



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE CENTROS DE  
DEFEITOS POTENCIALMENTE LASER ATIVOS:  
O CENTRO  $Pb^{+}(1)$  EM CRISTAIS FLUORADOS**

**LÚCIA PRADO**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:  
Dr. Nilson Dias Vieira Junior**

**São Paulo  
1997**

200.132.0  
9896e

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE CENTROS DE  
DEFEITOS POTENCIALMENTE LASER ATIVOS:  
O CENTRO  $Pb^{+}(1)$  EM CRISTAIS FLUORADOS**

**LÚCIA PRADO**

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do grau de Doutor em  
Ciências na Área de Tecnologia Nuclear.

Orientador:  
DR. NILSON DIAS VIEIRA JUNIOR

SÃO PAULO  
1997



Aos meus pais, Olívia e Maurílio, e ao meu irmão Murilo,  
pela eterna compreensão e incentivo,  
e, em especial, à memória de minha irmã Marilda  
cuja ausência me fez repensar no sentido da vida.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer de maneira especial aos doutores:

**Nilson Dias Vieira Junior** pela proposição de um tema rico e interessante que propiciou a realização desta tese. Agradeço ainda a amizade, as discussões, e sobretudo a confiança e a liberdade a mim atribuída para o desenvolvimento do tema, elementos essenciais para o sucesso do presente trabalho;

**Jean Yves Gesland** pelo interesse demonstrado na fase inicial do trabalho o que permitiu a concretização experimental de uma proposta de pesquisa;

**Bernard Blanzat e Spero Penha Morato** por propiciarem o meu estágio no “Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux”, em Meudon, França.

Gostaria ainda de agradecer de um modo especial aos meus colegas, os doutores:

**Laércio Gomes** pelo interesse e amizade, pelas sugestões proveitosas, por aguentar o meu mau humor durante todos esses anos, o que sem dúvida nenhuma serviu de incentivo nos momentos difíceis inerentes a um tema dessa natureza. Agradeço ainda por permitir a utilização de seu laboratório para a obtenção dos espectros de excitação;

**Sonia Licia Baldochi** pela amizade, colaboração, diálogo e confiança em nossas intenções de trabalho. Agradeço ainda o fornecimento de cristais utilizados para esse estudo, alguns deles especialmente crescidos para a execução do mesmo.

Agradeço ainda:

ao **Jean Pierre Denis e à Nicole Tercier** pelo auxílio na realização das medidas experimentais no “Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux”;

ao **Wagner de Rossi** por permitir a utilização das facilidades do laboratório de polimento na preparação das amostras;

à **Elisabeth S.R. Somessari e ao Carlos**, da TEO, pela irradiação dos cristais;

ao **Gessé E.C. Nogueira, ao Tort e ao Fábio** pela “socorro” prestado nos momentos em que o reparo de equipamentos eletrônicos se fez necessário;

à **Vera L. Salvador e ao Wilson Scapin** pelas análises das amostras por fluorescência de Raios-X;

ao **Antonio R. Lordello e ao Marcos** pelas análises espectrográficas semi-quantitativas de emissão atômica dos cristais;

ao **Anderson e Gregório** pelo programa conversor de imagem “Ldpic”, essencial para a elaboração das curvas do capítulo V;

ao **Ricardo e Puig** pelo fornecimento do programa de ajustes de curvas “MQD” e “Ted”, respectivamente, utilizados na parte inicial do trabalho;

ao **Valdir, Marco e Paulo** pelos serviços de oficina;

ao **Ipen** pelo apoio técnico e financeiro;

à **FAPESP** pelo apoio financeiro parcial do trabalho;

ao **CNPq-RHAE** por subsidiar a minha estada na França.

Agradeço com muito carinho **aos meus pais** que souberam despertar em mim o gosto pelo saber e pela cultura, pela paciência e incentivo durante todos esses anos, sabendo compreender a minha ausência em todos os momentos que a eles pertenciam.

Agradeço ainda a todos os que, de alguma forma, contribuíram para a realização do presente trabalho.

# ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE CENTROS DE DEFEITOS POTENCIALMENTE LASER ATIVOS: O CENTRO $Pb^{+}(1)$ EM CRISTAIS FLUORADOS

LÚCIA PRADO

## RESUMO

Os parâmetros espectroscópicos ópticos fundamentais de centros  $Pb^{+}(1)$  em perovskitas fluoradas de  $BaLiF_3$  contendo íons de chumbo foram determinados com o intuito de se analisar o seu potencial como meio laser ativo. Visto que os centros  $Pb^{+}(1)$  resultam da interação entre impurezas de  $Pb^{2+}$  com centros de cor, a presente investigação também incluiu um estudo de otimização da formação de defeitos. Estes são induzidos pela irradiação, com elétrons ou raios gama em cristais de  $BaLiF_3:Pb$  e  $BaLiF_3$  puro, em função de quatro parâmetros distintos: temperatura e dose de irradiação, direção de crescimento do cristal e concentração inicial de chumbo presente na amostra.

Como resultado da caracterização espectroscópica de centros  $Pb^{+}(1)$  em cristais de  $BaLiF_3:Pb$  podemos destacar a observação de uma emissão centrada em 880 nm (77 K) cujo pico se desloca para 898 nm à temperatura ambiente. Essa emissão pode ser excitada por três bandas de absorção situadas em 744, 487 e 305 nm (77 K) conforme determinado pelos espectros de excitação da amostra, perfeitamente ajustadas ao modelo de campo cristalino desenvolvido para centros  $Tl^0(1)$  em KCl. O tempo de decaimento determinado para essa emissão foi de 1,25  $\mu s$  e apresentou-se praticamente constante para todo o intervalo de temperaturas investigado (10 a 300 K), indicando uma eficiência quântica de luminescência unitária para esse tipo de centro. A secção de choque de emissão calculada resultou em  $\sigma_e = 4,0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  (77 K). A partir desses dados experimentais, efetuou-se uma estimativa de ganho não saturado para um possível esquema prático de bombeamento desses centros com laser de diodo.

**SPECTROSCOPIC STUDIES OF A POTENTIAL LASER  
ACTIVE DEFECT CENTER:  
THE Pb<sup>+</sup>(1) CENTER IN FLUORIDE CRISTALS**

LÚCIA PRADO

ABSTRACT

The fundamental optical spectroscopic properties of Pb<sup>+</sup>(1) centers were determined in the inverted fluoride perovskite of BaLiF<sub>3</sub> doped with Pb<sup>2+</sup> ions with the aim of investigating this center as a potential laser active medium. The Pb<sup>+</sup>(1) center results from the interaction between Pb<sup>2+</sup> impurities with color centers. So, it was also necessary to investigate the defect production created by irradiation of BaLiF<sub>3</sub>:Pb and BaLiF<sub>3</sub> with electron or gamma rays. This study comprised the defect formation as a function of four parameters: temperature and dose of irradiation, crystal growth direction and impurity concentration.

These centers present an emission at 880 nm (77 K) which shifts to 898 nm at room temperature. This emission can be excited by three absorption bands, centered at 744, 487 and 305 nm (77 K) as indicated by the excitation spectra of the emission. These absorption bands show a good fit to the model developed for the Tl<sup>0</sup>(1) center in KCl. The decay time of this emission was measured in the temperature range of 10-300 K. In this range of temperatures, the decay time is constant and equal to 1,25 μs and, therefore, for this simple optical cycle, the quantum efficiency is unity. The emission cross-section was evaluated as  $\sigma_e = 4,0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  (77 K). It was then possible to evaluate the unsaturated optical gain (small signal gain) of the Pb<sup>+</sup>(1) centers in a hypothetical practical pumping example with a diode laser.

## SUMÁRIO

	Página
<b>I. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>II. EMBASAMENTO TEÓRICO.....</b>	<b>4</b>
II.1. Lasers de Centros de Cor.....	4
II.2. Modelo Teórico para os Centros $Tl^0(1)$ .....	10
II.3. Propriedades Gerais das Transições Óticas.....	15
II.4. O Cristal de $BaLiF_3$ .....	20
<b>III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>23</b>
III.1. Preparação das Amostras e Produção dos Centros $Pb^+(1)$ .....	23
III.2. Técnicas Experimentais Utilizadas para Determinação dos Parâmetros Espectroscópicos.....	28
III.2.1. Absorção Ótica.....	28
III.2.2. Medidas de Luminescência.....	31
III.2.3. Análise Temporal da Emissão Luminescente.....	33
III.2.4. Absorção de Estado Excitado.....	36
<b>IV. O CENTRO <math>Pb^+(1)</math> no <math>BaLiF_3:Pb</math>: PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS.....</b>	<b>41</b>
IV.1. Absorção Ótica e Emissão : Resultados.....	41
IV.2. Comportamento Temporal da Emissão Luminescente: Resultados....	48
IV.3. Absorção de Estado Excitado.....	52
IV.4. Centros $Pb^+(1)$ no $BaLiF_3$ : Ajuste teórico dos resultados Experimentais.....	57

<b>V.</b>	<b>PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO DA FORMAÇÃO DE DEFEITOS EM CRISTAIS DE BaLiF<sub>3</sub> e BaLiF<sub>3</sub>:Pb...</b>	<b>60</b>
V.1.	Formação de Defeitos no BaLiF <sub>3</sub> puro - Resultados.....	60
	V.1.1. Dependência com a Temperatura de Irradiação.....	61
	V.1.2. Dependência com a Dose de Irradiação.....	64
	V.1.3. Dependência com o tipo de Radiação Aplicada.....	67
	V.1.4. Processo de Ativação Térmica de Defeitos no BaLiF <sub>3</sub> puro	71
V.2.	Luminescência de Defeitos no BaLiF <sub>3</sub> puro - Resultados.....	77
V.3.	Formação de Defeitos no BaLiF <sub>3</sub> :Pb - Resultados.....	81
	V.3.1. Dependência com a concentração de íons de Pb <sup>2+</sup> .....	81
	V.3.2. Dependência com a dose de Irradiação.....	89
	V.3.3. Processo de Ativação Térmica de Defeitos no BaLiF <sub>3</sub> :Pb.....	91
V.4.	Efeito da Iluminação com Luz UV na Formação de Defeitos no BaLiF <sub>3</sub> puro e BaLiF <sub>3</sub> :Pb - Resultados.....	93
V.5.	Formação de Defeitos no BaLiF <sub>3</sub> puro e BaLiF <sub>3</sub> :Pb: - Discussão Geral e Conclusões Parciais.....	96
<b>VI.</b>	<b>O CENTRO Pb<sup>+</sup>(1) COMO POSSÍVEL MEIO LASER ATIVO .....</b>	<b>105</b>
<b>VII.</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>114</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>118</b>

## I. INTRODUÇÃO

Lasers sintonizáveis são importantes em espectroscopia ótica pois permitem alta definição em sua frequência de emissão, com alta intensidade.

A observação da ação laser em cristais contendo centros de tálio<sup>1</sup> tem motivado ao longo dos últimos quinze anos a procura por novos centros de defeitos envolvendo metais pesados. Um esforço considerável tem sido aplicado na tentativa de se criar centros similares ao centro laser ativo  $Tl^0(1)$  envolvendo o centro isoeletrônico  $Pb^+(1)$  em cristais fluorados. O centro  $Tl^0(1)$  consiste num íon metálico substitucional de  $Tl^+$  posicionado ao lado de um centro F (vacância com um elétron aprisionado). Devido ao alto potencial atrativo da impureza metálica, parte da nuvem eletrônica do elétron do centro F é transferida para o íon de tálio de forma que o centro pode ser descrito como um átomo neutro de tálio perturbado por uma vacância adjacente. Em particular, a perovskita  $KMgF_3$  contendo íons de  $Pb^{2+}$  apresentou ação laser sintonizável no infravermelho próximo, quando irradiada à temperatura ambiente com raios-X<sup>2</sup>. Observou-se, no entanto, um enfraquecimento da intensidade da emissão laser em condições de exposição do cristal à luz de bombeamento intensa. Esse efeito aparentemente pode ser explicado pelo fato de que, em cristais de  $KMgF_3$  contendo íons de  $Pb^{2+}$ , a impureza substitui o  $K^+$  o que requer um defeito compensador de carga adicional, provavelmente por meio de uma vacância catiônica. Por irradiação dos cristais, complexos de centros  $Pb^{2+}$ -F são criados e o elétron do centro F é parcialmente transferido para o íon de chumbo devido ao alto valor de energia de ionização do íon  $Pb^+$  (15 eV). O efeito de diminuição da ação laser poderia ser uma consequência da remoção do par de vacâncias cátion-ânion causada pelo aquecimento local durante o bombeamento fotônico<sup>3</sup>.

Esse problema poderia então ser resolvido, em princípio, com a escolha de uma matriz onde o  $Pb^{2+}$  substituísse um íon divalente. Estudos foram realizados em fluoretos

alcalino-terrosos contendo íons de  $Pb^{2+}$  para os quais os autores obtiveram sucesso na criação de centros  $Pb^+(1)$  que apresentaram forte emissão fluorescente<sup>4,5</sup>. A ação laser, no entanto, não foi observada devido a um processo de absorção de estado excitado<sup>6</sup>.

O nosso interesse pelo estudo de centros  $Pb^+(1)$  já data de algum tempo e veio se desenvolvendo paralelamente aos estudos acima reportados, como consequência direta dos trabalhos realizados em nossa divisão relativos ao centro  $Tl^0(1)$ . O centro  $Pb^+(1)$  é um centro mais estável comparado ao centro  $Tl^0(1)$  (a emissão laser desse último ocorre apenas à temperatura de 77 K) o que sugere a possibilidade de se poder obter uma provável emissão laser a temperaturas maiores do que a temperatura de nitrogênio líquido, o que representaria um grande avanço tecnológico.

Um levantamento preliminar extensivo do comportamento da emissão desses centros tipo  $M^i(1)$  foi por nós realizado com o objetivo de se escolher a matriz adequada para a formação dos centros  $Pb^+(1)$ <sup>7</sup>. A nossa escolha culminou na fluorperovskita de  $BaLiF_3$  que permite a incorporação do íon de  $Pb^{2+}$  no lugar de um íon de  $Ba^{2+}$  que também é divalente. Essa matriz tem sido pouco estudada do ponto de vista espectroscópico o que confere um caráter inédito às medidas experimentais aqui realizadas.

O presente trabalho teve por objetivo, dentro de um programa mais amplo de desenvolvimento de novos materiais lasers ativos sintonizáveis<sup>8</sup>, efetuar o levantamento de propriedades óticas de novos meios potencialmente laser ativos. O meio ativo estudado foi o centro  $Pb^+(1)$ , isoeletrônico ao centro laser ativo  $Tl^0(1)$ , em cristais de  $BaLiF_3$  impurificados com chumbo. Esses centros foram formados no  $BaLiF_3:Pb$  quando submetidos à irradiação. Foram identificados e caracterizados por intermédio de medidas espectroscópicas tais como absorção ótica, luminescência, espectro de excitação, tempo de decaimento e absorção de estado excitado. Um estudo de otimização do processo de formação de centros  $Pb^+(1)$  também se fez necessário visando-se a obtenção de concentrações de defeito razoáveis. Essa é uma condição essencial para a submissão desse material a testes de viabilidade de obtenção da ação laser em cavidades ressonantes.

Para se obter concentrações razoáveis do defeito de interesse é necessário conhecer a dinâmica de formação de centros de cor no  $BaLiF_3$ . Como esses centros não são conhecidos, efetuou-se, paralelamente ao estudo das amostras impurificadas, um estudo superficial porém abrangente da formação de defeitos no cristal puro, irradiados

nas mesmas condições da amostra impurificada, a fim de se efetuar a comparação dos dois cristais.

Dentro do contexto acima apresentado, no capítulo II é mostrado o ferramental teórico utilizado para identificação dos centros  $Pb^{+}(1)$  bem como a descrição de parâmetros óticos de interesse para o presente trabalho. É feita ainda uma breve descrição dos principais centros de cor existentes para que se possa acompanhar a discussão referente à dinâmica de formação de defeitos no  $BaLiF_3$ . No capítulo III é dada uma descrição dos diferentes aparatos experimentais utilizados para a medida dos parâmetros de interesse. Os resultados experimentais referentes à caracterização dos centros  $Pb^{+}(1)$  no  $BaLiF_3$  são encontrados no capítulo IV e no capítulo V são apresentados os dados referentes ao estudo sistemático de formação de defeitos no  $BaLiF_3$  puro e  $BaLiF_3:Pb$ . Finalmente no capítulo VI é feita uma comparação dos dados espectroscópicos dos centros  $Pb^{+}(1)$  obtidos nas matrizes de  $BaLiF_3$  e  $KMgF_3$  com os dados obtidos para os centros  $Tl^{0}(1)$  em  $KCl$  do ponto de vista da ação laser.

## II. EMBASAMENTO TEÓRICO

### II.1. Lasers de Centros de Cor

Ação laser envolvendo centros de cor foi pela primeira vez observada em 1965 por Fritz e Menke<sup>9</sup>, na região de 2,7  $\mu\text{m}$  em cristais de  $\text{KCl}:\text{Li}^+$  bombeados com uma lâmpada de xenônio tipo “flash”. Transcorridos dez anos, após o desenvolvimento de fontes de bombeamento laser poderosas, da tecnologia de cavidade e de mecanismos de sintonia de lasers de corante, Mollenauer e Olson<sup>10</sup> bombeando o mesmo material com um laser de criptônio deram início à era dos lasers de centros de cor, em operação contínua e sintonizáveis.

Atualmente cerca de uma dúzia de sistemas envolvendo centros de cor foram desenvolvidos com sucesso por vários grupos propiciando, no conjunto, ação laser sintonizável no intervalo compreendido entre 0,8 e 4  $\mu\text{m}$ . A descrição desses centros e suas características laser em diversas matrizes podem ser encontradas nos trabalhos de revisão efetuados por Mollenauer<sup>11</sup>, Guellermann<sup>12</sup>, Penzkofer<sup>13</sup> e Basiev<sup>14</sup>.

Centros de cor podem ser descritos como defeitos aprisionadores de elétrons ou buracos em cristais isolantes. São baseados em elétrons ligados a uma combinação de vacâncias de halogênio (defeitos intrínsecos) ou a uma combinação de vacâncias de halogênio com íons de impurezas adjacentes (defeitos extrínsecos). Esses elétrons associados ao defeito sofrem influência do potencial fornecido principalmente pelos vizinhos mais próximos de forma que os estados eletrônicos do centro encontram-se fortemente acoplados aos fônons da rede. As transições óticas em centros de cor estão associadas portanto a bandas largas, alargadas vibracionalmente, e representam um caso quase perfeito de alargamento homogêneo. Esse alargamento homogêneo é importante no sentido que, na cavidade laser, cada centro de cor do meio de ganho é igualmente capaz de contribuir com sua energia para a frequência de emissão de interesse.

Portanto, mesmo quando o laser é operado bem acima do limiar da ação laser, a maior parte da emissão é concentrada numa única frequência, ou seja, na do modo laser selecionado. Além do mais, a transição fundamental (tanto na absorção quanto na emissão) apresenta uma alta intensidade de oscilador ( $f > 0,1$ ) e conseqüentemente secções de choque de absorção e de emissão altas ( $\sigma \geq 10^{-16} \text{ cm}^2$ ). Outro fato importante é que as transições fundamentais de centros de cor raramente apresentam auto-absorção, o que associado às características acima torna muitos desses centros sistemas aproximadamente ideais para a confecção de lasers sintonizáveis em região espectral larga, eficientes, bombeados óticamente.

O mecanismo de alargamento vibrônico pode ser compreendido a partir do diagrama de coordenadas de configuração<sup>12</sup> ilustrado na figura 2-1 para os casos de acoplamento forte (1.a) e fraco (1.b). Nesse modelo, considera-se apenas um modo predominante, correspondente ao modo de respiro dos íons que circundam o defeito, no qual todos os íons vizinhos mais próximos se movem radialmente em fase. Portanto, o potencial sentido pelo defeito não é estático e muda dinamicamente com as vibrações dos íons. Isso, por sua vez, modula os níveis de energia eletrônicos e as correspondentes distribuições de carga que seguem as vibrações instantaneamente devido às suas pequenas massas. Por outro lado as posições de equilíbrio iônico são determinadas, dentro da aproximação adiabática, pela distribuição de carga eletrônica média. O equilíbrio iônico é portanto diferente para diferentes estados eletrônicos.

O diagrama de coordenadas de configuração consiste num gráfico das energias eletrônicas do estado fundamental e excitado em função do deslocamento de uma única coordenada de configuração  $Q$  (com frequência  $\omega$ ) que representa o modo normal de acoplamento da rede com o elétron. Dentro da aproximação harmônica os estados eletrônicos são parábolas ( com diferentes curvaturas para os estados fundamental e excitado em geral). Os estados vibracionais discretos da rede (com energias em múltiplos de  $\hbar\omega$ ) dependem parametricamente dos estados eletrônicos e são representados como níveis eqüidistantes dentro das parábolas. A intensidade do acoplamento elétron-fônon é refletido nas diferentes posições de equilíbrio das parábolas. Para acoplamento forte o deslocamento é maior e para o acoplamento fraco ele é menor.

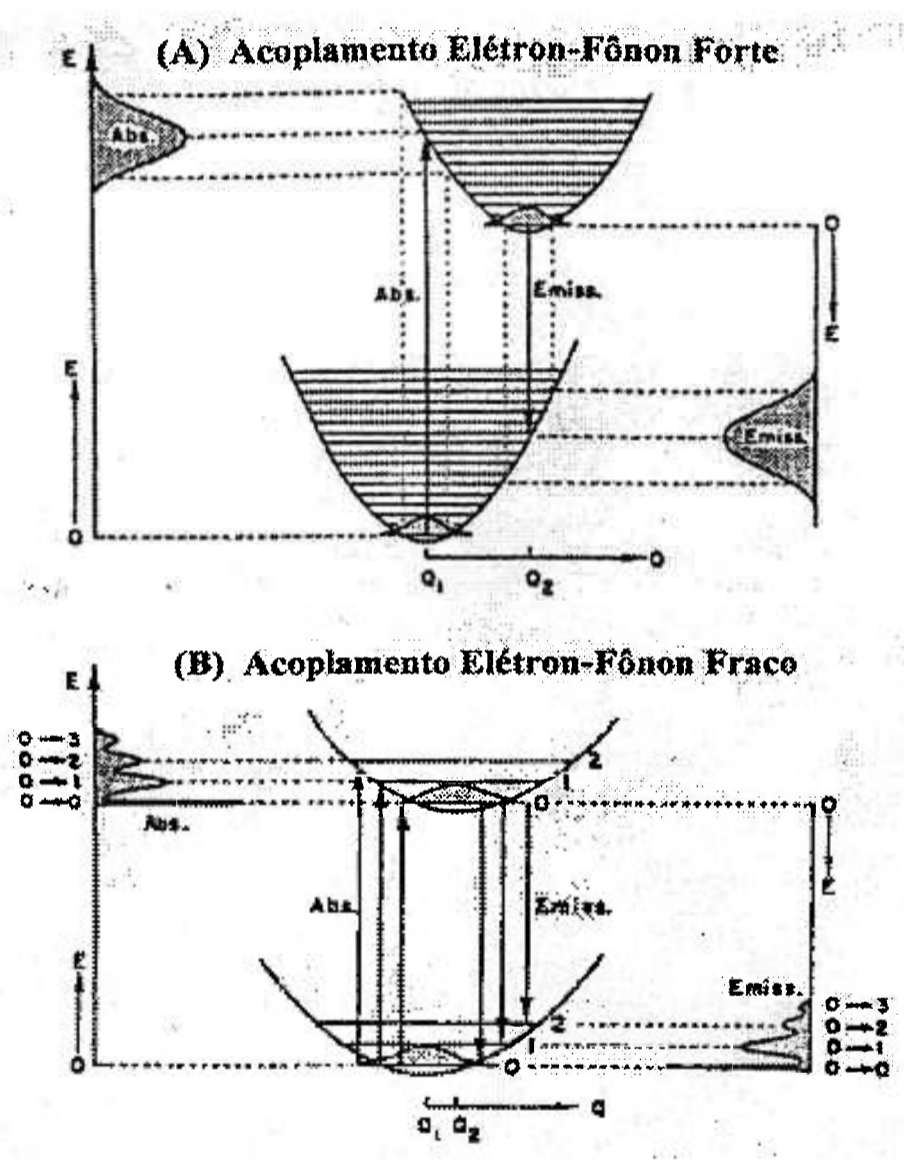


Figura 2-1: Diagramas de coordenadas de configuração para centros de cor com acoplamento elétron-fônon forte (A) e fraco (B)<sup>12</sup>.

