

## PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA DO $\text{Yb}^{3+}$ PARA OS ÍONS DE $\text{Tm}^{3+}$ E $\text{Ho}^{3+}$ NOS CRISTAIS DE GGG.

L.C. Courrol\*, L. Gomes, S.P. Morato, A. Bremier\*\* e C. Pedrini\*\*  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN SP

Este trabalho apresenta um estudo da emissão laser  $\text{Ho}^{3+}$  em  $2.1 \mu\text{m}$  no  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  utilizando-se os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  como sensitizadores. Foram analisados os processos de "up" e "down-conversion" através de medidas de eficiência quântica de luminescência, correlação entre potência de excitação e intensidade do sinal luminescente e determinação dos tempos de vida dos níveis de energia envolvidos. Para analisar as dinâmicas dos níveis fluorescentes foram utilizados os modelos de Inokuti-Hirayama, Yokota-Tanimoto e de Chandrasekhar.

### INTRODUÇÃO

Os garnets são materiais laser de qualidade reconhecida; pode-se citar um exemplo importante que é o tão famoso  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  <sup>(1)</sup>. O  $\text{YAG:Cr}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$  foi proposto e utilizado como eficiente meio laser em  $2.1 \mu\text{m}$ , assim como o  $\text{YSGG:Cr}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$  <sup>(2)</sup> e o  $\text{GGG:Cr}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$  <sup>(3)</sup>. Nesse trabalho fizemos um estudo espectroscópico do íon de  $\text{Ho}^{3+}$  em cristais de  $\text{GGG:Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ . Nesse material os íons de Itérbio comportam-se como íons sensitizadores dos íons de Hólmio (íons ativadores). O interesse particular neste caso, é a possibilidade de utilização de um laser de diodo como fonte de bombeamento sintonizado em  $975 \text{ nm}$ . Como normalmente a concentração de íons de  $\text{Ho}^{3+}$  deve ser baixa para se evitar problemas de reabsorção, foi importante também a introdução de um terceiro íon dopante que também atua como sensitizador, o  $\text{Tm}^{3+}$ . Por meio do processo de transferência de energia  $\text{Yb-Tm}$  (mais eficiente devido a possibilidade de se introduzir uma concentração maior de  $\text{Tm}^{3+}$ ) a energia de bombeamento é quase totalmente transferida para o nível  $^5\text{I}_7$  do íon de  $\text{Ho}^{3+}$ , possibilitando a ação laser em  $2.1 \mu\text{m}$ . Nosso objetivo foi analisar a dinâmica do estado excitado do sistema para elucidar os caminhos da desexcitação e calcular a eficiência de transferência de energia que conduz à fluorescência da ação laser de interesse. O estudo ainda foi estendido com uma investigação da dependência dos processos de transferência de energia com a temperatura e uma análise detalhada dos multisítios ocupados pelos íons dopantes a fim de se compreender claramente os fenômenos de transferência de energia. Nesse estudo o íon de  $\text{Eu}^{3+}$  foi escolhido como sonda estrutural.

A importância desse estudo deve-se principalmente às aplicações da emissão laser do  $\text{Ho}^{3+}$  em  $2.1 \mu\text{m}$  no meio ativo GGG. Este laser pode ser utilizado em espectroscopia óptica convencional, óptica não-linear e principalmente em instrumentação cirúrgica de corte em gastroenterologia, oftalmologia, cardiologia e remoção de tecidos por

evaporação de água <sup>(4)</sup>. Sua contribuição na área nuclear está principalmente no que se refere à fusão a laser.

### RESULTADOS OBTIDOS

Os cristais de  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  dopados com íons de  $\text{Yb}$ ,  $\text{Tm}$  e  $\text{Ho}$  são materiais que apresentam mecanismos de fluorescência complexos. Logo que os íons de Itérbio são excitados ocorre uma eficiente transferência de energia por processos de "down-conversion"  $\text{Yb} \rightarrow \text{Tm}$  e  $\text{Yb} \rightarrow \text{Ho}$  que contribuem para a emissão laser do Hólmio em  $2.1 \mu\text{m}$  ( $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ).

A evolução temporal da população do nível  $^5\text{I}_7$  ( $\text{Ho}$ ), após uma excitação pulsada no  $\text{Yb}$  no intervalo de tempo utilizado para o efeito é estimada em 50% ou 60% da população inicial do estado excitado do nível do  $\text{Yb}$ ,  $400 \mu\text{s}$  após o pulso de excitação.

