido à alta intensidade do laser na região do ponto quente. Este dano foi observado nas medidas iniciais deste trabalho quando a energia de bombeamento era maior que a energia do limiar de dano do cristal.

Capítulo

VI

Conclusões

VI.1. Conclusões

Esse trabalho demonstrou que há uma grande vantagem de medir os espectros de fluorescência do Nd(3+) induzido pela excitação multifotônica devido ao comprimento de onda de emissão observado estar espectralmente distante do comprimento de excitação. Este fato permitiu a medida de fluorescência com boa resolução espectral (0,2nm) e uma boa razão sinal/ruído (~50), fazendo com que pudéssemos comparar os vários espectros de fluorescência de várias matrizes hospedeiras, permitindo uma verificação do efeito da mudança de intensidade do campo cristalino local. A seguir destacamos as principais observações verificadas neste trabalho:

- Observamos que o cristal de Nd:LLF pode ser utilizado para a geração de radiação UV, e que a banda de emissão em 265nm apresenta um deslocamento de 500cm^{-1} em relação ao YLF.
- Observamos que a geração de radiação UV por processo sequencial de absorção de 3 fótons não é possível nos cristais de Nd:GLF e Nd:KGW devido a uma eficiente transferência de energia do nível intermediário do Nd (nível ${}^2F_{5/2}$) para o íon de Gd (nível ${}^6I_{7/2}$), não atingido desta forma a configuração $4f^25d$.
- Observamos também que as bandas de emissão $4f^25d \rightarrow 4f^3$ são fracamente polarizadas e que possuem intensidade de oscilador aproximadamente 1000 vezes maior do que as transições internas da camada $4f^3$ na mesma região espectral.
- Foi observado que as emissões provenientes da configuração $4f^25d$ apresentam-se mais largas do que as transições internas (f-f) devido a um acoplamento elétron-fônon mais forte.
- As transições f-f são fortemente polarizadas, apresentando bandas de emissão mais estreitas. Algumas transições apresentam pequeno alargamento que é o resultado de superposição de linhas de fônon zero (ZPL).
- Constatamos que o deslocamento no máximo de emissão da configuração $4f^25d$, com a mudança do campo cristalino do YLF para o LLF, é aproximadamente 4 vezes maior que o deslocamento observado para as emissões tipo f-f.

- Observamos a ordem de cada processo de emissão UV cujo resultado esperado é consistente com um processo de 3 fótons para as transições do tipo f-d e 2 fótons para as transições do tipo f-f observados na mesma região espectral.
- Observamos um efeito que diminui o sinal luminescente das emissões da configuração $4f^25d$ com o aumento da energia de excitação laser acima de $140\mu\text{J}$.
- A emissão em 385 nm apresenta-se com potencial para a utilização como emissão laser, envolvendo um esquema de 4 níveis, induzida por um processo de absorção de 2 fótons e que não apresenta efeitos de degradação com o aumento da energia de bombeamento até $400\mu\text{J}$.
- De acordo com os dados apresentados nos espectros de absorção ótica do $\text{Nd}(3+)$ nas diferentes matrizes, o comprimento de onda ideal de bombeamento, para a indução do processo de absorção multifotônica mais eficiente seria em 521nm (19193cm^{-1}) ou em 526nm (19011cm^{-1}). A partir dessa excitação poderíamos medir os espectros de emissão UV com maior resolução a fim de se observar estruturas finas nas bandas vibrônicas da configuração $4f^25d$.