A transição ótica do estado fundamental para o estado excitado ocorre para coordenadas nucleares fixas (princípio de Franck-Condon) representada pela linha vertical partindo da posição de equilíbrio  $Q_1$  (figura 2-1). No estado excitado, a distribuição eletrônica atingida não se encontra em equilíbrio com a rede em  $Q_1$ . Os íons oscilam, portanto, para novas posições de equilíbrio dissipando energia e gerando fônons da rede. O sistema elétron-rede atinge a nova posição de equilíbrio  $Q_2$ , conhecida como estado excitado relaxado, num espaço de tempo da ordem de sub-picosegundo em geral, exceto para temperaturas extremamente baixas ( $T \leq 30$  K)<sup>11</sup>. Após o tempo de vida médio do estado, determinado pelo elemento de matriz para a transição ótica, o elétron excitado retorna ao estado fundamental via um processo de emissão vertical e uma subsequente relaxação da rede para a posição  $Q_1$ .

As possíveis energias de transição são dadas por:

$$\Delta E = E_0 \pm n\hbar\omega, n=0,1,2 \{ + \text{abs}; - \text{emiss.} \} \quad (2-1)$$

onde  $E_0$  é a energia de separação entre os níveis vibracionais mais baixos dos estados fundamental e excitado.

Para baixas temperaturas apenas os níveis vibracionais mais baixos encontram-se populados. No caso geral, numa transição eletrônica, o espectro ótico é resultado da contribuição tanto de uma envoltória alargada por multifônons, como por uma transição puramente eletrônica ( $n=0$ ), conhecida como linha de fônons zero. A intensidade relativa de cada contribuição é determinada pela intensidade do acoplamento elétron-rede. Assumindo-se um acoplamento a apenas um modo de frequência alta (energia  $\hbar\omega$ ) a probabilidade para a ocorrência de uma transição de energia  $\Delta E$  para o estado excitado pode ser aproximada pela expressão  $P_n = e^{-S} (S^n/n!)^{15}$ . O parâmetro  $S$  é conhecido como fator de "Huang-Rhys", que é proporcional ao número médio de fônons da rede  $\hbar\omega$  produzidos no processo de relaxação.  $S$  aumenta com o aumento da intensidade de acoplamento uma vez que a relaxação da rede se torna maior. A probabilidade é a máxima para  $n \cong S$ . Para acoplamento elétron-fônons fraco ( $S \leq 1$ ), a baixas temperaturas, haverá uma probabilidade de transição substancial somente para transições entre os estados vibracionais de mais baixa energia, com probabilidade máxima para a transição puramente eletrônica ( $n=0$ ), conhecida como linha de fônons

zero. Para acoplamento forte ( $S \geq 10$ ) a probabilidade para transições em níveis vibracionais maiores predomina e o formato da banda será aproximadamente o de uma gaussiana. Para acoplamento intermediário pode esperar-se a ocorrência de bandas assimétricas e linhas de fônon zero fracas.

Em sistemas de centros de cor reais o elétron acopla não somente a um único modo Q, como assumido no modelo de coordenadas de configuração, mas a um espectro contínuo de fônons. Como consequência, as transições óticas descritas por linhas tipo função delta preenchem todo o envelope continuamente.

Para aplicações em lasers sintonizáveis o acoplamento elétron-fônon fornece as seguintes propriedades importantes de centros de cor:

1. ele produz bandas de transições óticas homogeneamente alargadas e deslocadas pelo "Stokes-Shift", mesmo a baixas temperaturas devido às funções de onda vibracionais estendidas;
2. uma vez que os tempos de relaxação encontram-se no intervalo inferior a picosegundo e são, portanto, várias ordens de magnitude menores do que o tempo de vida do estado relaxado, é estabelecido um sistema ideal de energia de quatro níveis em que cada excitação conduz a uma inversão de população entre os níveis luminescentes.

Centros de cor em cristais tem sido intensamente estudados<sup>15</sup> e são melhor conhecidos nos haletos alcalinos, onde são facilmente criados. O protótipo desses centros é o centro F, constituído por um elétron aprisionado numa vacância aniônica. Facilmente criado por dano de radiação ou meios químicos, o centro F pode ser combinado com ele próprio ou com outros defeitos para formar uma grande variedade de centros, muitos deles laser ativos, embora ele mesmo não apresente ação laser. A figura 2-2 ilustra a estrutura iônica e a distribuição de carga eletrônica dos principais defeitos laser ativos no seu estado fundamental e no primeiro estado excitado.

Em linhas gerais os principais defeitos laser ativos podem ser descritos como:

- 1)  $F_A(II)$ . Consiste em um centro F posicionado ao lado de uma impureza substitucional de  $Li^+$ ;
- 2)  $F_B(II)$ . Nesse caso o centro F está posicionado ao lado de duas impurezas substitucionais de  $Na^+$  formando uma configuração triangular;
- 3)  $F_2^+$ . Consiste de duas vacâncias aniônicas partilhando um único elétron;
- 4)  $(F_2^+)_A$ . Formado por um centro  $F_2^+$  ligado a uma impureza substitucional adjacente de  $Li^+$  ou  $Na^+$ ;

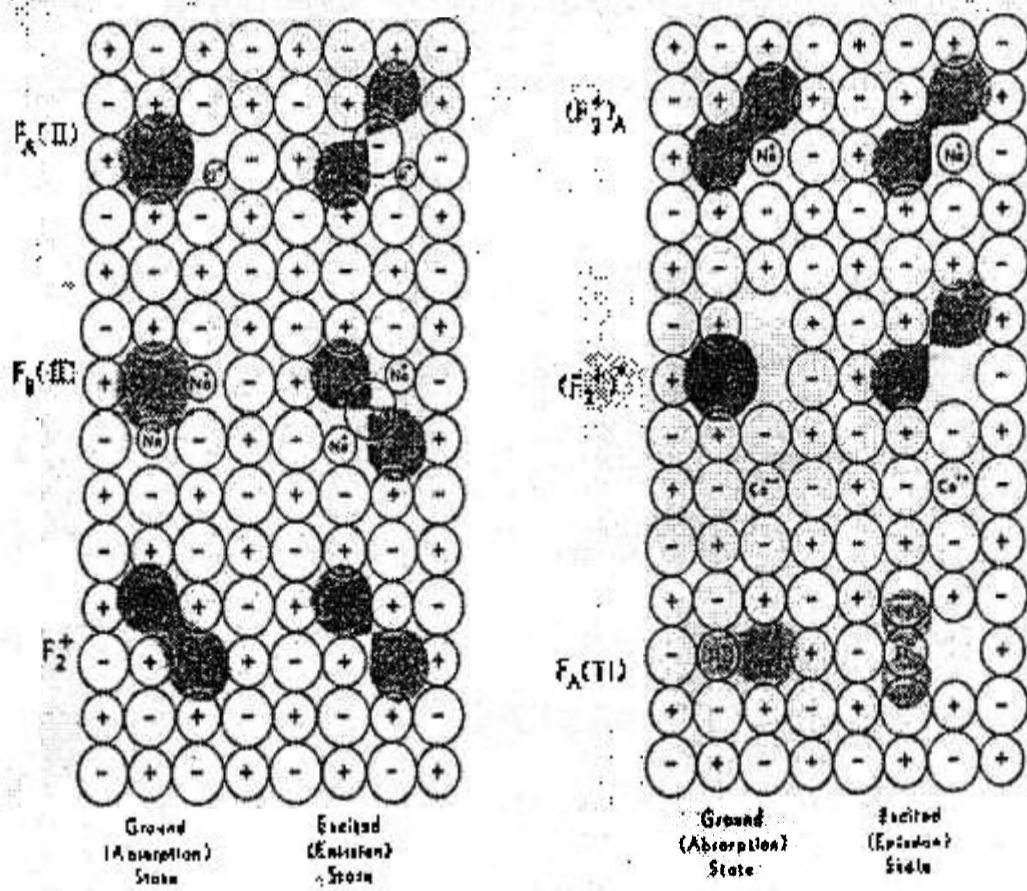


Figura 2-2: Estruturas iônicas dos principais centros de agregados F laser ativos (de um elétron) mostradas para as configurações dos estados fundamental e estado excitado. As áreas em negrito ilustram as distribuições de carga eletrônica<sup>12</sup>.

5)  $(F_2^+)^*$ . Consiste num defeito complexo envolvendo um centro  $F_2^+$ , uma impureza catiônica divalente e uma vacância catiônica compensadora de carga;

6)  $Tl^0(1)$ . Também chamado por alguns autores de centro  $F_A(Tl)$ . Consiste numa impureza catiônica de  $Tl^+$  posicionada ao lado de um centro F sendo que o elétron do centro F é partilhado pela vacância e pelo íon de  $Tl^+$ . Como o íon de tálio possui alta afinidade eletrônica, boa parte da nuvem eletrônica concentra-se nele de forma que o centro pode ser considerado como um átomo neutro de  $Tl^0$  perturbado por uma vacância adjacente. Ao contrário dos outros centros de cor, este centro pode ser considerado como um centro de cor dominado pela impureza, pois é esta que vai determinar as características espectroscópicas do centro.

Além dos centros acima pode-se citar os centros  $F_2$ , formado por dois centros F adjacentes, e o centro  $F_2^-$ , formado por duas vacâncias adjacentes partilhando três elétrons, que apresentaram ação laser em cristais de LiF conforme indicado pelo trabalho de Penzkofer<sup>13</sup> e referências nele citadas.

No presente trabalho estamos interessados sobretudo em centros de cor dominados por impurezas de forma que iremos nos concentrar mais na compreensão dos centros de  $Tl^0(1)$  que servirão como base para nossa análise dos centros  $Pb^+(1)$  a serem estudados.

## II.2. Modelo Teórico para os Centros $Tl^0(1)$

A estrutura eletrônica dos átomos de Tl neutro é  $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$ , de modo que se pode considerá-lo como um carôço positivo com um elétron de valência na camada p. O estado fundamental e o primeiro estado excitado são  $^2P_{1/2}$  e  $^2P_{3/2}$ , respectivamente<sup>16</sup>, separados por uma energia de spin-órbita de  $7792,7 \text{ cm}^{-1}$ . A energia de ligação do elétron no estado fundamental é de 6,1 eV. Um diagrama dos níveis de energia do átomo de Tl pode ser visto na figura 2-3. No átomo neutro não existem transições de dipolo elétrico entre os estados do multipletto p. Transições fortes ocorrem ( $f \sim 0.15$ ) entre cada um desses níveis e o estado de paridade par 7s. No centro de cor, o campo dos íons vizinhos ao defeito  $Tl^0(1)$  pode ser analisado como uma superposição de termos de simetria esférica, cúbica e o campo devido à vacância vizinha, à qual é atribuída uma carga efetiva positiva q. Esse último termo irá misturar os estados do

multipleteo 6p, conforme indicado na figura 2-3, quebrando a degenerescência e gerando 3 dubletos de Kramers designados por  $\phi$ ,  $\varphi$ ,  $\chi$ . Além disso irá misturar a essas funções, estados de paridade par, de mais alta energia, possibilitando assim transições de dipolo elétrico de intensidade moderada entre esses dubletos. A transição de menor energia nesses dubletos é a transição laser ativa ( $\phi \Rightarrow \varphi$ ).

O cálculo teórico detalhado do desdobramento de energias do multipleteo p devido ao potencial da vacância vizinha pode ser encontrado nas referências 17 e 18 e não será aqui desenvolvido. Cumpre apenas salientar que os autovalores correspondentes aos três níveis de energia obtidos podem ser expressos como:

$$\varepsilon_{<} = \varepsilon_{1/2} - \Delta/2 \{-(1-\alpha) + [(1-\alpha)^2 + 8\alpha^2]^{1/2}\} \quad (2-2)$$

$$\varepsilon_{>} = \varepsilon_{3/2} - \Delta/2 \{(1+\alpha) - [(1-\alpha)^2 + 8\alpha^2]^{1/2}\} \quad (2-3)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_{3/2} + \alpha \Delta \quad (2-4)$$

onde  $\alpha = \gamma/\Delta$ , com  $\Delta = \varepsilon_{3/2} - \varepsilon_{1/2}$  = energia de spin-órbita do multipleteo p,  $\alpha$  corresponde à medida da razão da intensidade da perturbação da vacância normalizada pela energia de spin-órbita e  $\gamma$  é o parâmetro de campo cristalino. Na verdade  $\Delta$  assume um valor efetivo diferente do observado para o átomo livre em vista da ação do campo cristalino.

Para cada um dos valores de energia corresponde um dubleto de Kramers, que serão aqui denominados  $\phi^\pm$ ,  $\varphi^\pm$ ,  $\chi^\pm$  correspondentes às energias  $\varepsilon_{<}$ ,  $\varepsilon_{>}$  e  $\varepsilon_{1,2}$ . Os sinais + e - correspondem aos estados de pseudo-spin para cima e para baixo, respectivamente. As energias de transição entre esses níveis podem ser escritas, segundo Fockele et al.<sup>19</sup> como:

$$A_1 = E(\varphi-\phi) = \Delta [(1-\alpha_a)^2 + 8\alpha_a^2]^{1/2}, \quad (2-5)$$

$$A_2 = E(\chi-\phi) = (\Delta/2) [1 + 3\alpha_a] + A_1/2, \quad (2-6)$$

e a energia de emissão é dada por:

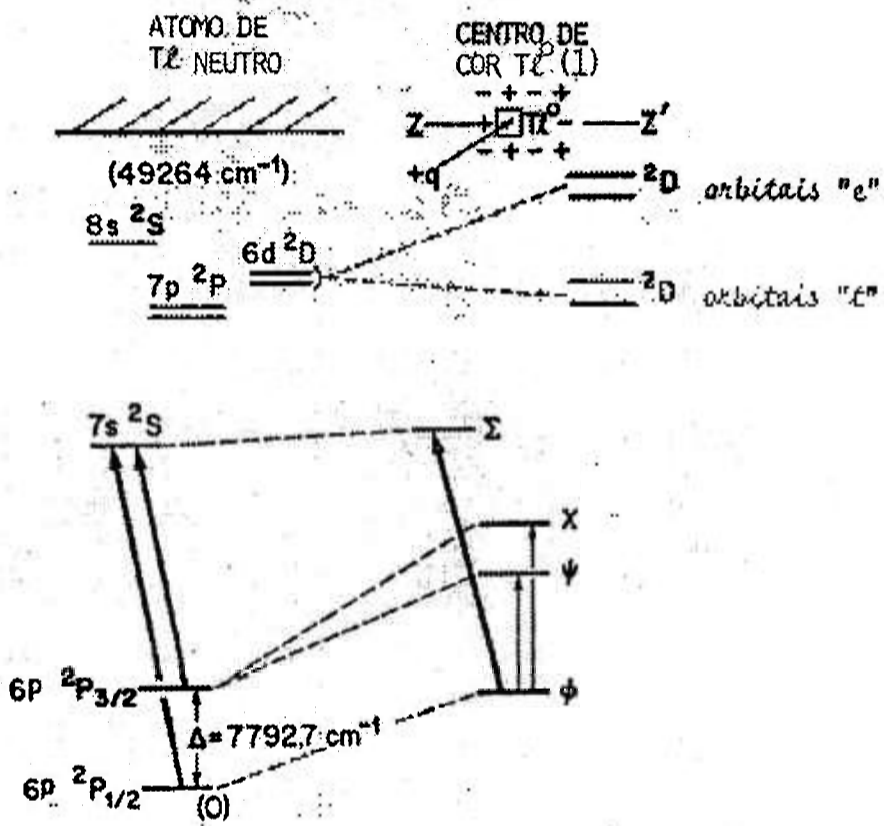


Figura 2-3: Níveis de energia do tálio atômico (à esquerda) e do centro  $Tl^0(1)$  (à direita). Os estados denominados  $\phi$ ,  $\psi$  e  $\chi$  são predominantemente do tipo  $6p$ . O estado  $\Sigma$  é proveniente do estado  $7s$ . Os estados  $\phi$  e  $\psi$  contêm misturas significativas do estado  $\Sigma$ <sup>18</sup>.

$$E_e = E(\phi-\phi) = \Delta [(1-\alpha_e)^2 + 8\alpha_e^2]^{1/2} \quad (2-7)$$

A figura 2-4 mostra a dependência das energias de transição normalizadas ( $E/\Delta$ ) em função do parâmetro de campo cristalino normalizado  $\alpha$  ( $\gamma/\Delta$ ) para os centros tipo  $Tl^0(1)$ . Esse mesmo diagrama pode ser utilizado para analisar os centros isoeletrônicos  $Pb^+(1)$ . O que vai variar de um sistema para outro são os valores da energia de spin-órbita efetiva  $\Delta$  e o parâmetro de campo cristalino  $\gamma$ , característicos da impureza e da matriz estudada. Esses parâmetros podem ser avaliados a partir dos resultados experimentais obtidos para as energias das transições óticas do defeito e do ajuste desses valores à curva teórica da figura 2-4. Para o centro  $Tl^0(1)$  em KCl foram encontrados os seguintes valores<sup>17</sup>:  $\Delta = 6500 \text{ cm}^{-1}$  (cerca de 17% menor do que o valor obtido para o átomo livre),  $\alpha_a = 0,5$  para a absorção e  $\alpha_e = 0,25$  para a emissão. Essa diferença de magnitude do parâmetro de campo cristalino para a absorção e emissão pode ser explicada em função da densidade eletrônica do elétron na posição da vacância. A função de onda do estado fundamental  $|\phi^\pm\rangle$  é predominantemente do tipo  $p_z$  de forma que parte da sua distribuição de densidade eletrônica ocupa a posição da vacância. Dessa forma, os íons positivos circundando a vacância são atraídos para o centro da mesma gerando, conseqüentemente, uma carga efetiva  $q$  relativamente grande na sua configuração normal. Quando o centro passa para o estado excitado (orbital  $\phi$ ) o orbital predominante na composição da função  $\phi$  é principalmente do tipo  $p_{xy}$ . A ausência da densidade de carga eletrônica na vacância produz uma repulsão dos íons positivos, produzindo uma carga  $q$  relativamente menor e, conseqüentemente, um valor para o parâmetro de campo cristalino menor. Essa situação está ilustrada na figura 2-4 para as absorções e emissão por intermédio de linhas verticais.

Ahlers et al.<sup>20</sup>, baseados no modelo de Mollenauer et al.<sup>17</sup> propuseram que  $\gamma$  é proporcional a  $r^{-3}$  onde  $r$  corresponde à distância impureza-(vacância aniônica). Essa aproximação é válida para funções de onda radialmente confinadas. Essa característica nos permite inferir um valor aproximado para o parâmetro de campo cristalino dos centros  $Pb^+(1)$  em cristais de  $BaLiF_3$ , a partir dos dados obtidos para o centro  $Tl^0(1)$  em KCl a partir da relação:

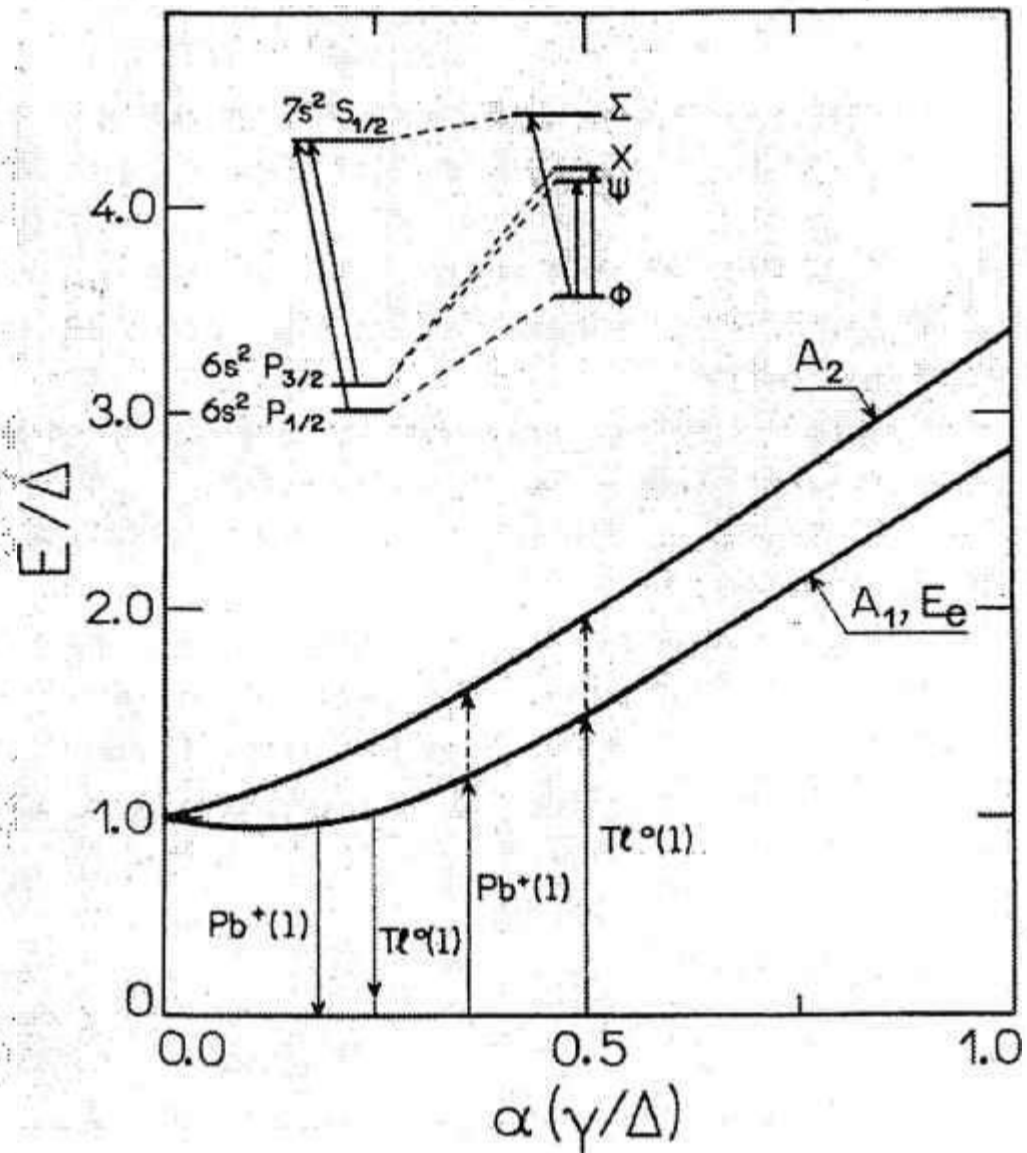


Figura 2-4: Dependência da energia de transição normalizada ( $E/\Delta$ ), com o parâmetro de campo cristalino normalizado,  $\alpha (\gamma/\Delta)$  para as transições  $A_1$  e  $A_2$  dos centros  $Tl^0(1)^{17}$  no KCl e dos centros  $Pb^+(1)$  no  $BaLiF_3^{40}$ . As flechas verticais indicam o ajuste para os vários centros isoeletrônicos. Inserido na figura encontra-se o diagrama de energia para o  $Pb^+$  e  $Tl^0$  livres (à esquerda do diagrama) e para o centro  $Tl^0(1)$  ou  $Pb^+(1)$  na presença do campo cristalino.

$$\frac{\gamma[\text{Ti}^0(1)]}{\gamma[\text{Pb}^+(1)]} = \left[ \frac{r(\text{BaLiF}_3)}{r(\text{KCl})} \right]^3 \quad (2-8)$$

onde  $r(\text{BaLiF}_3) = 2,83 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{KCl}) = 3,15 \text{ \AA}$  e  $\gamma[\text{Ti}^0(1)] = 0,4 \text{ eV}$ . Obtem-se portanto um valor aproximado de  $0,55 \text{ eV}$  para a absorção, a ser posteriormente comparado com os resultados obtidos a partir dos dados experimentais.