A sensitização por intermédio dos íons de Itérbio é também interessante devido à possibilidade de bombeio com laser de diodo em  $920$  e  $975 \text{ nm}$ . Além disso, os íons de Itérbio apresentam apenas um estado excitado ( $^2\text{F}_{5/2}$ ), com nenhuma possibilidade de absorção do estado excitado.

Por outro lado, foi visto que a presença de outros íons sensitizadores introduz perdas de energia. Uma delas é o "back-transfer"  $\text{Ho} \rightarrow \text{Tm}$ , que se torna importante assim que a concentração de  $\text{Tm}$  é aumentada. Outra fonte de perdas é o processo de "up-conversion" que ocorre entre os níveis do  $\text{Yb}$  e  $\text{Ho}$  ( $\text{Tm}$ ) no infravermelho, e  $\text{Tm}$  e  $\text{Ho}$  no visível.

Para analisar as dinâmicas de fluorescência não utilizamos as equações de taxa do método de Grant, uma vez que esse método pode ser aplicado apenas no caso de uma difusão rápida de energia entre doadores. Foram utilizados modelos práticos, como os modelos de Inokuti-Hirayama <sup>(5)</sup> e Yokota-Tanimoto <sup>(6)</sup>, que podem descrever as taxas de decaimento dos doadores, e o método de Chandrasekhar <sup>(7)</sup> que descreve a dinâmica dos aceitadores.

Nos processos de "DOWN-CONVERSION" analisados, como no caso das transferências  $\text{Yb} \rightarrow \text{Tm}$  ( ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^3H_5$ ) e  $\text{Yb} \rightarrow \text{Ho}$  ( ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^5I_6$ ), indicados pelos canais 1 e 2 na figura 1, a evolução temporal da fluorescência do Itérbio é corretamente descrita pelo método de Yokota-Tanimoto com  $R = 10.9\text{Å}$  e  $11.4\text{Å}$ , respectivamente. As eficiências das transferências são da ordem de 1 para as amostras duplamente dopadas  $\text{Yb}(5\%):\text{Tm}(5\%)$  e  $\text{Yb}(5\%):\text{Ho}(3\%)$ .

As transferências de energia  $\text{Ho} \rightarrow \text{Tm}$  ( ${}^5I_6 \rightarrow {}^3H_5$ ) apresentam uma eficiência quântica de 90% (canal 3 na figura 1).

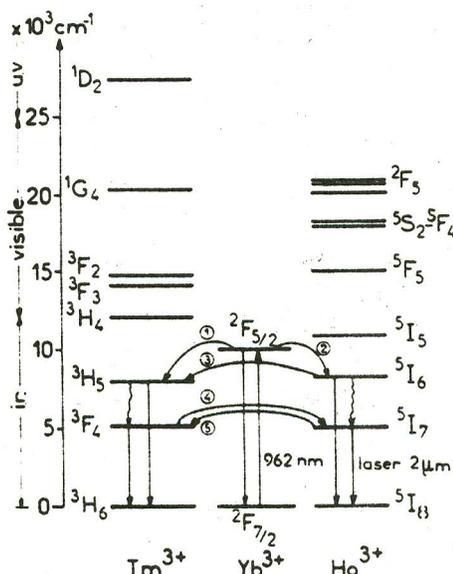


Figura 1. Processos de transferência de energia por "down-conversion" no GGG:Yb:Tm:Ho sob excitação do ion de Yb.

Devido a processos de "UP-CONVERSION", a excitação dos ions de Yb é também seguida de emissões anti-Stokes, partindo dos níveis  ${}^3F_4$  (820 nm) e  ${}^1G_4$  (484 nm) do Tm, e  ${}^5S_2-{}^5F_4$  (548 nm) e  ${}^5F_5$  (665 nm) do Ho. Os valores das eficiências quânticas dos processos de up-conversion após excitação dos ions de Yb, são apresentados na tabela 1.

Cristal	Nível	Eficiência Quântica (%)
5%Yb,0.5%Ho	${}^5S_2-{}^3F_4$	2,7
5%Yb,3%Ho	${}^5S_2-{}^3F_4$	4,4
5%Yb, 5%Tm	${}^3H_4$	6,0
5%Yb, 5%Tm	${}^1G_4$	0,03
5%Yb,5%Tm,0.5%Ho	${}^3H_4$	5,1

Tabela 1. Eficiência Quântica dos processos de "up-conversion".