Capítulo

VII

Referências bibliográficas

VII.1 Referências Bibliográficas

- 1 G. H. Dieke; *Spectra and Energy Levels of Rare Earths in Crystals*, Interscience, New York (1986).
- 2 W. T. Carnall, G. L. Goodmann, K. Rajnak and R. S. Rana, *Argonne National Laboratory Report* No. ANL-88-8, 1988.
- 3 Z. Kollia, E. Sarantopoulou, A. C. Cefalas, A. K. Naumov, V. V. Semashko, R. Y. Abdulsabirov, S. L. Korableva; *On the $4f^2 5d \rightarrow 4f^3$ interconfigurational transitions of Nd^{3+} ions in K_2YF_5 and $LiYF_4$ crystals hosts*, *Opt. Comm.*, **149**, 386-392 (1998).
- 4 J. Becker, J. Y. Gesland, N. Yu. Kirikova, J. C. Krupa, V. N. Makhov, M. Runne, M. Queffelec, T. V. Uvarova, G. Zimmerer, *VUV emission of Er^{3+} and Tm^{3+} in fluoride crystals*, *J. lumin.*, **78**, 91-96 (1998).
- 5 E. Sarantopoulou, Z. Kollia, A. C. Cefalas; *LiCaAlF₆:Nd crystal as optical material for 157nm photolithography*, *Optics Comm.*, **177**, 377-382 (2000).
- 6 J. Thogersen, J. D. Gill, H. K. Haugen; *Stepwise multiphoton excitation of the $4f^2 5d$ configuration in $Nd^{3+}:YLF$* , *Opt. Comm.*, **132**, 83-88 (1996).
- 7 A. A. Kaminskii; *Crystalline lasers*, CRC, Boca Raton (1996).
- 8 S. A. Payne and G. D. Wilke, *Transient gratings by $4f-5d$ excitation of rare-earth impurities in solids*, *J. Lumin*, **50**, 159-168 (1991).
- 9 M.G.C. Caldas; *Laser: perspectivas tecnológicas e de mercado*, PROMOCET, São Paulo, (1986).
- 10 F. Molero, F. Jaque; *The laser as a tool in environmental problems*, *Opt. Mat.*, **13**, 167-173 (1999).
- 11 A. Einstein; *Zur Quantem Theorie der Strahlung*, *Physik Z*, **18**, 121 (1917).
- 12 J.P. Gordon, H.J. Zeiger e C.H. Townes; *The maser: new type of microwave amplifier, frequency standard and spectrometer*, *Phys. Rev.*, **99**, 4, 1264-1274 (1955).
- 13 T.H. Maiman; *Stimulated optical radiation in rubi*, *Nature*, **187**, 4736, 493-494 (1960).
- 14 F. A. Jenkins, H. E. White; *Fundamentals of Optics*, McGraw-Hill Book Co., International Edition, (1981).
- 15 J.H. Vuolo; *Complementos de Física experimental 2ª parte*, Universidade de São Paulo - Instituto de Física, São Paulo (1995)

- 16 E. Hecht e A. Zajac; *Optics*, Addison-Wesley, Massachusetts (1974).
- 17 R. Moncorgé, B. Chambon, J. Y. Rivoire, N. Garnier, E. Descroix, P. Laporte, H. Guillet, S. Rot, J. Mareschal, D. Pelenc, J. Doury, P. Farge; *Nd doped crystals for medical laser applications*, *Opt. Mat.*, **8**, 109-119 (1997).
- 18 D. Halliday e R. Resnick; *Fundamentos de Física 4 - ótica e física moderna*, Livros técnicos e científicos, Rio de Janeiro (1991).
- 19 C. K. Carniglia; *Improving the performance of interference coatings for high-power laser optics*, *Opt. News*, **15**, 11-15 (1989).
- 20 W. Koechner; *Solid state laser engineering*, Springer, New York (1986).
- 21 R. Weber, B. Neuenschwander, H. P. Weber; *Thermal effects in solid-state laser materials*, *Opt. Mat.*, **11**, 245-254 (1999).
- 22 I. M. Ranieri, S. P. Morato, L.C. Courrol, H. M. Shihomatsu, A. H. A. Bressiani, N. M. P. Moraes; *LiY_(1-x-y)Lu_xNd_yF₄ crystals for optical applications*, *J. Crystal Growth*, **209**, 906-910 (2000).
- 23 P. Blanchfield, T. Hailing, A.J. Miller, G.A. Saunders e B. Chapman; *Vibrational anharmonicity of oxide and fluoride scheelites*, *J. Phys. C*, **20**, 3851-3858 (1993).
- 24 R. T. Moeller; *The chemistry of the lanthanides*, Pergamon, Oxford (1975).
- 25 Y. Q. JIA; *Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions*, *J. Solid State Chemistry*, **95**, 184-187 (1991).
- 26 S.A. Miller, H.E. Rast e H.H. Caspers; *Lattice vibration of LiYF₄*, *J. Chem. Phys.*, **52**, 8, 4172-4175 (1970).
- 27 D.J. Ehrlich, P.F. Moulton e R.M. Osgood; *Ultraviolet solid-state Ce:YLF laser at 325nm*, *Optics Letters*, **4**, 184-186 (1979).
- 28 L. Esterowitz, R.C. Eckardt e R.E. Allen; *Long-wavelength stimulated emission via cascade laser action in Ho:YLF*, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 236-239 (1979).
- 29 L.V.G. Tarelho; *Estudos espectroscópicos dos processos de transferência de energia relevantes para obtenção de ação laser do Hólmio no cristal Er:Tm:Ho:YLF*, Dissertação (Mestrado) - IPEN, São Paulo (1995).
- 30 S. Hufner; *Optical spectra of transparent rare earths compounds*, Academic, New York (1978).
- 31 B.G. Wybourne; *Spectroscopic properties of rare earths*, Wiley-Interscience, New York (1965).