A dependência de  $\gamma$  com  $r^{-3}$  permite-nos, ainda, ter uma idéia da região de comprimentos de onda onde a emissão dos centros  $\text{Pb}^+(1)$  deve ocorrer, a partir dos dados obtidos para esse centro na fluorperovskita  $\text{KMgF}_3^2$  que apresenta aproximadamente a mesma distância entre vizinhos mais próximos ( $r = 2,81 \text{ \AA}$ ) e apresentou ação laser na região compreendida entre  $855$  e  $965 \text{ nm}$ .

### II.3. Propriedades Gerais das Transições Óticas

Além da teoria de campo cristalino acima exposta, é interessante efetuar-se algumas considerações básicas relativas às transições óticas decorrentes da interação de ondas eletromagnéticas com a matéria. Essa análise visa essencialmente a obtenção de expressões que permitam o cálculo de grandezas óticas tais como intensidade de oscilador e secção de choque de emissão para as transições observadas em centros de cor. A dedução detalhada dessas expressões podem ser encontradas em textos básicos de interação ótica em sólidos tais como a apresentada por Di Bartolo<sup>21</sup>. No nosso caso nos limitaremos a apresentar uma rápida esquematização de como obter as expressões de interesse.

Considere-se um sistema constituído por um íon (com um elétron) com níveis de energia  $E_i$  e  $E_f$  (onde  $E_f > E_i$ ) exposto a um campo de radiação eletromagnética. A probabilidade por segundo  $W_{if}$  de ocorrer a absorção de um fóton de energia  $h\nu = E_f - E_i$  é proporcional ao número de fótons de energia  $h\nu$  por unidade de volume e pode ser expresso em termos da densidade de energia espectral (número de fótons de energia  $h\nu$  / unidade de volume)  $\rho(\nu)$  do campo radiativo como:

$$W_{if} = B_{if} \rho(\nu) \quad (2-9)$$

onde a constante  $B_{if}$  é definida como o coeficiente de Einstein para a absorção induzida. O campo radiativo também pode induzir a transição de íons excitados com energia  $E_f$  para o estado de energia mais baixo  $E_i$  com emissão simultânea de um fóton de energia  $h\nu$ . Esse processo é chamado de emissão induzida ou estimulada e pode ser descrito por uma expressão análoga a 2-9:

$$W_{fi} = B_{fi} \rho(\nu) \quad (2-10)$$

onde  $B_{fi}$  corresponde ao coeficiente de Einstein para a emissão induzida. Um íon excitado com energia  $E_f$  também pode converter espontaneamente sua energia de excitação em um fóton emitido de energia  $h\nu$ . Nesse caso a probabilidade de emissão espontânea depende apenas da estrutura do íon e da transição  $E_f \rightarrow E_i$  selecionada e independe do campo radiativo externo sendo expressa por :

$$W_{esp} = A_{fi} \quad (2-11)$$

onde  $A_{fi}$  é o coeficiente de Einstein para a emissão espontânea e é freqüentemente chamado de probabilidade de emissão espontânea.

Conforme pode ser visto na referência 21 os coeficientes acima encontram-se inter-relacionados conforme as expressões abaixo:

$$A_{fi} = [8\pi h \nu^3 / c^3] B_{fi} \quad \text{e} \quad B_{if} = (g_f / g_i) B_{fi} \quad (2-12)$$

onde  $g_f$  e  $g_i$  correspondem aos pesos estatísticos dos estados final e inicial respectivamente.

Feitas as considerações básicas acima iremos agora nos deter na análise mais minuciosa do processo de emissão espontânea. A probabilidade de emissão espontânea de um fóton de frequência  $\omega$  é dada por:

$$A_{fi} = [8\pi\omega^3/(3hc^3)] |M_{fi}|^2 \quad (2-13)$$

onde  $M_{fi} = \langle \psi_f | x_i | \psi_i \rangle$  corresponde ao elemento de matriz do operador de dipolo elétrico ou dipolo magnético. Na presente discussão iremos nos restringir a transições de dipolo elétrico que constituem nosso principal foco de interesse.

Para um íon inserido num cristal (considerado como um meio de constante dielétrica  $\epsilon$ ) dois efeitos de correção para a expressão acima devem ser considerados:

1. Para transições de dipolo elétrico a probabilidade de transição é proporcional ao quadrado do elemento de matriz do momento de dipolo elétrico e conseqüentemente ao quadrado do campo elétrico no local do íon. Esse efeito pode ser levado em conta multiplicando-se a expressão 2-13 por um fator  $(E_{ef}/E)^2$  onde  $E_{ef}$  é o campo elétrico no íon e  $E$  é o campo elétrico no vácuo.
2. A probabilidade de transição é proporcional à densidade de estados finais  $k^2 dk$ , onde  $k$  é vetor de propagação de onda no cristal. Visto que:

$$k = \omega/v = \omega/(c/n) = n\omega/c \quad (2-14)$$

onde  $n$  é o índice de refração do meio, um fator extra,  $n^3$ , deve ser incluído na expressão 2-13.

A correção para campo efetivo pode ainda ser reescrita como:

$$E_{ef}/E = (E_{ef}/E_c)(E_c/E) \quad (2-15)$$

onde  $E_c$  é o campo elétrico no cristal. Como  $E_c$  e  $E$  devem corresponder à mesma densidade de fótons, o que implica que  $(E^2/4\pi) = (\epsilon E_c^2/4\pi)$ , a expressão 2-15 pode ser reescrita como:

$$E_{ef}/E = (1/n) (E_{ef}/E_c) \quad (2-16)$$

onde levou-se em conta que  $\epsilon = n^2$ .

A expressão para a probabilidade de emissão espontânea para transições de dipolo elétrico dentro do cristal pode, portanto, ser descrita como:

$$A_{fi} = [8\pi\omega^3/(3hc^3)] |M_{fi}|^2 [n^3 (E_{ef}/(nE_c))^2] \quad (2-17)$$

Pode-se ainda utilizar como correção de campo local<sup>22</sup>:

$$E_{ef}/E_c = (n^2+2)/3 \quad (2-18)$$

de forma que a expressão 2-17 pode ser reescrita como:

$$A_{fi} = [8\pi\omega^3/(3hc^3)] |M_{fi}|^2 n [(n^2+2)/3]^2 \quad (2-19)$$

Nesse ponto é conveniente introduzir-se a quantidade adimensional  $f_i$  conhecida como a intensidade de oscilador da transição e definida por:

$$f_i = [2m\omega/(3\hbar e^2)] |M_{fi}|^2 \quad (2-20)$$

de forma que  $A_{fi}$  e  $f_i$  encontram-se inter-relacionados por intermédio da expressão:

$$A_{fi} = [2e^2\omega^2/(mc^3)] n [(n^2+2)/3]^2 f_i \quad (2-21)$$

Lembrando-se que a probabilidade de emissão espontânea  $A_{fi}$  é inversamente proporcional ao tempo de decaimento radiativo  $\tau_r$ , que  $\omega = 2\pi c/\lambda$  e  $r_0 = e^2/(mc^2)$  corresponde ao raio do elétron, a intensidade de oscilador  $f_i$  pode ser expressa em termos do decaimento radiativo como:

$$f_i = \frac{1}{8\pi^2} \frac{\lambda^2}{cr_0\tau_r} \frac{1}{n} \left( \frac{3}{n^2+2} \right)^2 \quad (2-22)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda no vácuo.

O coeficiente de Einstein para absorção induzida  $B_{if}$  também pode ser expresso em termos de  $f_i$  levando-se em conta as relações de Einstein descritas na expressão 2-12. Lembrando-se que no cristal a velocidade de propagação da onda eletromagnética é dada por  $v = c/n$ ,  $A_{fi} = [8\pi h\nu^3/(c/n)^3] B_{fi}$ . Para transições envolvendo níveis de energia de mesma degenerescência  $B_{if} = B_{fi}$  e utilizando-se a equação 2-21 obtém-se:

$$B_{if} = [2\pi^2 e^2 / (mh\omega)] (1/n^2) [(n^2+2)/3]^2 f_i \quad (2-23)$$

A secção de choque de absorção  $\sigma$  pode ser definida como:

$$W_{if} = \sigma(\nu) I_a \quad (2-24)$$

onde  $I_a$  é a intensidade da radiação de excitação expressa em fótons  $/(cm^2.s)$ . Utilizando-se a equação 2-9 e lembrando-se que  $I_a = (c/n)\phi$  onde  $\phi = \rho(\nu)/(h\nu)$  é o fluxo de fótons (fótons  $/cm^3$ ) a expressão 2-24 pode ser reescrita como:

$$\sigma(\nu) = B_{if} g(\nu) nh\nu/c \quad (2-25)$$

onde  $g(\nu)$  é a forma da linha de absorção normalizada e  $\rho(\nu)$  é a densidade de energia da onda eletromagnética. Utilizando-se a equação 2-23,  $\sigma(\nu)$  assume a seguinte forma:

$$\sigma(\nu) = [2\pi^2 e^2 / (mh\omega)] (1/n) [(n^2+2)/3]^2 g(\nu) h\nu/c f_i \quad (2-26)$$

No caso de uma banda com formato gaussiano a secção de choque é dada por:

$$\sigma(\nu) = \sigma_0 \exp \{ -[2(\ln 2)^{1/2}(\nu-\nu_0)/\Delta\nu]^2 \} \quad \text{e} \quad \sigma(\nu_0) = \sigma_0 \quad (2-27)$$

onde  $\nu_0$  é a frequência do pico da banda e  $\Delta\nu$  é a largura total da banda a meia altura. A secção de choque total integrada é dada por:

$$\int_0^\infty \sigma(\nu) d\nu = 1/2 [\pi/(\ln 2)]^{1/2} \sigma_0 \Delta\nu \quad (2-28)$$

A secção de choque de pico para a absorção assume portanto o valor:

$$\sigma_0 = 2 (\pi \ln 2)^{1/2} [e^2/(mc)] (1/n) [(n^2+2)/3]^2 (\Delta\nu)^{-1} f_i \quad (2-29)$$

A secção de choque de emissão também pode ser escrita de uma forma análoga e utilizando-se a expressão 2-22 para  $f_i$  resulta em:

$$\sigma_e = \frac{2}{\Delta\nu} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{1}{\tau_r} \frac{1}{n^2} \quad (2-30)$$

onde  $\lambda$  e  $\Delta\nu$  correspondem ao comprimento de onda no pico da banda e à largura a meia altura da intensidade da banda de emissão, respectivamente. O tempo de decaimento radiativo  $\tau_r$  está relacionado ao tempo de decaimento experimental  $\tau$  por intermédio da relação  $\tau_r = \tau/\eta$  onde  $\eta$  corresponde à eficiência quântica de luminescência. Portanto as grandezas acima definidas podem ser inferidas a partir da medida de tempo de decaimento da transição.

#### II.4. O Cristal de BaLiF<sub>3</sub>

O BaLiF<sub>3</sub> é uma fluorperovskita invertida cuja estrutura cristalina é a mesma do cristal de KMgF<sub>3</sub> embora a posição dos íons catiônicos monovalente e divalente esteja trocada, conforme pode ser visto na figura 2-5. É um material não higroscópico, altamente estável<sup>23</sup>, com ponto de fusão relativamente baixo, 826 °C e não apresenta mudança de fase estrutural<sup>24</sup>. Ele possui um parâmetro de rede<sup>25</sup> de 3,995 Å, densidade<sup>26</sup> de 5,242 g/cm<sup>3</sup> e índice de refração igual a 1,544. O BaLiF<sub>3</sub> é um cristal de simetria cúbica onde ambos os cátions ocupam posições de simetria O<sub>h</sub> porém com números de coordenação diferentes. Para os íons de Ba  $n_0=12$  e para o Li  $n_0=6$ . Os íons de flúor ocupam o centro da face do cubo e apresentam simetria D<sub>4h</sub>. Ele é uma matriz conveniente para incorporar íons de Pb<sup>2+</sup> na posição de íons de Ba<sup>2+</sup> devido à similaridade dos raios iônicos (para  $n_0=12$ ,  $R_{Ba}=1,75$  Å e  $R_{Pb}=1,63$  Å)<sup>27</sup>, com a

vantagem de não haver formação de defeito compensador de carga tal como ocorre para o  $\text{KMgF}_3$ . O coeficiente de segregação determinado para o  $\text{Pb}^{2+}$  nessa matriz é  $0,05^{28}$ . O centro  $\text{Pb}^+(1)$  formado pela associação do íon de  $\text{Pb}^{2+}$  com o centro F adjacente encontra-se alinhado ao longo da direção  $[110]$  de forma que o defeito apresenta simetria local  $C_{2v}$  (o centro  $\text{Tl}^0(1)$  em  $\text{KCl}$  encontra-se alinhado ao longo da direção  $[100]$  e apresenta simetria  $C_{4v}$ ).

O  $\text{BaLiF}_3$  apresenta um “gap” de energia da ordem de 9 eV, com transparência na região do vácuo-ultravioleta até aproximadamente  $140 \text{ nm}^{29}$ .

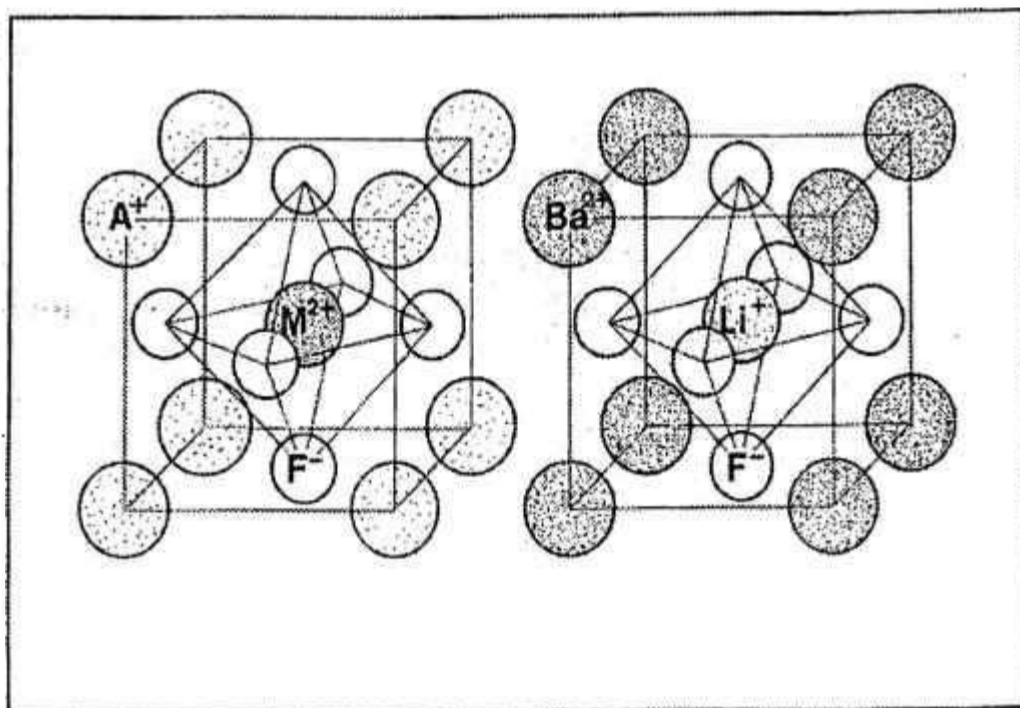


Figura 2-5: Estrutura cristalina de uma perovskita normal e do  $\text{BaLiF}_3$ .

O Pb é incorporado no cristal de BaLiF<sub>3</sub> no estado divalente. A banda de absorção A dos íons de Pb<sup>2+</sup> no BaLiF<sub>3</sub> pode ser vista na figura 2-6. O íon de Pb<sup>+</sup> apresenta uma estrutura isoeletrônica ao Tl neutro [Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>1</sup>. O seu potencial de ionização é de 15,03 eV e a energia de spin órbita é 14081 cm<sup>-1</sup> (1,746 eV)<sup>16</sup>, bem maior do que a correspondente ao átomo de Tl (966 meV) o que implica que as transições óticas no primeiro caso devem estar deslocadas em direção ao visível comparativamente. Analogamente ao centro Tl<sup>0</sup>(1), o centro Pb<sup>+</sup>(1) também pode ser analisado como um elétron p externo a um caroço fechado sob o qual atua o campo de uma vacância adjacente de forma que o mesmo tratamento teórico<sup>17</sup> atribuído ao Tl<sup>0</sup>(1) pode ser aplicado nesse caso.

Em vista da presença de dois tipos de cátion de tamanhos diferentes o BaLiF<sub>3</sub> é um cristal que permite também a incorporação de outros tipos de impureza conforme mostrado por estudos recentes envolvendo metais de transição ( Ni<sup>2+</sup> <sup>30,31,32,33</sup>, Co<sup>2+</sup> <sup>32</sup>, Cr<sup>3+</sup> <sup>31</sup>) que entram na rede substituindo o íon de Li<sup>+</sup>, e íons de Cu<sup>+</sup> <sup>34</sup> e terras raras ( Eu<sup>2+</sup> <sup>35</sup>, Sm<sup>2+</sup> <sup>36</sup>) que substituem íons de Ba<sup>2+</sup>.

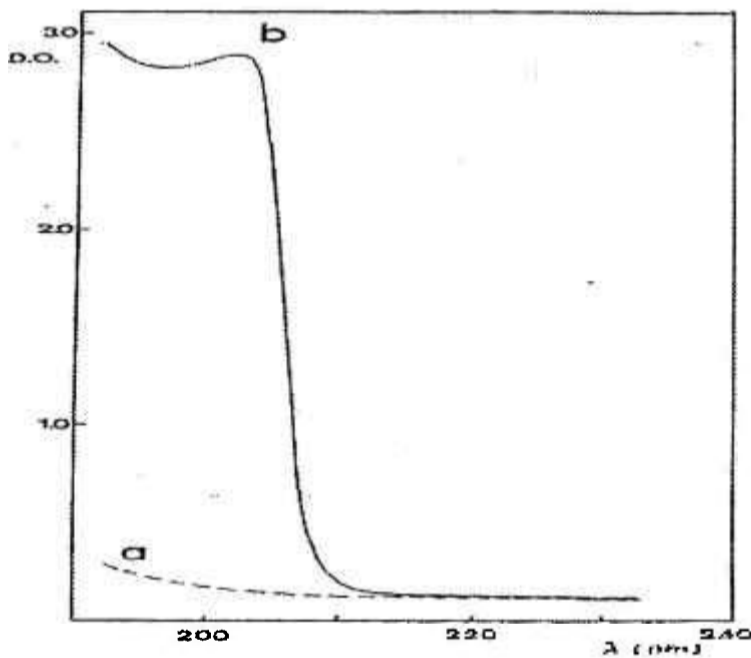


Figura 2-6: Espectro de absorção ótica dos íons de Pb<sup>2+</sup> no cristal de BaLiF<sub>3</sub>:Pb (curva b) e do cristal puro (curva a) <sup>24</sup>.

### III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A investigação espectroscópica de centros  $Pb^{+}(1)$  em  $BaLiF_3$  compreende basicamente três etapas: produção dos centros  $Pb^{+}(1)$  nessa matriz, identificação e determinação dos parâmetros espectroscópicos de interesse e otimização do processo de formação de centros  $Pb^{+}(1)$  visando-se a obtenção de maiores concentrações desse defeito livre de outras espécies. A realização dessa última etapa requer o conhecimento da dinâmica de formação de centros de cor no  $BaLiF_3$  com vistas à obtenção de concentrações razoáveis do defeito de interesse. Esse estudo foi efetuado de uma forma preliminar, porém abrangente, com o intuito apenas de fornecer os subsídios necessários à comparação dos cristais puro e contendo chumbo.