Um estudo das intensidades dessas fluorescências com a variação de potência de excitação, indicou a existência de um processo de 2 fótons para o preenchimento dos níveis  ${}^3F_5$  (Ho) e  ${}^3H_4$  (Tm), e 3 fótons para o nível  ${}^5S_2-{}^5F_4$  (Ho). A emissão a partir do nível  ${}^1G_4$  (Tm) revela uma provável mistura de processos de 2 e 3 fótons (figura 2).

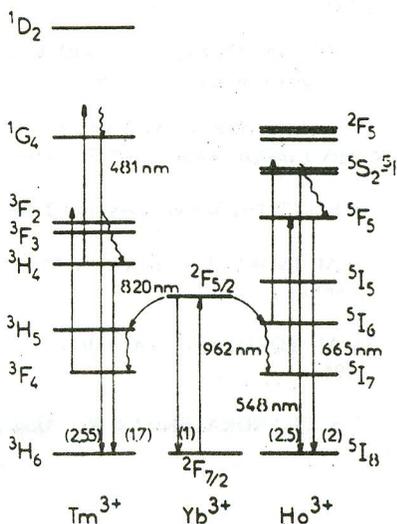


Figura 2. Processos de transferência de energia por "up-conversion" no GGG:Yb:Tm:Ho sob excitação do ion de Yb.

Constatou-se também, que as dinâmicas de "up-conversion" não podem ser corretamente descritas se não for considerada uma distribuição de posição entre ions doadores e aceitadores.

Observou-se, sob bombeio contínuo de um laser de Safira:Ti a 77K sintonizado em 755 nm, de uma amostra de GGG:Yb:Tm:Ho, uma emissão verde intensa devida a um mecanismo de "LOOPING" envolvendo 2 espécies de ions Ho-Tm. Este mecanismo é composto por uma absorção do estado excitado nos ions de  $\text{Ho}^{3+}$ , seguido de um processo de "feed-back" positivo envolvendo os ions de Tm. Apesar da complexidade do sistema, devido ao fato de se tratar de um sistema de 7 níveis, os ajustes efetuados concordam com os resultados experimentais. Uma versão simplificada do modelo nos permite calcular as perdas e o ganho do mecanismo de "looping", e a determinação do valor limite para ocorrência do processo de avalanche de fótons, no caso de uma grande população do estado fundamental. Verificamos que quanto mais fraca for a absorção do estado fundamental, mais facilmente se obtém "up-conversion" por avalanche de fótons.

Enfim, concluímos que os sistemas que exibem avalanche de fótons nem sempre são os melhores para obter "up-conversion", como é o caso do nosso sistema que opera abaixo do limite de avalanche.

## AGRADECIMENTOS

Apoio Financeiro: CNPq

\* Bolsista FAPESP

\*\* Laboratório de Físico-Química dos Materiais Luminescentes  
Universidade Lyon I, França

## REFERÊNCIAS

1. A. KAMINSKII. "Laser Crystals". Springer-Verlag. Berlin. (1981)
2. B. M. ANTIPENKO, L. I. KRUTOVA, I. K. SUKHAREVA. *Opt. Spektrosk* **61**, 659. (1986)
3. A. BRENIER, C. MADEJ, C. PEDRINI, G. BOULON. *J. Phys. Condens. Matter*, **3**, 203, 5. (1991)
4. R. LEWIS. *Photonics Spectra*, **2**, 68. 1992
5. M. INOKUTI, F. HIRAYAMA. *J. Chem. Phys.*, **43**, 1978. (1965)
6. M. YOKOTA, O. TANIMOTO. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**, 779 (1967)
7. S. CHANDRASEKHAR. *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 1. (1943)

## ABSTRACT

The sensitization of the  $\text{Ho}^{3+}$  2.1  $\mu\text{m}$  laser by the  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  ions in  $\text{Gd}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$  is presented. We show by quantum yield measurements that up-conversion energy losses are weak in the triply doped crystal. Models to describe the excited state dynamics for both up and down conversion processes are given.

Author	Year	Journal
Antipenko, B. M.	1986	Opt. Spektrosk
Brenier, A.	1991	J. Phys. Condens. Matter
Inokuti, M.	1965	J. Chem. Phys.
Yokota, M.	1967	J. Phys. Soc. Jpn.
Chandrasekhar, S.	1943	Rev. Mod. Phys.