- 32 M. A. Dubinski, A. C. Cefalas, E. Sarantopoulou, S. M. Spyrou, C. A. Nicolaides , R. Yu. Abdulsirov, S. L. Korableva and V. V.Semashko; *Efficient LaF₃:Nd³⁺-based vacuum-ultraviolet laser at 172nm*, J. Opt. Soc. Am. B, **9**, 1148-1150 (1992).
- 33 W.M. Yen e P.M. Selzer; *Laser spectroscopic of solids*, Springer, Berlin (1986).
- 34 B.R. Judd; *Operator techniques in atomic spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1963).
- 35 B.R. Judd; *Optical absorption intensities of rare-earth ions*, Phys. Rev., **127**, 3, 750-760 (1962).
- 36 G.S. Ofelt; *Intensities of crystal spectra of rare-earth ions*, J. Chem. Phys., **37**, 3, 511-520 (1962).
- 37 J.C. Slater; *The theory of complex spectra*, Phys. Rev., **34**, 10, 1293-1322 (1929).
- 38 G. Racah; *Theory of complex spectra I*, Phys. rev., **61**, 186-197 (1942).
- 39 G. Racah; *Theory of complex spectra II*, Phys. rev., **61**, 438-462(1942).
- 40 G. Racah; *Theory of complex spectra III*, Phys. rev., **63**, 367-382 (1943).
- 41 G. Racah; *Theory of complex spectra IV*, Phys. rev. **76**, 1352-1365 (1949).
- 42 H.A. Bethe, Ann. Physik, **3**, 133, 1929.
- 43 B.R. Judd, Operator techniques in atomic spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1963.
- 44 G.S. Ofelt; *Intensities of crystal spectra of rare-earth ions*, J. Chem. Physics, **37**, 3, 511-520, (1962).
- 45 R. M. Sterheimer, M. Blume, and R. F. Peirels; *Shielding of crystal fields at rare-earth ions*, Phys. rev., **173**, 376-389 (1969).
- 46 R. C. Powel, "*Physics of Solid-State Laser Materials*, Springer, New York (1998).
- 47 K.A. Geschneidner et all, *Handbook on the physics and chemistry of Rare-Earths*, North-Holland, Amsterdam (1988).
- 48 H.E. White, *Introduction to atomic spectra*, McGraw-Hill, New York (1934).
- 49 E. U. Condon et all, *The theory of atomic spectra*, University Cambridge (1935).
- 50 J. Blaise et all, Physcs Script, **29**, 119, (1984).
- 51 H. Crosswhite et all, J.Chem.Phys., **81**, 4959, 1984.
- 52 H. Weyl; *The Theory of Group and Quantum Mechanics*, Dover, New York (1931)
- 53 H. Weyl; *The Classical Group*, University Princeton (1953).

- 54 E.P. Wigner; *Quantum Theory of angular momentum*, Academic, New York (1965).
- 55 E.P. Wigner; *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren*, Vieweg, Braunschweig (1931).
- 56 B.L. van der Waerden; *Die Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik*, Springer, Berlin (1932).
- 57 B. R. Judd; *Optical absorption intensities of rare-earth ions*, Phys. Rev., **127**, 750-760 (1962).
- 58 R. D. Peacock, *Structure and Bonding*, **22** (1975) 83.
- 59 R. S. Quimby, W. J. Miniscalco; *Modified Judd-Ofelt technique and application to optical transitions in Pr³⁺-doped glass*, J. Appl. Phys, **75**, 613-615 (1994).
- 60 C. Li, Y. Guyot, C. Linares, R. Moncorgé, and M. F. Joubert; *Radiative transition probabilities of trivalent rare-earth ions in LiYF₄*, OSA Proc. Adv. Solid State Lasers, **15**, 91-95 (1993).
- 61 R. Scheeps; *Up-conversion laser processes*, Prog. Quant. Electr., **20**, 271-358 (1996)
- 62 F. Auzel; *Up-conversion and excited state absorption in laser crystals and glasses: advantages and disadvantages*, France Telecom, Paris (1992).
- 63 G. Huber E. Heumann, T. Sandrock, K. Petermann; *Up-conversion processes in laser crystals*, J. Lumin., **1-3**, 72-74 (1997).
- 64 M. Pollnau, P. J. Hardman, W. A. Clarkson, D. C. Hanna, Optics. Comm., **147**, 203-211 (1998)
- 65 W.M. Yen e P.M. Selzer; *Laser spectroscopy of solids*, Springer, Berlin (1986).
- 66 R. B. Chester, M. A. Karr and I. F. Geusic, Proc. IEEE, **58**, 1977-1979 (1970).
- 67 D. T. J. Hurle, "Crystal pulling from the melt", Springer, Berlin (1993).
- 68 Ranieri I. M, Shimamura K, Nakano K, et al, *Growth and characterization of LiGd_{1-x}Y_xNd_yF₄ single crystals*, J Cryst Growth, **217**, 145-150 (2000).