#### III.1. Preparação das Amostras e Produção dos Centros $Pb^{+}(1)$

Os cristais de  $BaLiF_3$  puro e  $BaLiF_3:Pb$  utilizados nesse trabalho foram crescidos ao longo da direção  $[100]$  e  $[111]$ , utilizando-se o método de Czochralski, por Baldochi do laboratório de Crescimento de Cristais do Ipen<sup>28,24</sup>. O teor de impurezas típico contido nas amostras foi determinado pela análise espectrográfica semi-quantitativa de emissão atômica<sup>37</sup> e pode ser visto na tabela 3-1 para os cristais puro e contendo chumbo provenientes de diferentes partidas de crescimento. O teor de chumbo presente nas amostras foi determinado com maior precisão pela técnica de fluorescência de raios-X. As amostras foram cortadas na espessura desejada por intermédio de uma cortadora de fio, ao longo da face perpendicular à direção de crescimento do bastão. Após o corte as amostras eram coladas com cera de abelha a um disco de aço inoxidável adaptável a um suporte mecânico da Logitech que permitia regular a pressão aplicada à amostra durante o polimento. A vantagem desse suporte é que ele permite o

**Tabela 3-1**Teor de impurezas presente nos cristais de BaLiF<sub>3</sub> e BaLiF<sub>3</sub>:Pb estudados\*

Elemento	amostra			
	BaLiF <sub>3</sub> puro 1 teor (%)	BaLiF <sub>3</sub> puro 2 teor (%)	BaLiF <sub>3</sub> :Pb 1 teor (%)	BaLiF <sub>3</sub> :Pb#61 teor (%)
B	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
P	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Fe	< 0,0025	< 0,0025	< 0,0025	< 0,0075
Cr	< 0,0045	< 0,0045	< 0,0045	< 0,0045
Ni	< 0,0045	< 0,0045	< 0,0045	< 0,0045
Zn	< 0,15	< 0,15	< 0,15	-
Si	< 0,006	< 0,006	< 0,02	< 0,006
Al	< 0,002	< 0,002	< 0,006	< 0,01
Mn	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015
Mg	< 0,0045	< 0,0045	< 0,0045	< 0,0045
<b>Pb</b>	<b>&lt; 0,0045</b>	<b>&lt; 0,0045</b>	<b>0,15</b>	<b>1,0</b>
Sn	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Bi	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015
V	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Cu	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015
Co	< 0,0045	< 0,0045	< 0,0045	< 0,0045
Ca	0,0025	5	0,0025	0,07
Sb	< 0,0045	< 0,0045	< 0,0045	-

\* análise espectrográfica semi-quantitativa de emissão atômica efetuada pela divisão de Caracterização de Materiais do Ipen. O resultado é expresso em teor de massa.

polimento de várias amostras simultaneamente. Esse aspecto foi essencial para o estudo de otimização do processo de formação de defeitos no  $\text{BaLiF}_3$  puro e  $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}$  no sentido de se preparar amostras, a serem comparadas, com a mesma espessura e o mesmo grau de polimento. Foi necessário efetuar-se um polimento cuidadoso das amostras a fim de se evitar dispersão de luz na região do ultravioleta. Isso só serviria para agravar o problema de saturação da resposta do aparelho na região do U.V., decorrente da soma das bandas de absorção ótica dos defeitos criados pela exposição dos cristais à irradiação, bastante intensas nessa região, e do espalhamento de luz na superfície do cristal. A lapidação das amostras foi efetuada mecanicamente em disco de ferro, utilizando-se como material abrasivo óxido de alumínio com granulação tipo “alo 2000” dissolvido em água destilada contendo carbonato de sódio. O polimento final foi efetuado numa politriz marca Logitech modelo PM2A sobre disco de cera. Utilizou-se como material abrasivo uma solução de alumina de granulação  $0,3 \mu\text{m}$  dissolvida em água deionizada na proporção de 1:2 respectivamente e contendo carbonato de sódio. O controle do polimento foi efetuado pelo exame da presença de riscos na superfície da amostra com auxílio de um microscópio ótico com lentes de aumento de 10 a 20 vezes.

Na fase inicial do trabalho, concernente à produção, identificação e determinação dos parâmetros espectroscópicos de interesse, foram utilizados cristais com espessura variando entre 1 e 2 mm, crescidos ao longo da direção [100] e contendo 0,14 mol % de chumbo. Esses cristais foram submetidos à irradiação com elétrons de 1,5 MeV, à temperatura de nitrogênio líquido, com doses entre 5 e 20  $\mu\text{A min/cm}^2$  (0,3 e 1 MGy).

A etapa de otimização do processo de formação de defeitos compreendeu um estudo da formação destes em função de quatro parâmetros distintos: direção de crescimento do cristal ( direções [100] e [111] ), concentração de chumbo presente na amostra (variando entre 0,06 e 1,05 mol %), dose de radiação recebida e temperatura de irradiação dos cristais ( 77, 173 e 300 K ). Nesse estudo os cristais foram submetidos à irradiação eletrônica e à irradiação gama. Nessa etapa do trabalho foram utilizadas amostras com espessura variando entre 0,5 e 1 mm aproximadamente. A utilização de amostras finas nessa fase do experimento deve-se à observação anterior, em cristais contendo chumbo, de bandas de absorção bastante intensas na região do ultravioleta cuja leitura rapidamente atinge o estágio de saturação. No estudo da dependência de formação de defeitos com a concentração foram utilizados os seguintes cristais:

- BaLiF<sub>3</sub>:Pb crescidos ao longo da direção [111] contendo cerca de 0,06, 0,20, 0,43 e 0,8 mol % de Pb<sup>2+</sup>.

- BaLiF<sub>3</sub>:Pb crescidos ao longo da direção [100] contendo cerca de 0,14, 0,20, 0,5 e 1 mol % de Pb<sup>2+</sup>.

Os centros de cor em cristais podem ser produzidos por exposição destes à radiação X, gama, ultravioleta, com elétrons de alta energia, prótons, nêutrons ou quando submetidos a processos de coloração aditiva ou eletrolítica<sup>11,12</sup>. Para os centros Tl<sup>0</sup>(1) o processo mais eficaz consiste em se irradiar o cristal com um feixe de elétrons de 1,5 MeV, com doses de 10-50 μA min/cm<sup>2</sup>, a uma temperatura de -100°C ou menor, com a finalidade de se produzir altas densidades de centros F. O cristal em seguida é submetido à iluminação com luz de lâmpada de microscópio por aproximadamente 10 minutos à temperatura de -30°C, com a finalidade de fotoionizar o centro F e permitir sua captura pelo íon de Tl<sup>+</sup> adjacente. Face aos resultados obtidos com os centros Tl<sup>0</sup>(1), no nosso caso, optamos por utilizar preferencialmente a radiação com elétrons de alta energia ou seja 1,5 MeV e 0,3 mA que permite a aplicação de doses razoáveis de radiação num curto espaço de tempo (≈10 KGy em 10 segundos na geometria de varredura do feixe utilizada). Para elétrons dessa faixa de energia é possível colorir-se homogeneamente cristais de BaLiF<sub>3</sub> (densidade=5,242 g/cm<sup>3</sup>) de até 0,86 mm de espessura por irradiação em apenas uma das faces e 2,2 mm para irradiação em ambos os lados. As irradiações com elétrons foram efetuadas utilizando-se um acelerador Dynamitron modelo EOD-10210 da Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e Indústria do Ipen, GEA, cujo feixe executa um movimento pendular e varre uma área de 112 cm de comprimento por 2,5 cm de largura. A dose aplicada à amostra, para elétrons de 1,5 MeV, pode ser estimada por intermédio da expressão:

$$D(\text{MRad}) = [40 \times I(\text{mA}) \times \tau(\text{seg})] / 112 \quad (3-1)$$

onde D equivale à dose recebida no ar em MRad, I corresponde à corrente do feixe de elétrons em mA, τ corresponde ao tempo de exposição à radiação em unidades de segundos. A unidade de conversão de dose é: 100Rad=1Gy.

A irradiação com elétrons a 77 K foi efetivada colocando-se as amostras, embrulhadas uma a uma em papel alumínio, sobre uma barquinha de cobre que flutuava

numa piscina de nitrogênio líquido. Para irradiações a 173 K as amostras eram colocadas a uma certa altura em relação à barquinha de cobre por meio de uma tela espaçadora de aço inoxidável. Após a irradiação as amostras eram armazenadas em um reservatório de nitrogênio líquido até o momento de serem analisadas.

Um estudo com a radiação gama também foi efetuado, visto que nesse caso é possível colorir-se, homogeneamente, amostras com espessuras superiores a 2 mm. As irradiações com raios gama também foram efetuadas na divisão do GEA utilizando-se uma fonte panorâmica de cobalto 60 que fornecia, na época da realização das irradiações, uma taxa de exposição de 2,86 e 1,48 KGy/h a uma distância de zero e 5 cm da fonte respectivamente. Nesse caso as amostras foram irradiadas dentro de uma garrafa térmica repleta de nitrogênio líquido. As amostras, embrulhadas em papel alumínio foram acondicionadas dentro de uma rede de teflon (para irradiações a 77 K) de forma a permanecerem no centro da garrafa e de se ter portanto um controle da distância destas em relação à fonte de irradiação. Para as irradiações a 173 K utilizou-se uma esfera oca de vidro presa a uma haste com orifício capilar também de vidro que passa pelo centro da tampa da garrafa térmica e serve como guia para a manutenção da esfera flutuante no centro da garrafa. As amostras ficavam presas na haste de vidro a uma determinada distância do nível de nitrogênio líquido. Esse arranjo permitia a manutenção da temperatura de irradiação a um valor constante por várias horas. Devido à baixa atividade da fonte utilizada eram necessárias cerca de 16 horas de irradiação para cada 25 KGy de dose aplicada a uma distância de 5 cm da fonte. Essa era a distância de irradiação mínima possível quando as amostras eram irradiadas dentro da garrafa térmica. Esse período também corresponde ao período máximo em que as amostras podiam ser irradiadas sem haver recarga do nitrogênio líquido.

A iluminação pós-irradiação dos cristais foi efetuada utilizando-se uma lâmpada de xenônio de 150 watts acoplada a um monocromador Bauch-Lomb com sistema de duas grades que permite a seleção do comprimento de onda na região compreendida entre 200 e 900 nm. As iluminações iniciais foram efetuadas a uma temperatura de  $-100^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, no estudo de otimização dos defeitos, essas iluminações foram realizadas à temperatura ambiente.

## III.2. Técnicas Experimentais Utilizadas para Determinação dos Parâmetros Espectroscópicos

As medidas experimentais visaram explorar ao máximo as técnicas óticas e determinar os parâmetros óticos de interesse para caracterização do defeito como meio laser ativo. Várias técnicas experimentais foram utilizadas e são a seguir apresentadas separadamente.

### III.2.1. ABSORÇÃO ÓTICA

Os defeitos formados durante o processo de irradiação introduzem níveis de energia característicos na região de transparência do cristal, dando origem a bandas de absorção. O registro desses espectros da intensidade de absorção em função do comprimento de onda é de fundamental importância e podem ser obtidos por intermédio de um espectrofotômetro comercial de duplo feixe Cary 17D da Varian existente em nossa divisão. O princípio de obtenção da medida pode ser melhor compreendido por intermédio do diagrama de blocos do sistema ótico do aparelho esquematizado na figura 3-1. Um feixe de luz de comprimento de onda selecionado  $I_0$  incide na amostra a ser analisada. A fração de luz transmitida pela amostra  $I$  é coletada e comparada, em intensidade, com a luz incidente na amostra resultando numa medida de densidade ótica. A seleção do comprimento de onda da luz proveniente de uma lâmpada visível-infravermelha ou ultravioleta é feita por meio de um monocromador. O feixe de luz assim selecionado é dirigido ora para o compartimento da amostra, ora para o compartimento da célula de referência por intermédio de um espelho giratório. A descrição quantitativa da medida pode ser feita através da lei de <sup>Beer</sup> ~~Bouguer~~-Lambert da absorção<sup>38</sup> que mostra o efeito da espessura do meio absorvedor sobre a absorção e é descrita pela expressão:

$$I = I_0 e^{-Kx} \quad (3-2)$$

onde  $K$  é uma constante do meio denominada coeficiente de absorção e  $x$  corresponde à espessura da amostra. Essa relação exponencial pode ser expressa numa forma logarítmica equivalente como:

$$\log_{10}(I_0/I) = (K/2,303) x = k_e x \quad (3-3)$$

onde  $k_e = K/2,303$  é denominado coeficiente de extinção para a radiação de comprimento de onda considerado. A quantidade  $\log_{10}(I_0/I)$  é conhecida como densidade ótica ou absorvância do meio e  $I/I_0$  corresponde à transmitância  $T$ .

A densidade ótica pode também ser relacionada à concentração de defeitos absorvedores existentes no cristal por intermédio da lei de Beer<sup>38</sup> expressa como:

$$I = I_0 e^{-k'cx} \quad (3-4)$$

onde  $c$  corresponde à concentração de defeitos absorvedores e  $k'$  é uma constante correspondente a uma espécie de defeito em particular. Expressa sob a forma logarítmica a relação 3-4 assume a seguinte forma:

$$\log_{10}(I_0/I) = (k'/2,303) c x \quad (3-5)$$

onde  $k'/2,303$  é conhecido como coeficiente de extinção molar se a concentração for expressa em unidades molares.

As leituras foram realizadas tanto à temperatura ambiente como a baixas temperaturas no intervalo compreendido entre 15 e 300 K conforme necessário para se obter uma melhor resolução do espectro. Para leituras entre 77 e 300 K foram utilizados criostatos caseiros refrigeradores existentes em nossa divisão que permitiam o resfriamento da amostra para a temperatura de nitrogênio líquido num curto espaço de tempo, da ordem de 15 a 30 minutos. Para leituras entre 15 e 77 K foram utilizados criostatos refrigeradores comerciais com circuito fechado de hélio. O resultado da medida era obtido sob a forma de uma curva, registrada em papel, da densidade ótica em função do comprimento de onda varrido. O intervalo de comprimentos de onda monitorado situou-se inicialmente entre 200 e 2000 nm. Em vista dos resultados iniciais

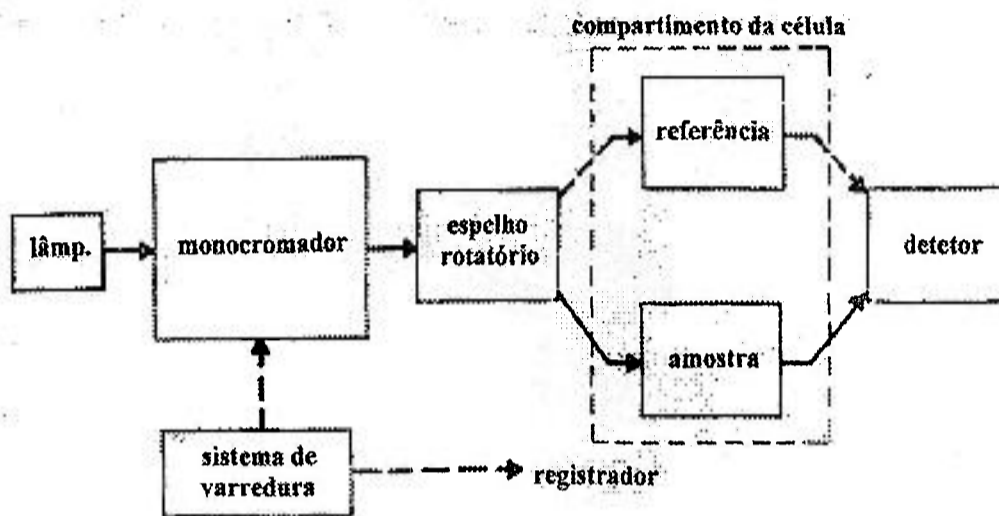


Figura 3-1: Diagrama de blocos do sistema óptico do espectrofotômetro Cary 17D.

obtidos esse intervalo foi posteriormente restringido à região compreendida entre 200 e 1500 nm.

No estudo de otimização do processo de formação de defeitos no  $\text{BaLiF}_3$  puro e contendo chumbo, foi necessário trabalhar-se com as curvas de absorção normalizadas pelo efeito da espessura a fim de se efetuar a comparação dos vários espectros obtidos. Essa normalização foi efetuada da seguinte forma:

- 1- efetuou-se a varredura ótica do gráfico registrado no papel por intermédio de um "scanner".
- 2- levantamento do arquivo de dados das curvas experimentais efetuado no computador a partir da figura "scaneada", por intermédio de um programa conversor de imagem "Ldpic" elaborado por Anderson Zanardi e Gregório Peiro. Esse programa permite a tomada de dados ponto a ponto deslizando-se o "mouse" do computador sobre a curva presente na tela.
- 3- recuperação do arquivo de dados pelo programa gráfico "Origin" onde é possível trabalhar-se matematicamente com as curvas levantadas efetuando-se portanto a subtração da linha base do aparelho e a normalização dos dados pelo efeito de espessura.

### III.2.2. MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA

Tiveram por finalidade detectar as emissões correspondentes à excitação das diferentes bandas de absorção. Como o espectro de absorção ótica obtido pode ser complexo devido à superposição das bandas correspondentes a diferentes centros, a excitação do cristal numa determinada região de comprimento de onda pode eventualmente excitar dois tipos de defeitos simultaneamente. Em vista disso foi extremamente importante efetuar-se a medida de espectro de excitação correspondente a uma determinada emissão o que permite identificar as bandas de absorção correspondentes a um defeito em particular. Um arranjo experimental típico para efetuar os dois tipos de medidas pode ser visto na figura 3-2. A fonte de excitação é uma lâmpada de alta pressão de xenônio de 300 W cuja luz é selecionada, em termos de comprimento de onda, por intermédio de um monocromador Ebert de 0,25 m e modulada por um “chopper” mecânico. O sistema de detecção encontra-se a  $90^{\circ}$  em relação à luz de excitação e é composto por um segundo monocromador, filtros adequados para evitar a detecção de luz espalhada, fotomultiplicadora compatível com a região estudada (foto S-1 ou S-20) e um amplificador lock-in. Os resultados são recuperados por intermédio de um registrador X-t. As medidas assim obtidas necessitam ser corrigidas em função das respostas do detetor, da grade e da fonte de excitação o que foi feito manualmente ponto a ponto.

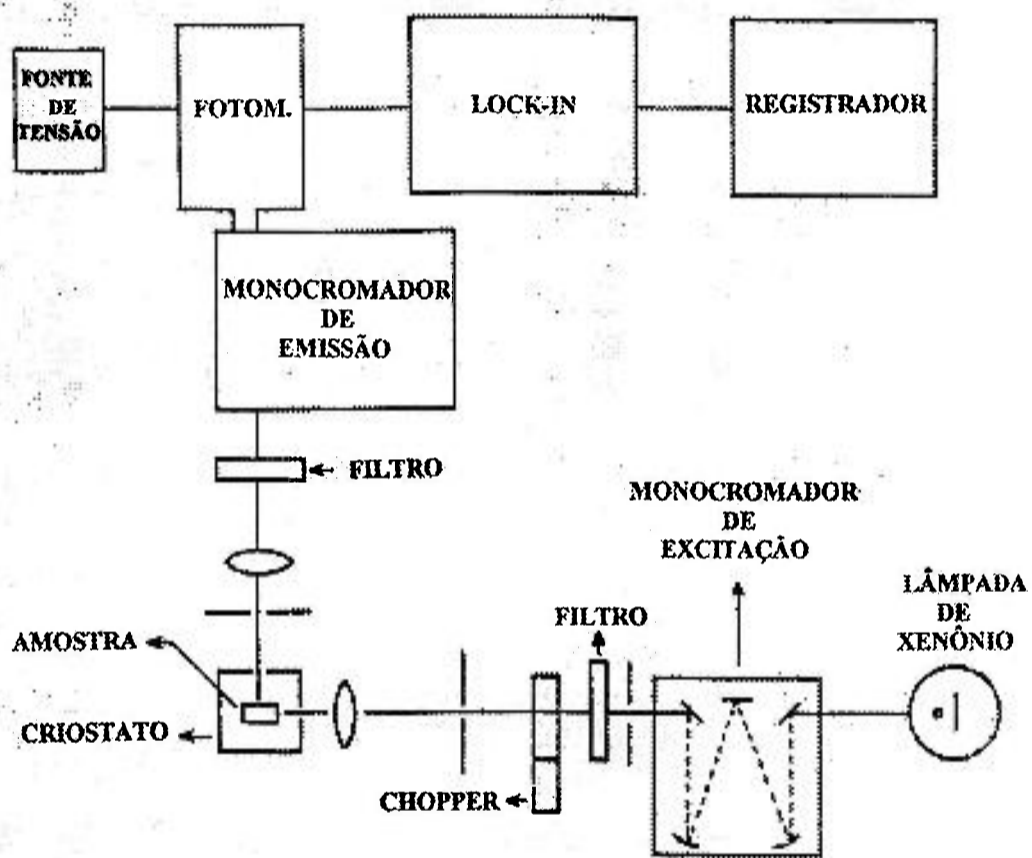


Figura 3-2: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para as medidas de emissão e excitação.

### III.2.3. ANÁLISE TEMPORAL DA EMISSÃO LUMINESCENTE

As medidas de tempo de decaimento dos centros  $Pb^{+}(1)$  foram feitas em função da temperatura, segundo técnicas pulsadas envolvendo medidas diretas da grandeza com integrador box-car e excitação com laser pulsado, conforme pode ser visto no arranjo da figura 3-3. Utilizou-se um laser de corante bombeado por um laser de nitrogênio ( duração do pulso de 5 ns). O comprimento de excitação foi sintonizado em 632 nm. O sistema de detecção era composto de um monocromador tipo Ebert de 0,5 m (Jarrel-Ash Div.) e por uma fotomultiplicadora tipo S-1. O sinal detectado era amplificado por um amplificador de banda larga PAR115 e analisado por um integrador "box-car" PAR162 equipado com um pré-amplificador tipo 164. A sincronização do sinal era proveniente da resposta eletrônica de uma fotomultiplicadora tipo S-20 à excitação com a luz laser, conduzida até o detetor por intermédio de uma fibra ótica. Os resultados, expressos como uma curva da evolução temporal da intensidade da emissão no pico da banda, foram registrados em um graficador X-Y. O tempo de decaimento pode ser determinado lembrando-se que o resultado acima pode ser descrito, no caso de emissão proveniente de um único defeito, pela expressão:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (3-6)$$

onde  $I_0$  corresponde à intensidade inicial da emissão obtida imediatamente após a excitação do defeito,  $t$  é o tempo decorrido após a excitação e  $\tau$  é o tempo de decaimento radiativo.

Esse mesmo tipo de arranjo foi utilizado para efetuar-se a espectroscopia resolvida no tempo da emissão dos centros  $Pb^{+}(1)$ . Nesse caso porém os espectros obtidos foram registrados como curvas da intensidade da emissão em função do comprimento de onda com o auxílio de um registrador X-t. O princípio de funcionamento dessa técnica encontra-se esquematizado na figura 3-4. Nela encontra-se uma curva típica da evolução temporal da emissão radiativa. As colunas rachureadas correspondem ao tempo decorrido após a sincronização do sinal de excitação com o "box-car" situação na qual é feita a análise espectral da emissão. A largura da coluna corresponde ao tempo de duração da análise, ou seja corresponde à largura da janela de

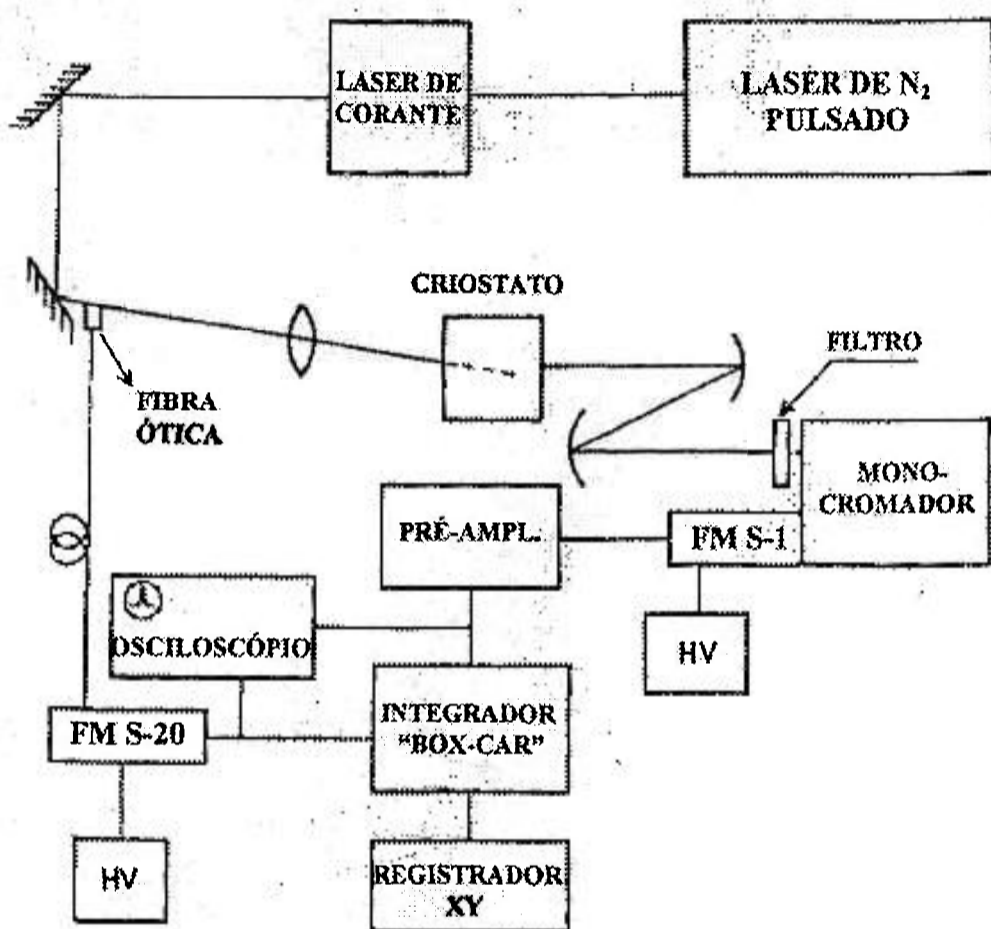


Figura 3-3: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para as medidas de tempo de decaimento ou espectroscopia resolvida no tempo pela técnica pulsada.

tempo de varredura do “box-car”. Essa técnica permite separar emissões provenientes de diferentes defeitos, com tempos de decaimento diferentes, que, quando excitadas simultaneamente, produzem eventualmente emissões superpostas na mesma região espectral.

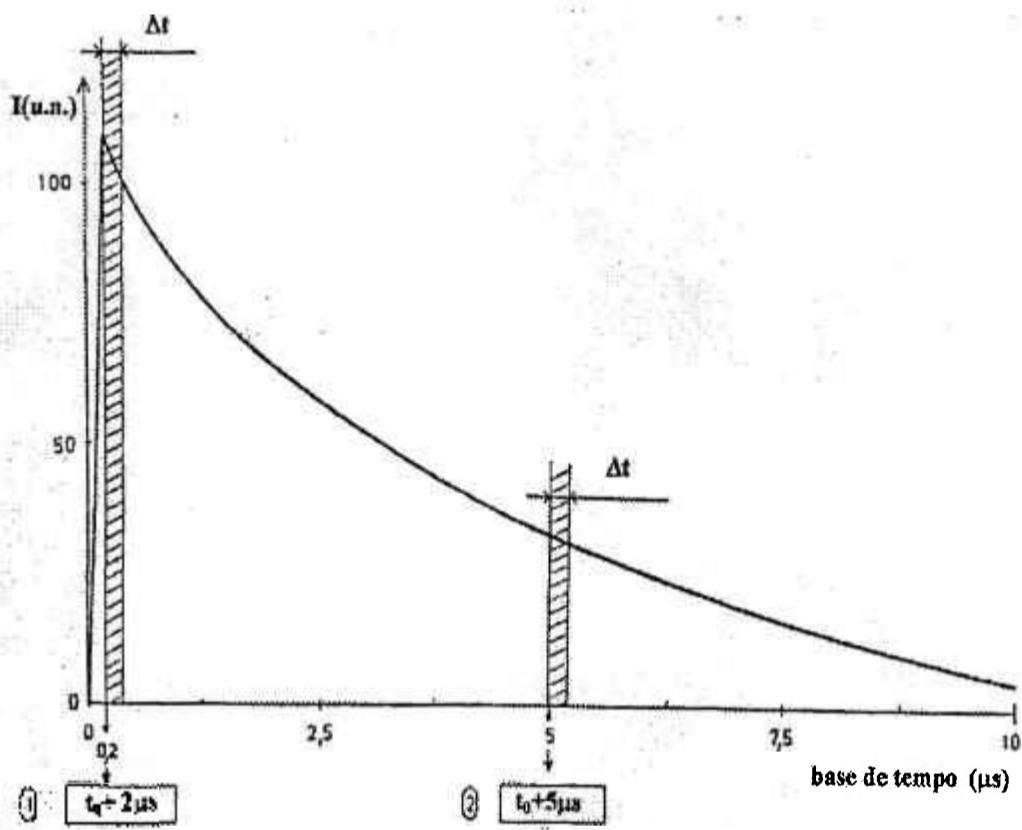


Figura 3-4: Princípio de funcionamento da espectroscopia resolvida no tempo. No caso 1 a análise do espectro de emissão é efetuada  $0,2 \mu s$  após a excitação com uma duração da análise  $\Delta t = 0,5 \mu s$ . No caso 2 a análise do espectro é efetuada  $5 \mu s$  após a excitação com o mesmo tempo de duração da análise.

### III.2.4 ABSORÇÃO DE ESTADO EXCITADO

A espectroscopia de absorção convencional lida com transições que se iniciam no estado fundamental e terminam no estado excitado. Nesse caso supõe-se basicamente que a população dos estados excitados seja desprezível. Em situações de intenso bombeamento nas bandas de absorção do cristal no entanto, as populações de estados excitados podem deixar de ser desprezíveis. Os íons excitados podem decair rapidamente para um nível metaestável por intermédio de processos não radiativos. Ao estabelecer-se um equilíbrio entre a radiação de bombeamento e o cristal, uma quantidade considerável de íons encontram-se no nível metaestável. Nessas condições o cristal irá comportar-se de uma forma diferente, uma vez que poderá ocorrer absorção a partir do nível metaestável para níveis mais excitados. Considerando-se  $I_0(\lambda)$  a intensidade do feixe de luz incidente no cristal o processo de absorção (fundamental e de estado excitado) pode ser descrito da seguinte forma<sup>21</sup>:

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= I_0(\lambda) \exp[-N_0\sigma_0(\lambda)L], \\ I_e(\lambda') &= I_0(\lambda) \exp[-N\sigma_0(\lambda)L - n\sigma^*(\lambda')L] \end{aligned} \quad (3-7)$$

onde  $N_0$  = densidade de centros absorvedores ( $\text{cm}^{-3}$ ),

$\sigma_0(\lambda)$  = secção de choque para a transição originária do estado fundamental ( $\text{cm}^2$ ),

$\sigma^*(\lambda')$  = secção de choque para a transição originária do estado metaestável ( $\text{cm}^2$ ),

$N$  = densidade de centros absorvedores no estado fundamental sob condições de bombeamento ( $\text{cm}^{-3}$ ),

$n$  = densidade de centros absorvedores no estado metaestável durante o bombeamento ( $\text{cm}^{-3}$ ),

$I(\lambda)$  = intensidade do feixe na saída do cristal em condições normais de iluminação,

$I_e(\lambda')$  = intensidade do feixe na saída do cristal em condições de bombeamento intenso,

$L$  = comprimento do material absorvedor,

$N_0 = N + n$ .

Das expressões 3-7 pode-se obter:

$$I_e(\lambda') / I(\lambda) = \exp\{n[\sigma_0(\lambda) - \sigma^*(\lambda')]L\}. \quad (3-8)$$

Analisando-se a expressão 3-8 observa-se que:

1. A verificação de um valor para a razão acima diferente de 1 é indicativo da ocorrência de efeitos de estado excitado.
2. Se  $\sigma^*(\lambda') = 0$ , a presença de íons no estado excitado produz um decréscimo no coeficiente de absorção.
3. Para que se possa observar absorção de estado excitado é necessário que não somente  $\sigma^*(\lambda') \neq 0$  como também  $n \neq 0$ .
4. A razão contida na expressão 3-8 constitui o resultado experimental;  $\sigma_0(\lambda)$  é conhecida da espectroscopia de absorção convencional e  $n$  e  $\sigma^*(\lambda')$  são duas quantidades desconhecidas que não podem ser determinadas ao mesmo tempo. Todavia pode haver um comprimento de onda para o qual não se espere absorção de estado excitado ou seja,  $\sigma^*(\lambda') = 0$ . Nesse caso o decréscimo do coeficiente de absorção no cristal bombeado nessa região fornece um valor para a população de estado excitado  $n$ .
5. Da expressão 3-8 obtém-se que:

$$\sigma^*(\lambda') = \sigma_0(\lambda) - \{ \ln [ I_c(\lambda') / I(\lambda) ] / nL \} \quad (3-9).$$

A condição de que  $\sigma^*(\lambda') > 0$  impõe um limite inferior para  $n$ .

Do ponto de vista prático a técnica utilizada é a técnica de absorção rotulada que permite a identificação de transições óticas decorrentes de uma única espécie e em particular de transições provenientes do estado excitado. O princípio de funcionamento da técnica encontra-se esquematizado na figura 3-5. Essa técnica consiste em se bombear intensamente os estados de energia mais baixos da espécie a ser estudada, produzindo uma variação intensa nas populações desses estados. Com um feixe de laser modulado, bombeia-se a transição fundamental do defeito investigado criando-se, dessa maneira, populações dependentes do tempo nos estados fundamental e primeiro estado excitado. Essas populações têm a mesma amplitude mas fase oposta. Essas populações moduladas são então analisadas por um segundo feixe de luz contínua, focalizado cuidadosamente no ponto de bombeamento, detectando-se a absorção rotulada por

técnicas de amplificação síncrona, sensível à fase. Transições do estado fundamental apresentam a mesma fase do feixe incidente modulado, e transições do estado excitado estão  $180^\circ$  fora de fase. Rigorosamente, existe uma diferença de fase adicional de  $\text{tg}^{-1}(\omega\tau)$  para os sinais provenientes do estado fundamental e de  $\pi + \text{tg}^{-1}(\omega\tau)$  para as transições de estado excitado. A normalização dos sinais é feita pela razão entre a intensidade modulada e a componente DC; o resultado é amostrado no tempo.

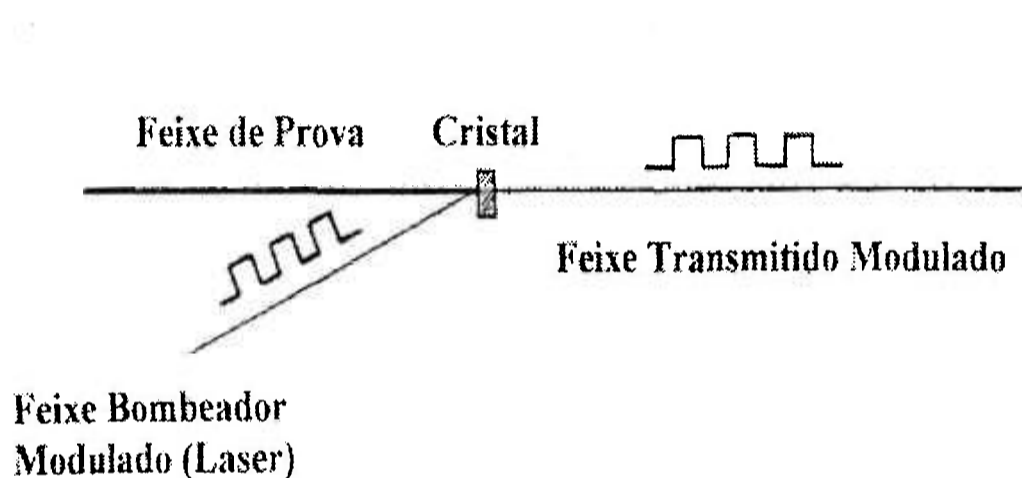


Figura 3-5: Princípio de funcionamento da técnica de absorção rotulada dos estados fundamental e primeiro estado excitado. O feixe de bombeamento é modulado, produzindo uma população dependente do tempo.

Se a amostra utilizada for opticamente fina, utilizando-se a lei de Bouguer-Lambert (expressão 3-2) e para  $Kx \ll 1$  tem-se que  $T = I/I_0 = Kx$ , onde  $T$  é a transmissão diferencial da amostra medida experimentalmente. Portanto, nessas condições, o espectro de absorção representa fielmente as formas e as intensidades relativas de cada banda.

Para nos certificarmos de que os sinais modulados pertencem ao centro escolhido, as seguintes condições devem ser obedecidas:

- 1- a banda a ser excitada não deve se sobrepor seriamente com outra qualquer;
- 2- a transição a ser bombeada deve ser a de menor energia com concentração significativa.

As duas condições são necessárias para se evitar o bombeamento de outras espécies, tanto diretamente como por transferência de energia.

O arranjo experimental utilizado para a determinação de absorção de estado excitado pode ser visto na figura 3-6. O bombeamento do defeito no nível fundamental foi feito utilizando-se a linha 647 nm de um laser de criptônio (Coherent - modelo I-200) modulada por um "chopper" de frequência variável (Stanford modelo SR540). Como feixe de prova utilizou-se a luz contínua de uma lâmpada de halogênio coletada por intermédio de lentes e filtrada espacialmente com uma íris de forma a se obter uma maior coleção de sinal. O sinal injetado num monocromador de 0,5 m (Spex, modelo 1870) era detetado por uma fotomultiplicadora com superfície de GaAs (RCA-C31034) refrigerada a água, e analisado por um amplificador "lock-in" (EG&G Princ. Appl. Research, modelo 5209). As curvas da intensidade de sinal transmitido em função do comprimento de onda de varredura do monocromador foram registradas com o auxílio de um registrador HP.

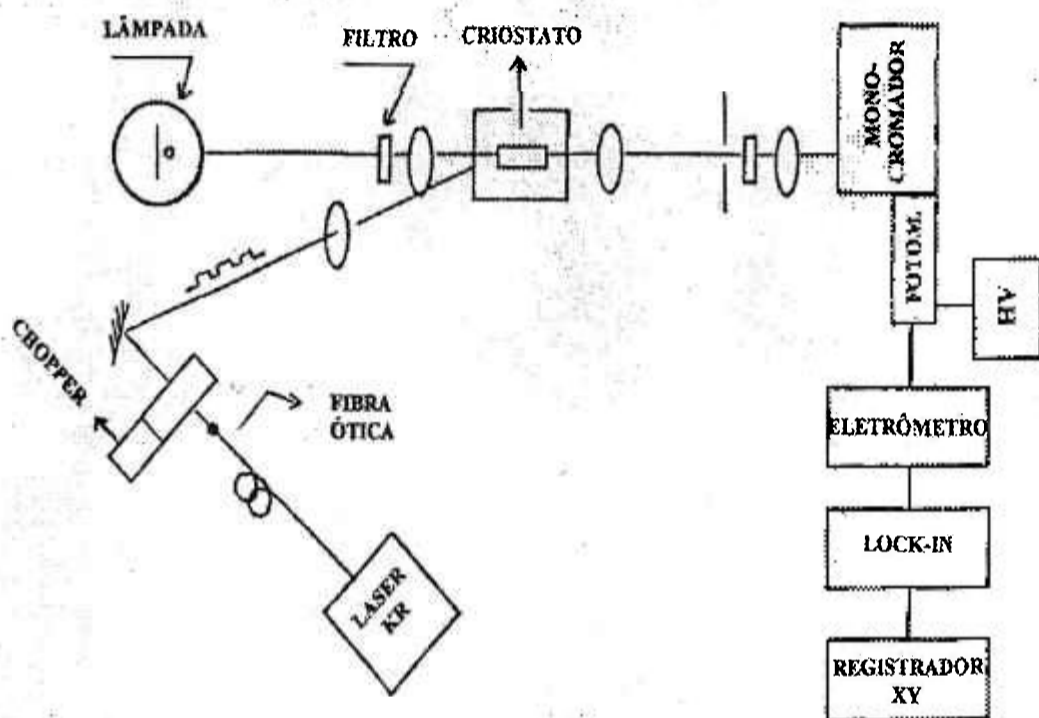


Figura 3-6: Diagrama esquemático do aparato utilizado para medidas de absorção de estado excitado.

## **IV. O CENTRO $Pb^{+}(1)$ no $BaLiF_3:Pb$ : PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS**

Para a criação e identificação de centros  $Pb^{+}(1)$  em cristais de  $BaLiF_3$  foram utilizados cristais crescidos na direção [100], de 1,5 mm de espessura, contendo 0,14 mol % de Pb. Os cristais foram irradiados à temperatura de nitrogênio líquido com elétrons de 1,5 MeV e 0,3 mA com doses compreendidas entre 0,3 e 1,3 MGy. A utilização de irradiações a baixas temperaturas e baixas concentrações de impureza nessa etapa do trabalho foi fundamental no sentido de se criar preferencialmente espécies de defeitos livre de agregados, envolvendo apenas íons de chumbo e defeitos primários da irradiação.

### **IV.1 Absorção Ótica e Emissão: Resultados**

O espectro de absorção ótica medido a 10 K de uma amostra de  $BaLiF_3:Pb$  irradiado pode ser visto na figura 4-1a. Antes da irradiação, o cristal apresenta-se totalmente transparente para comprimentos de onda superiores a 210 nm (5,9 eV). Conforme citado anteriormente (capítulo II.4) o “gap” de energia do  $BaLiF_3$  é da ordem de 9 eV apresentando um aumento de absorção acentuado para comprimentos de onda inferiores a 140 nm<sup>29</sup>. As bandas de absorção relacionadas aos íons de  $Pb^{2+}$  ocorrem para comprimentos de onda menores do que 210 nm, estendendo-se pela região do vácuo-ultravioleta sendo que a transição de menor energia, bastante intensa, ocorre em torno de 204 nm<sup>24</sup> (banda A) bem próximo ao limite de detecção do espectrofotômetro. A presença de uma banda de absorção nessa região é compatível com os resultados obtidos por Oboth e colaboradores<sup>39</sup> para a absorção de íons  $Pb^{2+}$  em haletos alcalino-terrosos.

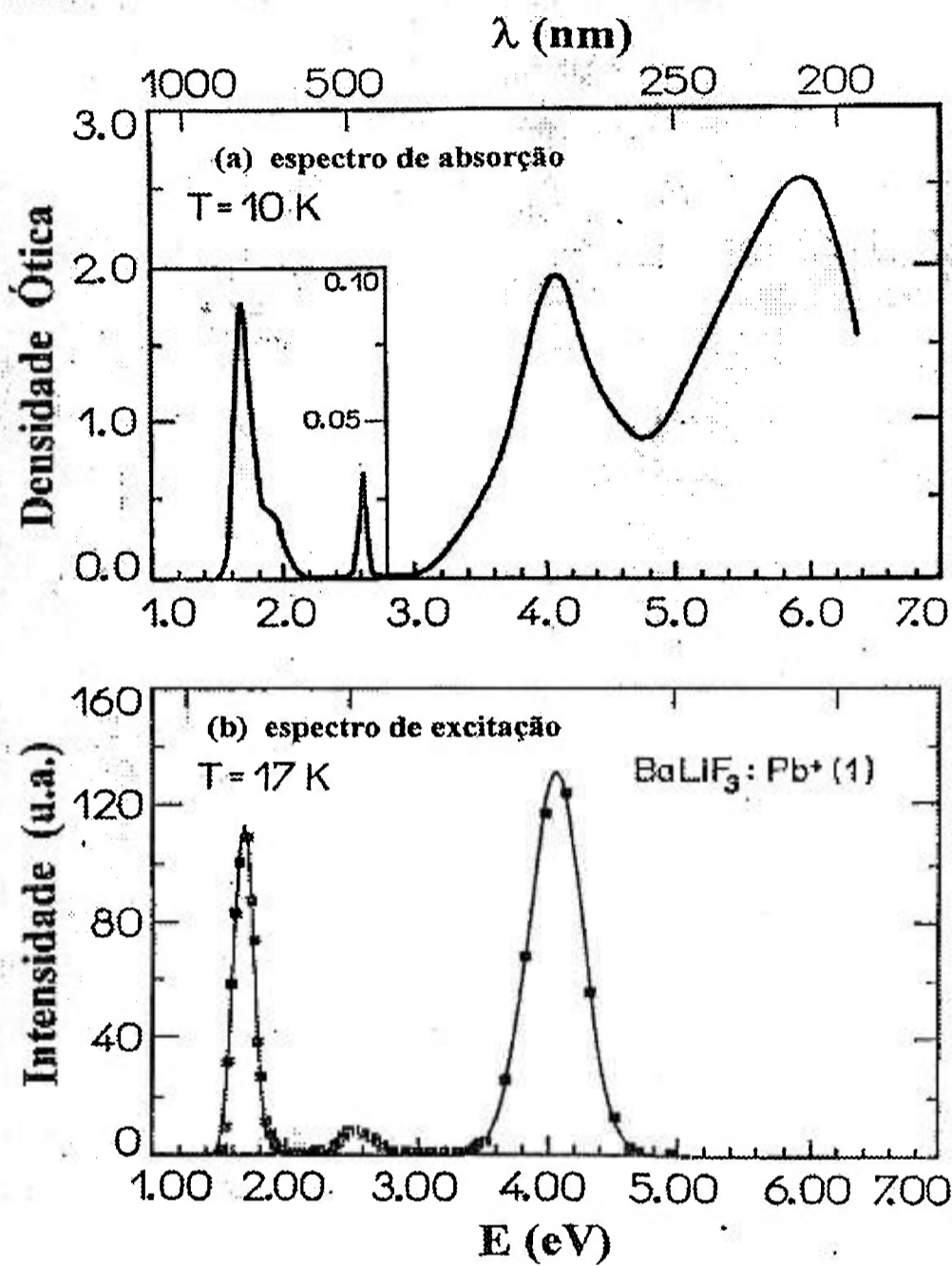


Figura 4-1: (a) Espectro de absorção ótica do BaLiF<sub>3</sub>:Pb irradiado a 77 K (1,27 MGy) com elétrons de 1,5 MeV. O detalhe da curva mostra, numa escala ampliada, as bandas de absorção na região do visível e infravermelho próximo. (b) Espectro de excitação obtido com o comprimento de monitoração fixo em 880 nm. Note a correspondência entre as três bandas de excitação e o espectro de absorção mostrado em (a)<sup>40</sup>.

As bandas de absorção observadas para a região de comprimentos de onda maiores correspondem, portanto, apenas a defeitos induzidos pela radiação. Após a irradiação do cristal o espectro mostra essencialmente duas regiões de absorção. Na região do visível observam-se duas bandas de absorção fracas, superpostas absorvendo em 735 e 660 nm e uma banda isolada, de menor intensidade, situada em 475 nm conforme pode ser visto na região ampliada da figura 4-1a. Na região do ultravioleta, ocorrem máximos de absorção, bastante intensos, em 304 e 210 nm. Essas absorções representam a composição de vários picos correspondentes não somente à absorção de íons de  $Pb^{2+}$  e à associação destes com centros de cor induzidos pela irradiação como também devem conter centros F e possivelmente seus agregados. Da literatura sabe-se apenas que centros F e centros  $V_k$  no  $BaLiF_3$  absorvem em 280 e 345 nm<sup>29</sup>. Em vista porém da similaridade do cristal de  $BaLiF_3$  com as redes dos cristais de LiF e  $KMgF_3$  é esperado que centros de cor agregados absorvam na região do UV conforme será visto detalhadamente no capítulo V.5.

Excitando-se o cristal em 730 nm observa-se uma emissão no infravermelho próximo situada em 880 nm (1,41 eV) conforme pode ser visto na figura 4-2. A 17 K o formato da banda de emissão é assimétrico e pode ser ajustado por duas curvas gaussianas. Na temperatura ambiente esse efeito é menos acentuado. Para que se pudesse determinar mais precisamente as bandas de absorção responsáveis por esse defeito determinou-se o espectro de excitação, medido a 17 K, com o comprimento de onda de monitoração fixo em 880 nm. O resultado experimental pode ser visto na figura 4-1b. O espectro mostrado encontra-se corrigido pelas curvas respostas do detetor, da grade e da fonte de excitação. À emissão situada em  $E_e = 880$  nm correspondem três bandas de excitação com máximos em  $A_1 = 744$ ,  $A_2 = 487$  e  $A_3 = 305$  nm que podem ser associadas às bandas de absorção situadas em 735, 476 e 305 nm. As pequenas diferenças observadas entre as posições dos picos podem ser atribuídas a erros de normalização e calibração de comprimentos de onda uma vez que não existem outras bandas significativas nessa região.

Um segundo espectro de excitação foi determinado fixando-se o comprimento de onda de emissão em uma segunda posição dentro da banda de emissão correspondente à região assimétrica, em 960 nm. O espectro obtido foi essencialmente o mesmo mostrando que se a emissão é realmente descrita por duas componentes gaussianas, ambas devem ter origem no mesmo defeito. Esses resultados já se

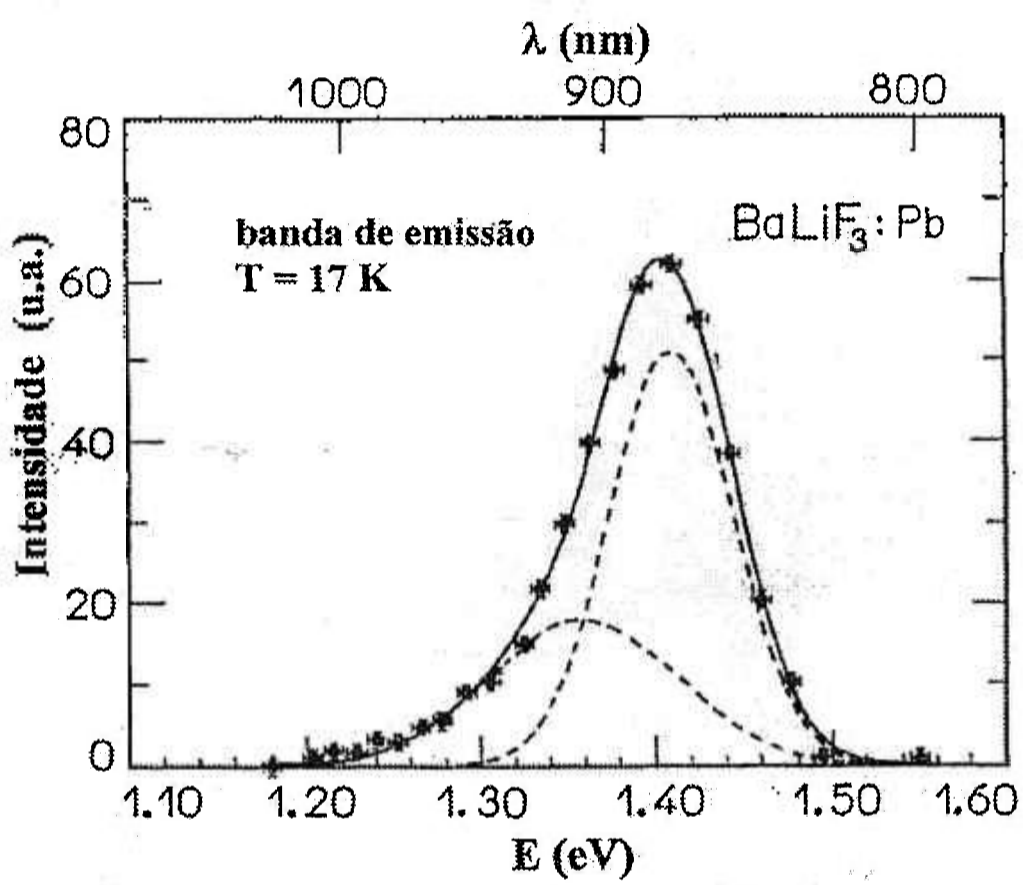


Figura 4-2: Espectro de emissão de BaLiF<sub>3</sub>:Pb irradiado (320 KGy). O comprimento de onda de excitação corresponde a 730 nm. A leitura foi efetuada à temperatura de 17 K<sup>40</sup>.

encontram reportados numa publicação internacional<sup>40</sup>. É importante salientar ainda que a emissão situada em 880 nm não foi observada em cristais de BaLiF<sub>3</sub> puro irradiados nas mesmas condições.

As características acima apresentadas para essa emissão sugerem que o defeito acima analisado possa estar associado ao chumbo, provavelmente à presença de centros Pb<sup>+(1)</sup> no BaLiF<sub>3</sub>, hipótese esta a ser reforçada pelos resultados obtidos da análise temporal da emissão apresentados na seção subsequente.

Tanto as bandas de excitação como a de emissão foram medidas para diferentes temperaturas compreendidas entre 17 e 300 K. A emissão em 880 nm (17K) sofre um deslocamento para 900 nm quando o sistema se encontra à temperatura ambiente. A banda de excitação correspondente, de energia mais baixa, também sofre um deslocamento de 738 (17 K) para 775 nm (300 K). Um resumo dos resultados obtidos para a energia do máximo das bandas observadas bem como suas respectivas larguras a meia altura para as temperaturas de 17, 70 e 300 K podem ser vistas na tabela 4-1. Essa tabela também contém os dados, reportados na literatura, referentes a centros Pb<sup>+(1)</sup> em KMgF<sub>3</sub><sup>2</sup> e nos haletos alcalino-terrosos<sup>4</sup> a título de comparação.

A figura 4-3 mostra a dependência com a temperatura das larguras a meia altura da banda de emissão localizada em 880 nm, (4-3a), e da banda de excitação de mais baixa energia situada em 744 nm (4-3b). Embora a banda de emissão seja ligeiramente assimétrica, a dependência com a temperatura da largura da banda obedece a lei para uma curva gaussiana, bastante conhecida e expressa como:

$$W(T) = W(0) [\coth(\hbar\omega/2kT)]^{1/2} \quad (4-1)$$

A partir dos dados experimentais e da expressão acima podemos inferir a energia do modo de fônon dominante que interage com o defeito e é responsável pelo alargamento da banda. Para o estado excitado essa energia corresponde a  $\hbar\omega_e = 139 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$  e para o estado fundamental  $\hbar\omega_g = 120 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ . Esses valores de energia aproximam-se do obtido para o modo do fônon ótico transversal de mais baixa energia do BaLiF<sub>3</sub> cujo valor<sup>23</sup> é  $142 \text{ cm}^{-1}$  e corresponde ao modo de fônon local da perturbação. A diferença observada entre os valores do modo de fônon local do estado

fundamental e do estado excitado também é esperado em vista das funções de onda eletrônicas serem bem diferentes para cada estado.

Um valor médio do número de fônons  $S$  envolvido no ciclo ótico pode ser determinado a partir da energia média de fônons e do desvio de Stokes experimental lembrando-se que<sup>15</sup>:  $E_e = E_a - 2S\hbar\omega$ , onde  $E_e$  corresponde à energia de emissão do defeito,  $E_a$  à energia de absorção e  $S$  também é conhecido como fator de Huang-Rhys. O valor obtido foi aproximadamente 9. Esse valor obtido para o fator  $S$  explica a ausência da detecção de linhas de fônons zero na região de baixas temperaturas investigada (10 K).

**Tabela 4-1**

Energias de transição das três bandas de excitação  $A_3$ ,  $A_2$  e  $A_1$  e da banda de emissão  $E_e$  para os centros  $Pb^+(1)$  em diferentes matrizes. As larguras a meia altura das bandas de emissão  $\Delta\nu_e$  e de mais baixa energia de excitação  $\Delta\nu_1$  encontram-se também incluídas.

As energias são expressas em eV e as temperaturas em graus Kelvin.

Crystal	T	$r_0^*$	$A_3$	$A_2$	$A_1$	$\Delta\nu_1$	$E_e$	$\Delta\nu_e$
<b>BaLiF<sub>3</sub>:Pb</b>	17	<b>2,83</b>	<b>4,05</b>	<b>2,54</b>	<b>1,67</b>	<b>0,176</b>	<b>1,41</b>	<b>0,097</b>
	<b>70</b>		<b>4,05</b>	<b>2,54</b>	<b>1,68</b>	<b>0,210</b>	<b>1,40</b>	<b>0,103</b>
	<b>300</b>		<b>4,00</b>	<b>2,54</b>	<b>1,60</b>	<b>0,362</b>	<b>1,38</b>	<b>0,187</b>
KMgF <sub>3</sub> :Pb**	10	2,81	4,35	2,99	1,94	0,244	1,40	0,137
BaF <sub>2</sub> :Pb***	10	2,69	3,595	2,523	1,742	0,174	1,057	0,166
SrF <sub>2</sub> :Pb***	10	2,51	3,707	2,653	1,866	0,205	1,172	0,189
CaF <sub>2</sub> :Pb***	10	2,36	4,190	2,728	1,946	0,273	1,308	0,198

\*  $r_0$  = distância entre a impureza e a vacância-aniônica expressa em Å.

\*\* dados compilados da referência 43.

\*\*\* dados compilados da referência 4.

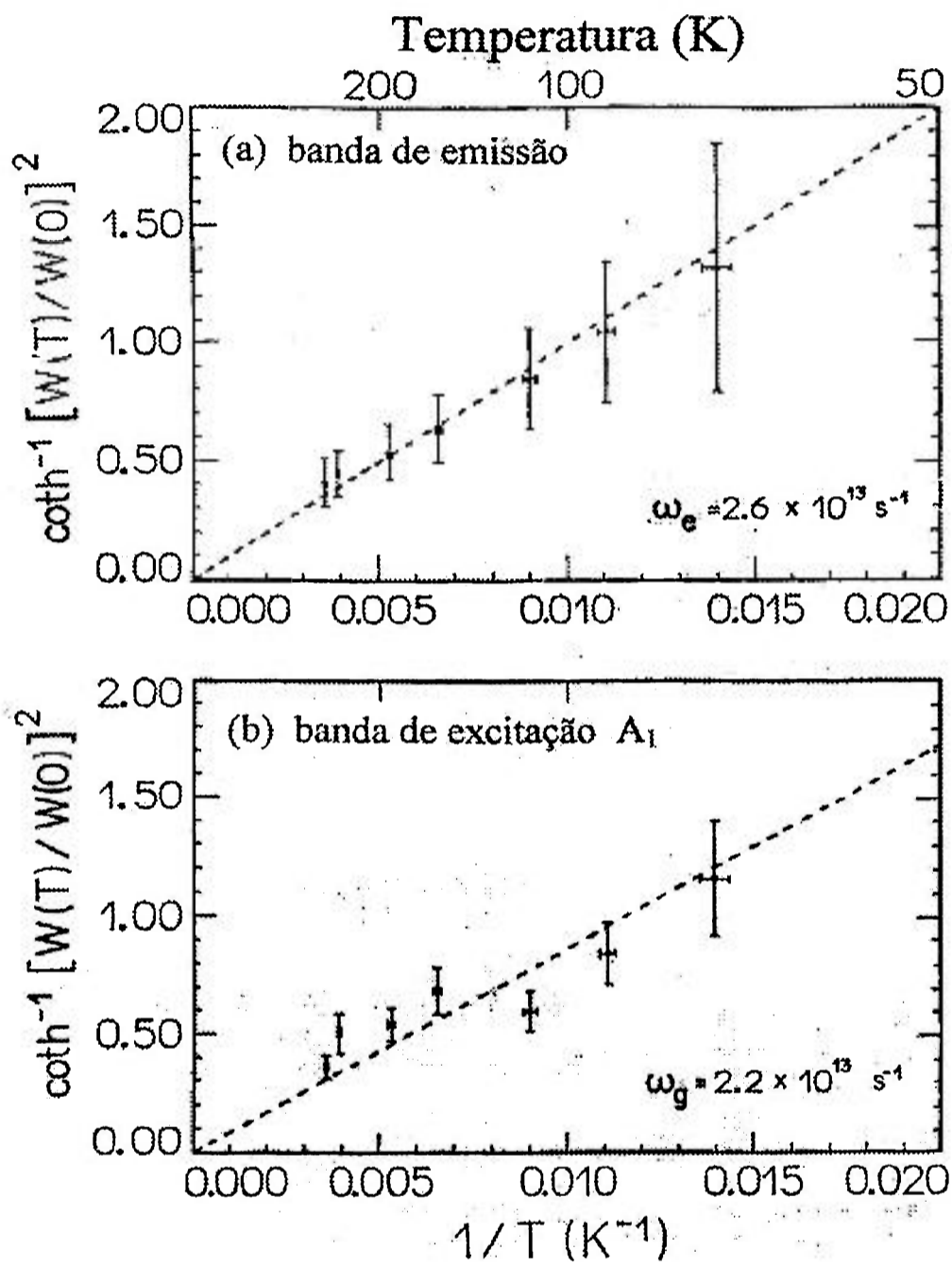


Figura 4-3: Comportamento da largura a meia altura das bandas de emissão (a) e excitação (b) de mais baixa energia dos centros  $\text{Pb}^+(1)$  no  $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}$  em função da temperatura de leitura. Note que o coeficiente angular da reta ajustada é proporcional à frequência fundamental do fônon envolvido na interação<sup>40</sup>.

## IV.2 Comportamento temporal da emissão luminescente: Resultados

A assimetria da banda de emissão em 880 nm pôde ser melhor analisada por intermédio da espectroscopia resolvida no tempo, que mostra a evolução temporal do espectro de emissão. Na figura 4-4 encontram-se três espectros de emissão medidos à temperatura de 20 K. O primeiro foi registrado logo após o disparo do pulso laser ( $t_0$ ) e os outros dois espectros foram obtidos acionando-se a janela do “box-car” 5 e 10  $\mu$ s após o disparo inicial do pulso laser, ou seja ( $t_0 + 5 \mu$ s) e ( $t_0 + 10 \mu$ s) respectivamente. O comprimento de onda de excitação do laser foi sintonizado em 632 nm. Nessas condições de excitação obteve-se um espectro de emissão composto de uma banda mais intensa posicionada em 880 nm e outra bem mais fraca situada em 780 nm. As amplitudes dessas duas bandas apresentam uma dependência distinta com o tempo o que implica que as bandas possuem tempos de decaimento diferentes. Pode-se concluir, portanto, que a banda de emissão situada em 780 nm deve corresponder a uma outra espécie de defeito também excitada pelo laser sintonizado em 632 nm. Outro fato importante observado foi a manutenção tanto do pico de emissão como da assimetria da banda situada em 880 nm para todos os espectros resolvidos no tempo.

Embora as irradiações tenham sido efetuadas à temperatura de nitrogênio líquido é de se esperar a presença de centros F e seus agregados em vista das altas doses de irradiação eletrônica aplicadas. As transições óticas dos centros de cor são altamente permitidas e apresentam, conseqüentemente, emissões com tempos de decaimentos curtos, inferiores a 100 ns. Isso implica que, dentro da faixa temporal acima analisada, elas seriam facilmente identificadas em vista da drástica mudança na intensidade de emissão. Esse argumento reforça a idéia, decorrente dos resultados obtidos com os espectros de excitação da seção IV.1, de que a assimetria da banda de emissão observada é uma característica da emissão dos centros  $Pb^+(1)$  no cristal de  $BaLiF_3$  e não o resultado de uma superposição de emissões características de agregados de centros F. No tocante à emissão em 780 nm, esta só foi detectada para algumas amostras e para leituras efetuadas abaixo de 77 K quando excitada pelo laser de 632 nm. Além do mais ela também não foi observada em cristais de  $BaLiF_3$  puro irradiados o que nos leva a crer que ela possa ser atribuída a uma segunda espécie de defeito envolvendo íons de chumbo e centros de cor.

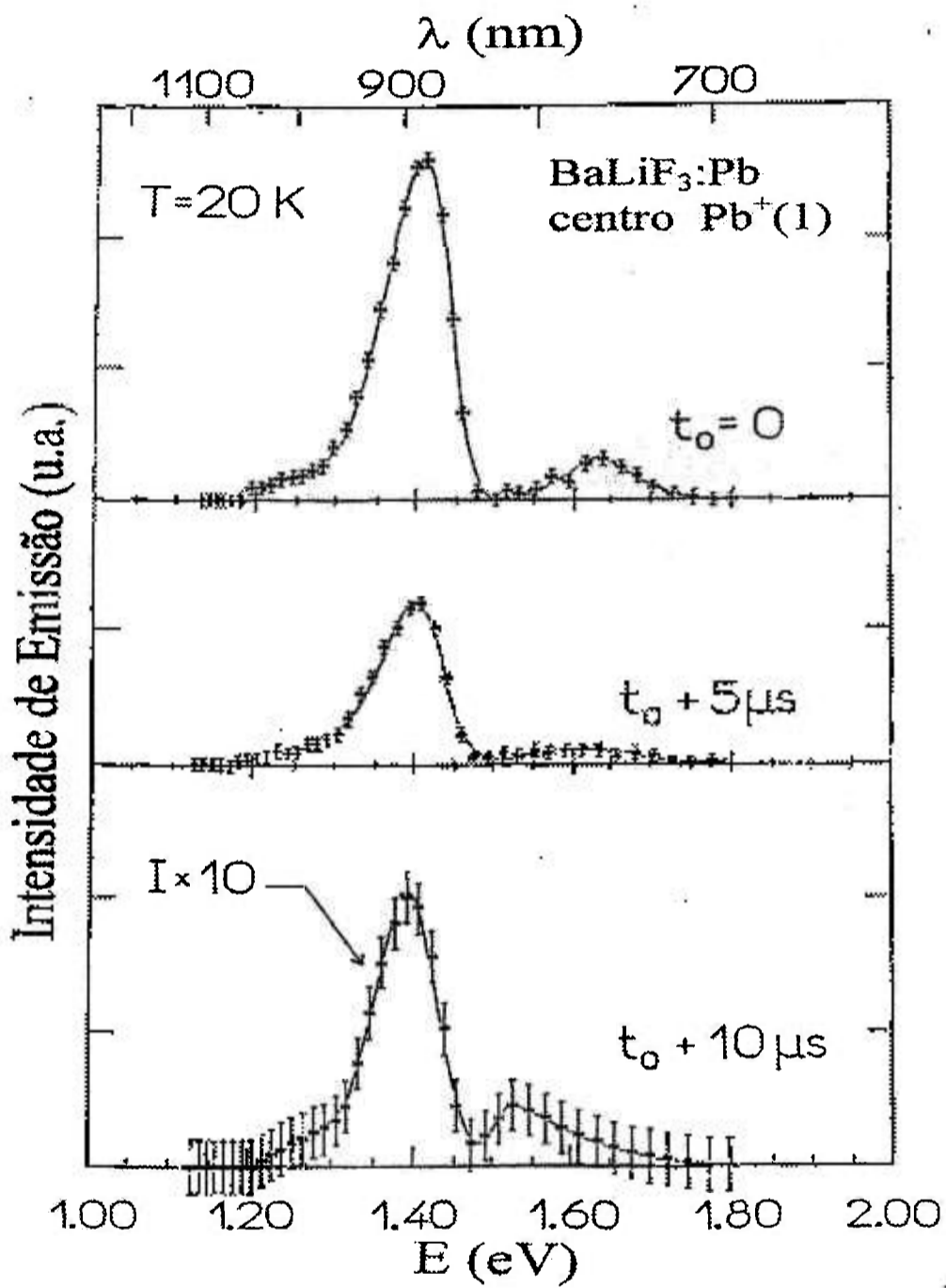


Figura 4-4: Espectros de emissão resolvidos no tempo para a emissão de 880 nm em cristais de BaLiF<sub>3</sub>:Pb irradiados com elétrons de alta energia. As medidas foram efetuadas a 20 K. O comprimento de onda da excitação foi fixado em 632 nm. Os espectros foram obtidos a  $t_0=0$ ,  $t_0+5$  e  $t_0+10$   $\mu\text{s}$  após o acionamento da excitação<sup>42</sup>.

O tempo de decaimento radiativo medido em função da temperatura para a emissão de 880 nm pode ser visto na figura 4-5. As medidas foram efetuadas no intervalo de temperaturas compreendidas entre 10 e 300 K. Observa-se que o tempo de decaimento permanece aproximadamente constante para todo o intervalo de temperaturas monitorado e apresenta o valor médio de  $1,25 \pm 0,1 \mu\text{s}$ . Esse comportamento exibido pela emissão em 880 nm é análogo ao apresentado pelos centros  $\text{Tl}^0(1)$  em  $\text{KCl}^{17}$  e sugerem que ela possui uma eficiência quântica unitária. Consequentemente o tempo de decaimento luminescente corresponde ao próprio tempo de decaimento radiativo.

Considerando-se que o formato da banda de emissão seja aproximadamente o de uma gaussiana podemos estimar a secção de choque de emissão  $\sigma_e$  a partir da expressão 2-30. Considerando-se que os parâmetros espectroscópicos dos centros  $\text{Pb}^+(1)$  a 77 K são:  $\Delta\nu = 0,103 \text{ eV}$ ;  $\lambda = 880 \text{ nm}$  (1,40 eV) e  $\tau = 1,22 \mu\text{s}$  e o índice de refração para o  $\text{BaLiF}_3$   $n = 1,544$  o valor calculado resulta em  $\sigma_e(\lambda = 880 \text{ nm}) = 4,0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ . À temperatura ambiente  $\Delta\nu = 0,187 \text{ eV}$ ,  $\lambda = 900 \text{ nm}$  (1,38 eV) e  $\tau = 1,33 \mu\text{s}$  o que resulta numa secção de choque de emissão 50 % menor do que a obtida para 77 K cujo valor é de  $2,1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  ( $\lambda = 900 \text{ nm}$ ). Outra grandeza importante que pode ser determinada a partir das medidas de tempo de decaimento e do comprimento de onda da banda de emissão é a intensidade de oscilador  $f_1$ . Esta pode ser calculada a partir da equação 2-22 o que resulta no valor de  $f_1 = 0,0029$  para os centros  $\text{Pb}^+(1)$  no  $\text{BaLiF}_3$ . Os resultados referentes ao comportamento temporal dos centros  $\text{Pb}^+(1)$  no  $\text{BaLiF}_3$  encontram-se reportados nas referências 41 e 42.

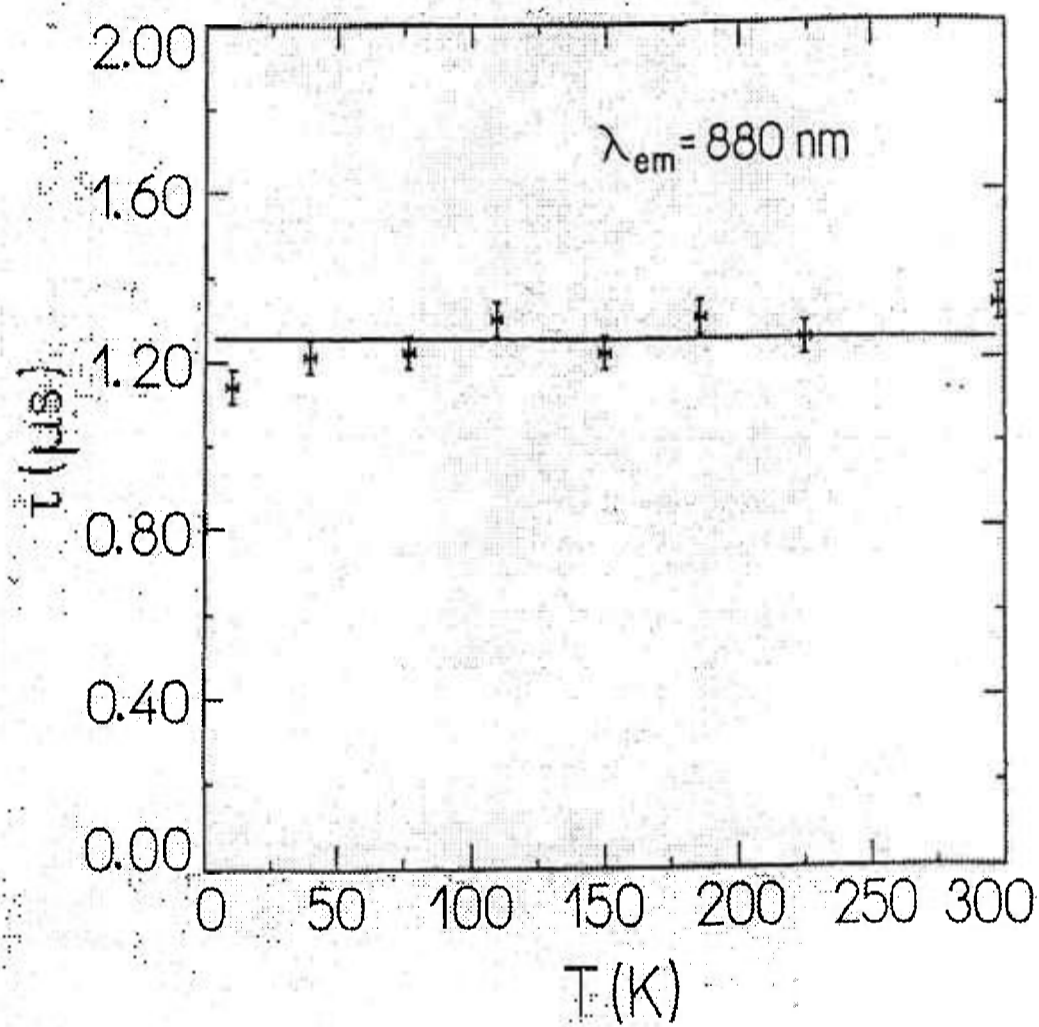


Figura 4-5: Comportamento do tempo de decaimento de centros  $\text{Pb}^+(1)$  em cristais de  $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}$  em função da temperatura<sup>42</sup>.

### IV.3 Absorção de Estado Excitado: Resultados

Para a caracterização ótica completa de um defeito como um possível meio laser ativo é de suma importância a verificação da existência ou não de absorção de estado excitado. Conforme mencionado no capítulo de Introdução desse trabalho, centros  $Pb^{+}(1)$  em haletos alcalino-terrosos, apesar de apresentarem uma forte emissão fluorescente, não apresentaram ação laser em vista da ocorrência de um processo de absorção de estado excitado<sup>6</sup>.

Em nossos experimentos de absorção de estado excitado foram utilizadas amostras de  $BaLiF_3:Pb$  e  $BaLiF_3$  puro crescidas ao longo da direção [100] e submetidas à irradiação com elétrons de 1,5 MeV. Os cristais puros também foram estudados em vista da possível presença de agregados de centros de cor na amostra contendo chumbo, criados em consequência do procedimento de preparação das amostras. Os defeitos estudados foram aqueles que apresentaram absorção na região de excitação do laser de criptônio (escolhido inicialmente para ser a fonte de bombeamento de centros  $Pb^{+}(1)$ ), ou seja na região de 647 nm. Esse procedimento foi necessário em vista de que o bombeamento dos centros  $Pb^{+}(1)$  foi efetuado na cauda da banda situada em 740 nm, região em que poderia ocorrer excitação preferencial de um outro tipo de defeito.

O espectro de absorção rotulada de cristais de  $BaLiF_3$  puro, registrado a 77 K, pode ser visto na figura 4-6c. Foram monitoradas amostras de 0,7 mm de espessura, irradiadas a 300 K, submetidas a uma dose de 770 KGy e armazenadas no escuro por um período de 72 horas. As figuras 4-6a e 4-6b mostram o espectro de absorção da amostra analisada e o respectivo espectro de emissão obtido por excitação com a linha 647 nm do laser de criptônio. Nas condições de preparação descritas acima a amostra apresenta uma banda de absorção intensa com máximo em 625 nm que, conforme será mostrado no capítulo V.5, corresponde à absorção de centros  $F_2^{+}$ . Excitação nessa banda de absorção induz a ocorrência de uma banda de emissão em 682 nm (77 K). Na figura 4-6c observa-se a ocorrência de absorção de estado excitado apenas para a região de comprimentos de onda situada entre 470 e 570 nm, fora da região de bombeamento. Não existe absorção de estado excitado nas regiões de excitação de menor energia e emissão da amostra, nem tão pouco essa absorção coincide com a emissão dos centros  $Pb^{+}(1)$ .

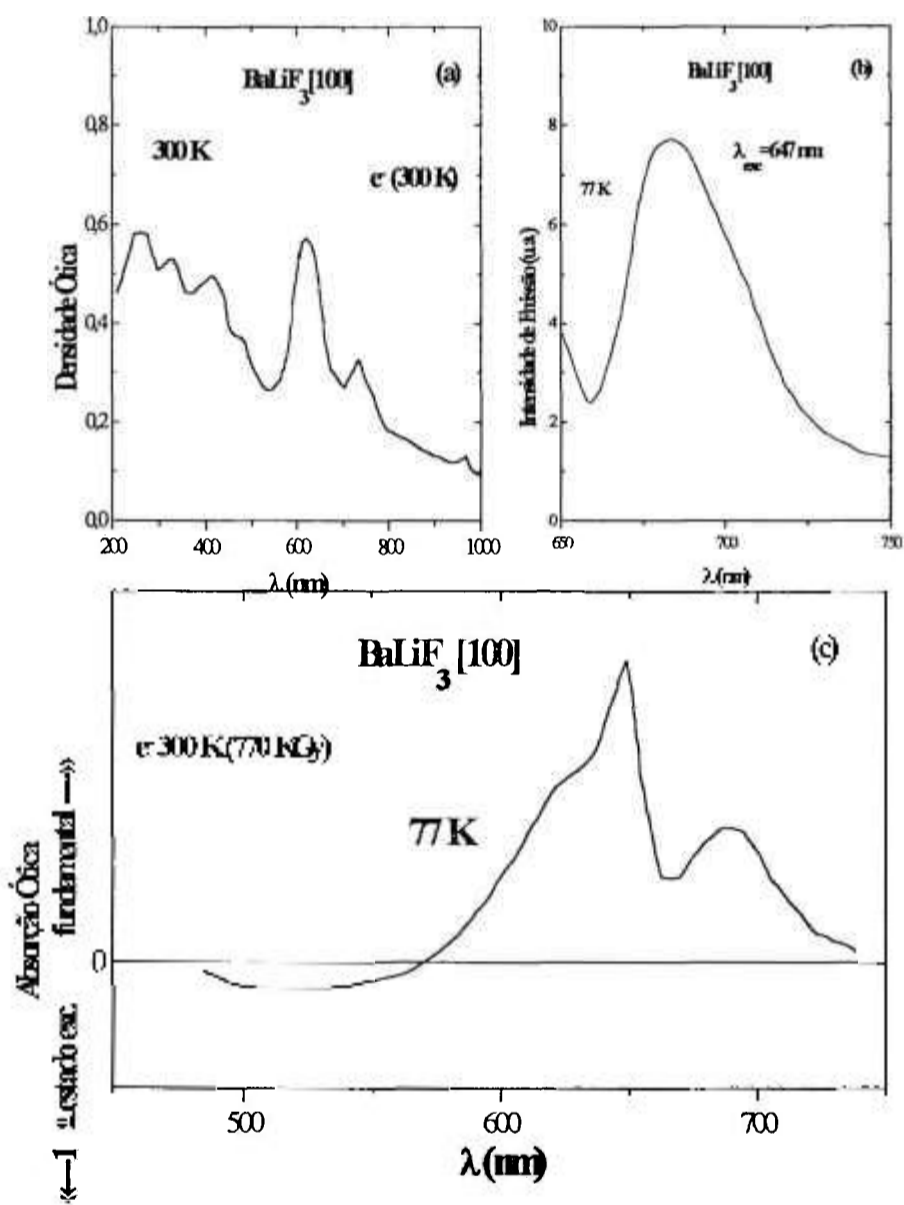


Figura 4-6: Espectros de absorção ótica a 300 K (a) e emissão a 77 K (b) de BaLiF<sub>3</sub> puro irradiado a 300 K com elétrons de alta energia (770 KGy). A excitação foi efetuada com a linha 647 nm do laser de criptônio. A parte (c) da figura corresponde ao espectro de absorção de estado excitado da amostra obtido a 77 K com luz de modulação também fornecida pelo laser de criptônio.

No tocante aos cristais contendo chumbo foram analisadas duas amostras contendo a mesma concentração inicial de chumbo, 0,14 mol %, submetidas à irradiação com elétrons de 1,5 MeV à 77 K, porém com doses distintas. Uma delas (espessura de 1,4 mm) recebeu uma dose da ordem de 300 KGy e foi irradiada com corrente de 0,35 mA; a outra (espessura de 1,85 mm) recebeu 600 KGy e foi irradiada com corrente de 2,7 mA. Os espectros de absorção ótica de cada amostra e suas respectivas emissões podem ser vistas nas figuras 4-7 e 4-8. A excitação em 647 nm induziu um espectro de emissão contendo duas bandas posicionadas em 800 e 880 nm. Para a amostra submetida a uma dose menor de irradiação a emissão em 880 nm mostrou-se mais intensa. Para a outra amostra a intensidade da emissão em 800 nm superou a emissão correspondente aos centros  $Pb^{+}(1)$  indicando a ocorrência da excitação preferencial de uma outra espécie de defeitos também envolvendo íons de chumbo que nesse caso foi produzida em maior quantidade. O espectro de absorção de estado excitado obtido para a amostra submetida a 600 KGy pode ser visto na figura 4-9. As condições de realização da experiência foram bastante dificultadas em vista da baixa intensidade do sinal medido comparado à luz espúria do laser. Não foi possível efetuar-se uma modificação de alinhamento do sistema satisfatória de forma a eliminar o efeito de múltiplas reflexões introduzido pelo espelho (especial para laser de criptônio) sem a perda total do sinal de interesse. Apesar disso foi possível notar-se a ocorrência de duas regiões de absorção de estado excitado: uma compreendida entre 350 e 500 nm e outra abrangendo a região situada entre 670 e 770 nm. Um espectro semelhante também foi obtido para as amostras submetidas a uma dose de 300 KGy. A absorção de estado excitado registrada na região do UV não apresenta maiores problemas. A segunda região de absorção de estado excitado poderia constituir no entanto um grande entrave em vista desta coincidir com a banda de absorção de mais baixa energia dos centros  $Pb^{+}(1)$ . Como está ocorrendo excitação de dois tipos de centros simultaneamente nada se pode afirmar quanto à origem dessa absorção de estado excitado. Cumpre ressaltar que a tentativa de se realizar a experiência utilizando-se como feixe de prova a linha menos intensa do laser de criptônio situada em 676 nm, fez com que a absorção de estado excitado na região do visível praticamente desaparecesse nas amostras em que a emissão em 880 nm se apresentou mais intensa. Isso talvez possa sugerir que, se forem utilizados comprimentos de onda laser de maior

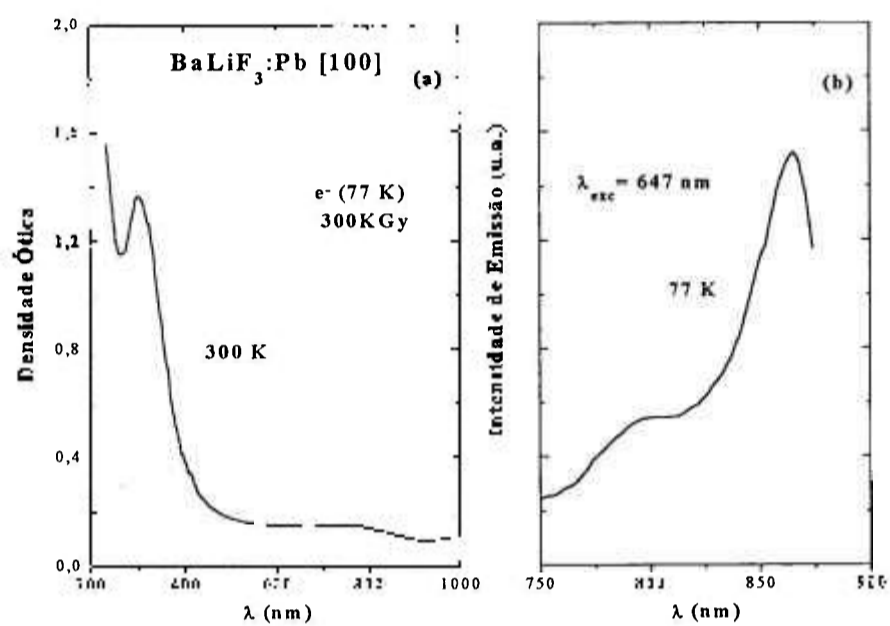


Figura 4-7: Espectros de absorção ótica a 300 K (a) e emissão a 77 K (b) de BaLiF<sub>3</sub>:Pb irradiado a 77 K com elétrons de 1,5 MeV e 0,35 mA (300 KGy). A excitação é realizada com a linha 647 nm de um laser de criptônio.

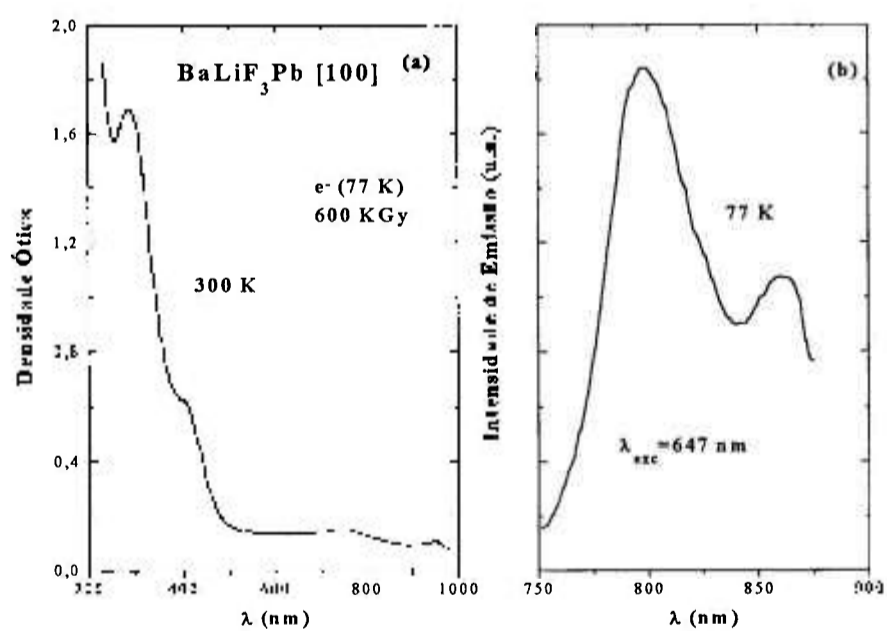


Figura 4-8: Espectros de absorção ótica a 300 K (a) e emissão a 77 K (b) de BaLiF<sub>3</sub>:Pb irradiado a 77 K com elétrons de 1,5 MeV e 2,7 mA (600 KGy). A excitação é efetuada com a linha 647 nm de um laser de criptônio.

sintonia com a banda de absorção dos centros  $Pb^{+}(1)$  e situados fora da região de excitação dessa outra espécie de defeito, seja possível eliminar-se totalmente esse efeito interferente. Seria necessário portanto repetir essas medidas utilizando-se amostras contendo uma maior concentração de centros  $Pb^{+}(1)$  livres da segunda espécie de defeito acima mencionada ou ainda excitação dos centros  $Pb^{+}(1)$  na metade oposta da banda situada mais próximo ao infravermelho onde não ocorrem outras absorções. Isso poderia ser feito, por exemplo, utilizando-se um laser de diodo com excitação em 800 nm.

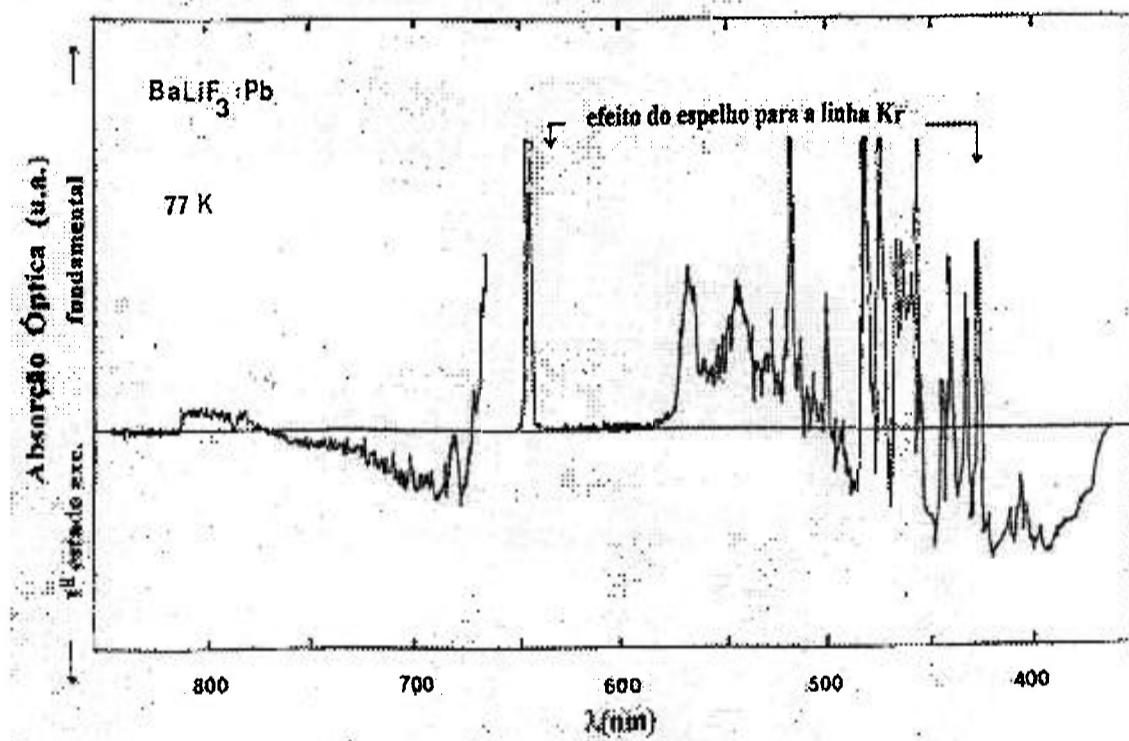


Figura 4-9: Espectro de absorção de estado excitado correspondente à amostra de  $BaLiF_3:Pb$  irradiada a 77 K a uma dose de 600 KGy. Como luz de modulação utilizou-se a linha de 647 nm de um laser de criptônio.

A observação de uma nova banda de emissão luminescente próxima à região de emissão dos centros  $Pb^+(1)$  trouxe como conseqüência a necessidade de se efetuar uma revisão no procedimento de preparação dos centros  $Pb^+(1)$  o que será apresentado de uma forma sistemática no capítulo V. Apesar de amostras com mesma concentração de impurezas de chumbo terem recebido a mesma dose ao longo das várias etapas de irradiação a variação da corrente do feixe de elétrons utilizada, para uma mesma energia de 1,5 MeV, ou mesmo o aumento da dose de radiação aplicada poderia estar propiciando a formação de agregados maiores de centros F de forma que nas últimas irradiações estaria ocorrendo formação preferencial de defeitos associando os íons de chumbo a agregados maiores de centros de cor.

#### **IV.4 Centros $Pb^+(1)$ no $BaLiF_3$ : Ajuste Teórico dos Resultados Experimentais**

De forma a se investigar se os defeitos estudados correspondem realmente aos centros  $Pb^+(1)$  efetuamos o ajuste dos dados experimentais espectroscópicos obtidos ao modelo de campo cristalino desenvolvido por Mollenauer e colaboradores<sup>17</sup> para os centros  $Tl^0(1)$  em KCl. Esse mesmo modelo pode ser utilizado em vista de que, como foi discutido no capítulo II.2, tanto os íons  $Pb^+$  como os íons  $Tl^0$  apresentam a mesma estrutura eletrônica  $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ , com os estados fundamental e primeiro estado excitado de um único elétron,  $^2P_{1/2}$  e  $^2P_{3/2}$  respectivamente, separados pela energia de spin-órbita. Trata-se, portanto, do mesmo problema de um elétron p perturbado pelo campo de uma vacância aniônica adjacente cujos níveis de energia podem ser expressos em função de dois parâmetros (conforme indicado pelas expressões 2-4, 2-5 e 2-6): a energia de spin-órbita efetiva  $\Delta$  e o parâmetro de campo cristalino  $\gamma$  normalizado pela energia de spin órbita ou seja  $\alpha = \gamma/\Delta$ .

Na figura 2-4 encontram-se as curvas referentes às energias de transição dos níveis mais baixos do elétron p em função do parâmetro de campo cristalino. O ajuste dos valores experimentais das energias de absorção mais baixas  $A_1=1,67$  eV e  $A_2=2,54$  eV e da emissão  $E_e=1,41$  eV à curva teórica da figura 2-4 resultou em valores para  $\alpha_a = 0,36$ , para o parâmetro de spin-órbita efetivo  $\Delta=1,45$  eV e  $\gamma_a = 0,52$  eV. Para a emissão

obtivemos  $\alpha_e = 0,18$  e  $\gamma_e = 0,26$  eV. A energia de spin-órbita para o íon livre de  $Pb^+$  é 1,746 eV o que indica a ocorrência de uma redução da ordem de 17% no valor da energia de spin órbita quando o íon é incorporado no  $BaLiF_3$ . O valor previsto para  $\gamma_n$  a partir dos dados obtidos para os centros  $Tl^0(1)$  tal como efetuado na secção II.2 foi de 0,55 eV, o que demonstra uma boa concordância com o ajuste efetuado (desvio inferior a 6 %). O resultado do ajuste para os centros  $Pb^+(1)$  pode ser visto na figura 2-4, representado pelas linhas verticais. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na tabela 4-2 juntamente com os resultados existentes na literatura para outros centros isoeletrônicos. Como pode ser visto nessa tabela o parâmetro de campo cristalino  $\gamma$  para os centros  $Pb^+(1)$  é maior do que o obtido para os centros  $Tl^0(1)$ . Isso é realmente esperado da lei da dependência cúbica do campo cristalino<sup>20</sup> com a distância cátion-vacância aniônica ( $r^{-3}$ ) visto que a distância entre o cátion e a vacância aniônica no  $BaLiF_3$  ( $r=2,83$  Å) é menor do que na rede de KCl ( $r=3,15$  Å). Por outro lado lembrando-se que  $\alpha=\gamma/\Delta$  representa a medida da intensidade do campo devido à vacância aniônica (nominalmente equivalente a uma carga efetiva positiva  $q$  a fim de se incluir os efeitos de relaxação da rede) verifica-se que a intensidade da perturbação para os centros  $Pb^+(1)$  no  $BaLiF_3$  é menor do que à correspondente aos centros  $Pb^+(1)$  em  $KMgF_3$  e centros  $Tl^0(1)$  em KCl ( $\alpha_a=0,5$ ). Pela análise de medidas de ODENDOR (ENDOR detetado óticamente) Fockele e colaboradores<sup>43</sup> sugeriram que no caso de centros  $Pb^+(1)$  em  $KMgF_3$  e  $BaF_2$  ocorre um deslocamento da ordem de 50% da nuvem eletrônica do elétron p do íon  $Pb^+$  em direção à vacância. Para o  $CaF_2$  e o  $SrF_2$  esse deslocamento seria da ordem de 40%, indicando provavelmente uma baixa eficiência de transferência da carga eletrônica do centro F adjacente para o íon de  $Pb^{2+}$  em vista do potencial de Madelung ser maior nos cristais fluorados e disputar de forma competitiva o elétron com o íon  $Pb^{2+}$ . No caso do  $BaLiF_3$  a obtenção de um valor de  $\gamma$  menor comparado ao  $KMgF_3$  e aos fluoretos alcalino-terrosos indica a presença de uma porcentagem de carga eletrônica na vacância menor. Todavia como  $\alpha$  é menor, ocorre uma mistura mais fraca das funções de onda do multipletto p com os estados de paridade par de mais alta energia. Isso poderia de certa forma explicar a baixa intensidade de oscilador observada para as transições de mais baixa energia dos centros  $Pb^+(1)$  nessa matriz.

**Tabela 4-2**

Parâmetros de campo cristalino para os centros  $Pb^{+}(1)$  em cristais fluorados ajustados pelo modelo teórico de Mollenauer e colaboradores<sup>17</sup>.

Cristal	$r_0$ (Å)	$\alpha_a$	$\gamma_a$ (eV)	$\alpha_e$	$\gamma_e$ (eV)
<b>BaLiF<sub>3</sub>:Pb</b>	<b>2,83</b>	<b>0,36</b>	<b>0,52</b>	<b>0,18</b>	<b>0,26</b>
KMgF <sub>3</sub> :Pb*	2,81	0,60	0,72	0,32	0,36
BaF <sub>2</sub> :Pb**	2,69	0,51	0,59	0,10	0,12
SrF <sub>2</sub> :Pb**	2,51	0,55	0,64	0,24	0,28
CaF <sub>2</sub> :Pb**	2,36	0,60	0,70	0,32	0,37
KCl:TI***	3,15	0,50	0,40	0,25	0,20

\* dados compilados da referência 43.

\*\* dados compilados da referência 4.

\*\*\* dados compilados das referências 17 ou 18.

## **V. PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO DA FORMAÇÃO DE DEFEITOS EM CRISTAIS DE $\text{BaLiF}_3$ e $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}$**

### **V.1 Formação de Defeitos no $\text{BaLiF}_3$ puro - Resultados**

A produção de maiores concentrações de defeitos  $\text{Pb}^{+}(1)$  em cristais de  $\text{BaLiF}_3$  requer o conhecimento da dinâmica de formação dos centros F e seus agregados no cristal puro. Os resultados existentes na literatura são escassos de forma que houve a necessidade de se efetuar, paralelamente ao estudo das amostras contendo chumbo, um estudo superficial, porém abrangente, da formação de defeitos no cristal puro. Esses estudos concentraram-se, no entanto, na análise dos cristais puros irradiados nas mesmas condições da amostra impurificada, a fim de se efetuar a comparação dos dois cristais.

Os parâmetros mais importantes a serem considerados no processo de formação de centros de cor num cristal são: a temperatura de irradiação das amostras, a dose, o tipo de irradiação recebida e a espécie e a quantidade de impurezas existentes no cristal. Em princípio, numa discussão geral de formação de centros de cor no cristal, é difícil tentar analisar a contribuição de cada parâmetro separadamente sem se acabar fazendo alusão, num certo instante, aos demais. No entanto, na tentativa de evitar que a apresentação dos dados se torne muito dispersiva, essa separação será feita procurando salientar, em cada caso, seus aspectos mais relevantes. Numa segunda etapa também é importante efetuar-se o estudo da cinética de agregação dos defeitos primários da irradiação, por análise de sua ativação térmica pós-irradiação. No presente trabalho incluímos ainda um estudo da dependência desses processos com a direção de crescimento do cristal. Por uma questão de simplificação, esses últimos resultados serão apresentados conjuntamente com os resultados referentes à variação de cada parâmetro acima citado.

### V.1.1. Dependência com a temperatura de irradiação

Na figura 5-1 são apresentadas as curvas do coeficiente de absorção K (absorção óptica normalizada pelo efeito da espessura) em função do comprimento de onda  $\lambda$  para cristais irradiados com elétrons de 1,5 MeV e 0,3 mA, a uma dose de 250 KGy. Cada gráfico contém três curvas referentes a três temperaturas de irradiação distintas: 77, 173 e 300 K. A direção de crescimento das amostras estudadas encontra-se indicada entre colchetes. Para irradiações a baixas temperaturas, observa-se a formação de defeitos com bandas de absorção localizadas principalmente entre 200 e 500 nm, correspondentes aos defeitos primários da irradiação. Observam-se bandas de absorção intensas em 260 e 420 nm e um “ombro” em torno de 305 nm. O aumento da temperatura de irradiação acarreta um aumento considerável da concentração de defeitos primários e conseqüentemente favorece a rápida formação de centros agregados absorvendo na região compreendida entre 500 e 1000 nm.

Praticamente não ocorrem diferenças, para essa dose aplicada, entre os espectros na região do ultravioleta (UV) correspondentes a cristais crescidos nas direções [100] e [111], tanto no que se refere ao formato quanto à intensidade das bandas dos defeitos formados. No tocante à formação de agregados maiores, no entanto, observa-se um comportamento totalmente distinto. Esse efeito pode ser melhor visualizado na figura 5-2 onde são apresentados o mesmo tipo de dados constantes da figura 5-1 tendo-se aplicado, neste caso, doses bem maiores da ordem de 1 MGy. Para cristais crescidos ao longo da direção [100] o espectro observado na região do visível (VIS) e infravermelho próximo (NIR) apresenta-se mais complexo desde irradiações a temperaturas mais baixas. O tipo de defeito agregado favorecido para irradiações a 300 K apresenta absorção em 630 nm para cristais crescidos na direção [100] e absorções em torno de 570 e 730 nm para cristais crescidos ao longo da direção [111]. Outra característica a ser ressaltada foi a presença conjunta das absorções situadas em 260 e 420 nm mesmo para baixas doses e baixas temperaturas de irradiação.

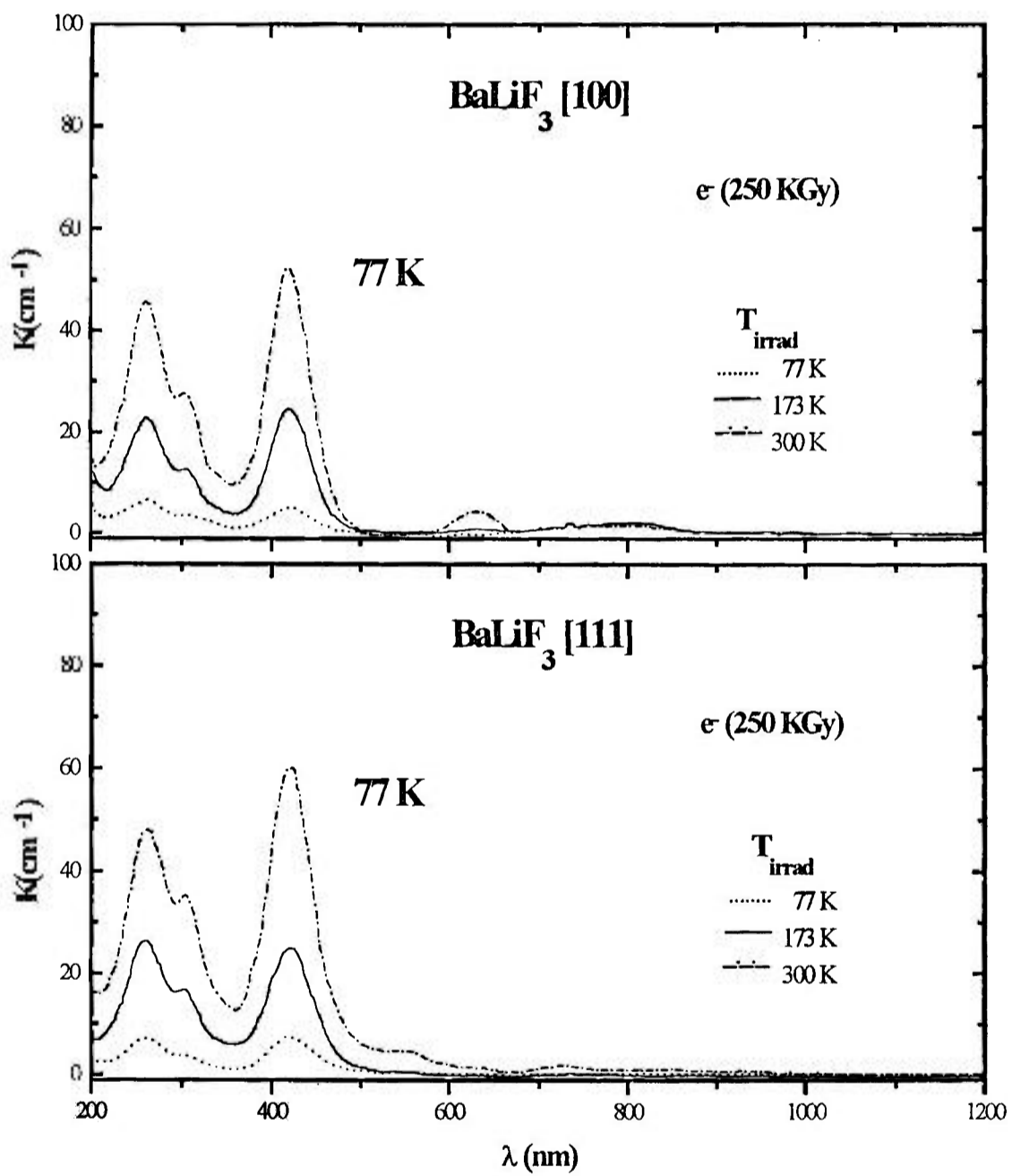


Figura 5-1: Espectros do coeficiente de absorção medidos a 77 K para cristais de BaLiF<sub>3</sub> puro irradiados a diferentes temperaturas (77, 173 e 300 K) com elétrons de 1,5 MeV e 0,3 mA, a uma dose fixa de 250 KGy. As curvas da parte superior e inferior da figura referem-se a cristais crescidos ao longo da direção [100] e [111] respectivamente.

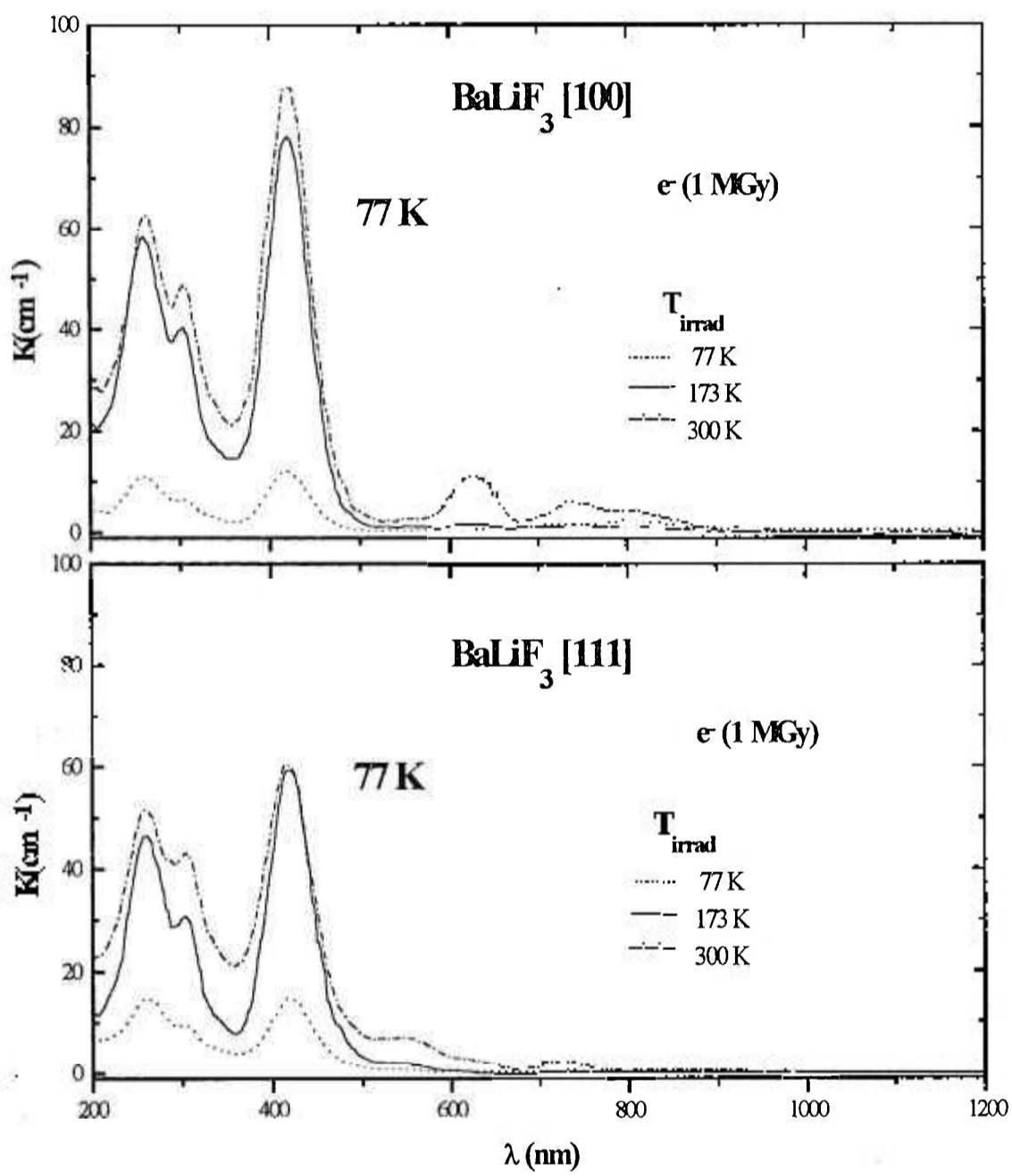


Figura 5-2: Espectros do coeficiente de absorção medidos a 77 K para cristais de  $\text{BaLiF}_3$  puro irradiados a diferentes temperaturas (77, 173 e 300 K) com elétrons de 1,5 MeV e 0,3 mA, a uma dose fixa de 1 MGy. As curvas da parte superior e inferior da figura referem-se a cristais crescidos ao longo da direção [100] e [111] respectivamente.

### V.1.2. Dependência com a dose de irradiação

Para uma temperatura de irradiação fixa a variação da dose de irradiação não introduz mudanças qualitativas consideráveis conforme pode ser visto nas figuras 5-1 e 5-2. O aumento da dose acarreta sobretudo um aumento da concentração de defeitos primários decorrentes da irradiação. Esse efeito pode ser acompanhado por intermédio das figuras 5-3 e 5-4 onde são apresentadas as curvas de dose para as principais bandas de absorção observadas. Na figura 5-3 cada gráfico corresponde ao comportamento observado para uma banda em particular. São mostradas as curvas de dose para as absorções situadas em 260, 305 e 420 nm. Os gráficos situados à esquerda da figura correspondem aos dados obtidos para cristais crescidos ao longo da direção [100]. À direita encontram-se os dados referentes a cristais crescidos ao longo da direção [111]. Para cada banda são apresentadas ainda as curvas de dose correspondentes a cada temperatura de irradiação estudada. Em todos os casos se pode verificar a formação de uma concentração razoável de defeitos mesmo a partir de doses de 250 KGy. Para cristais crescidos ao longo da direção [111], para cada temperatura de irradiação, observa-se uma rápida saturação desses defeitos sobretudo para irradiações à temperatura ambiente. Para cristais crescidos ao longo da direção [100] e irradiados a temperaturas superiores a 173 K existe ainda a possibilidade de se aumentar a concentração de defeitos formados para doses superiores a 500 KGy.

Na figura 5-4 são apresentadas as curvas de dose para as absorções mais proeminentes observadas na região do visível e correspondentes a agregados maiores de defeitos. Os gráficos situados na parte superior e central da figura mostram os dados obtidos para as absorções situadas em 630 e 730 nm para cristais crescidos ao longo da direção [100]. Na parte inferior da figura observa-se o comportamento da banda situada em 730 nm para cristais crescidos ao longo da direção [111]. Os gráficos situados à esquerda da figura apresentam os valores para os coeficientes de absorção em função da dose recebida para duas temperaturas de irradiação distintas: 173 e 300 K. À direita da figura é mostrado o comportamento de cada banda em função da temperatura de irradiação para uma dose fixa de 250 KGy. Comparativamente à região do UV, a produção de defeitos nessa região durante o processo de irradiação é muito pequena. Ambos os defeitos absorvedores em 630 e 730 nm são fortemente favorecidos pelo

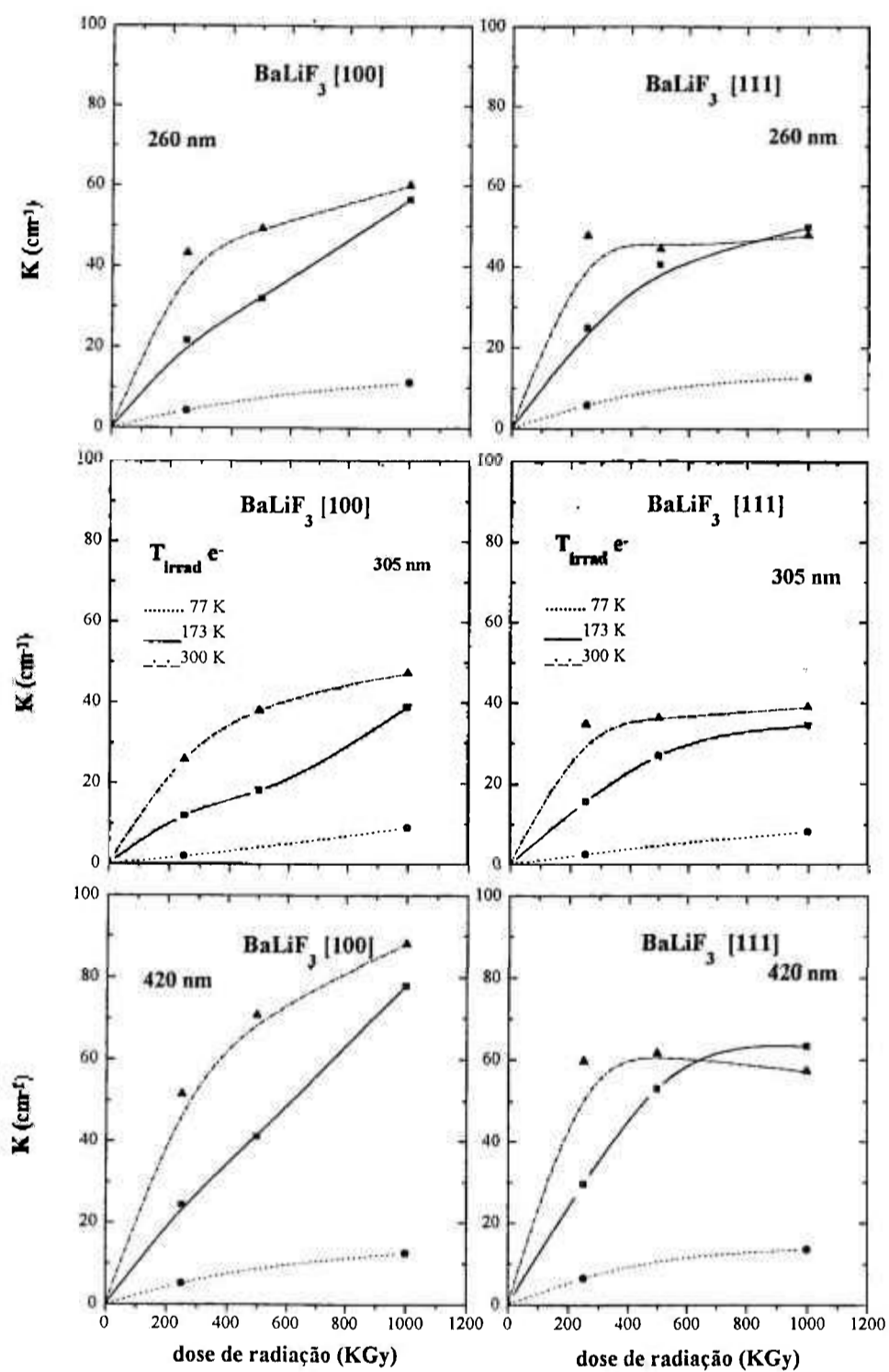


Figura 5-3: Variação do coeficiente de absorção em função da dose e da temperatura de irradiação eletrônica aplicadas para três posições distintas: 260 (parte superior do gráfico), 305 (central) e 420 nm (parte inferior). Os gráficos do lado esquerdo da figura correspondem a cristais [100]; do lado direito a cristais [111]. As leituras de absorção ótica foram efetuadas a 77 K.

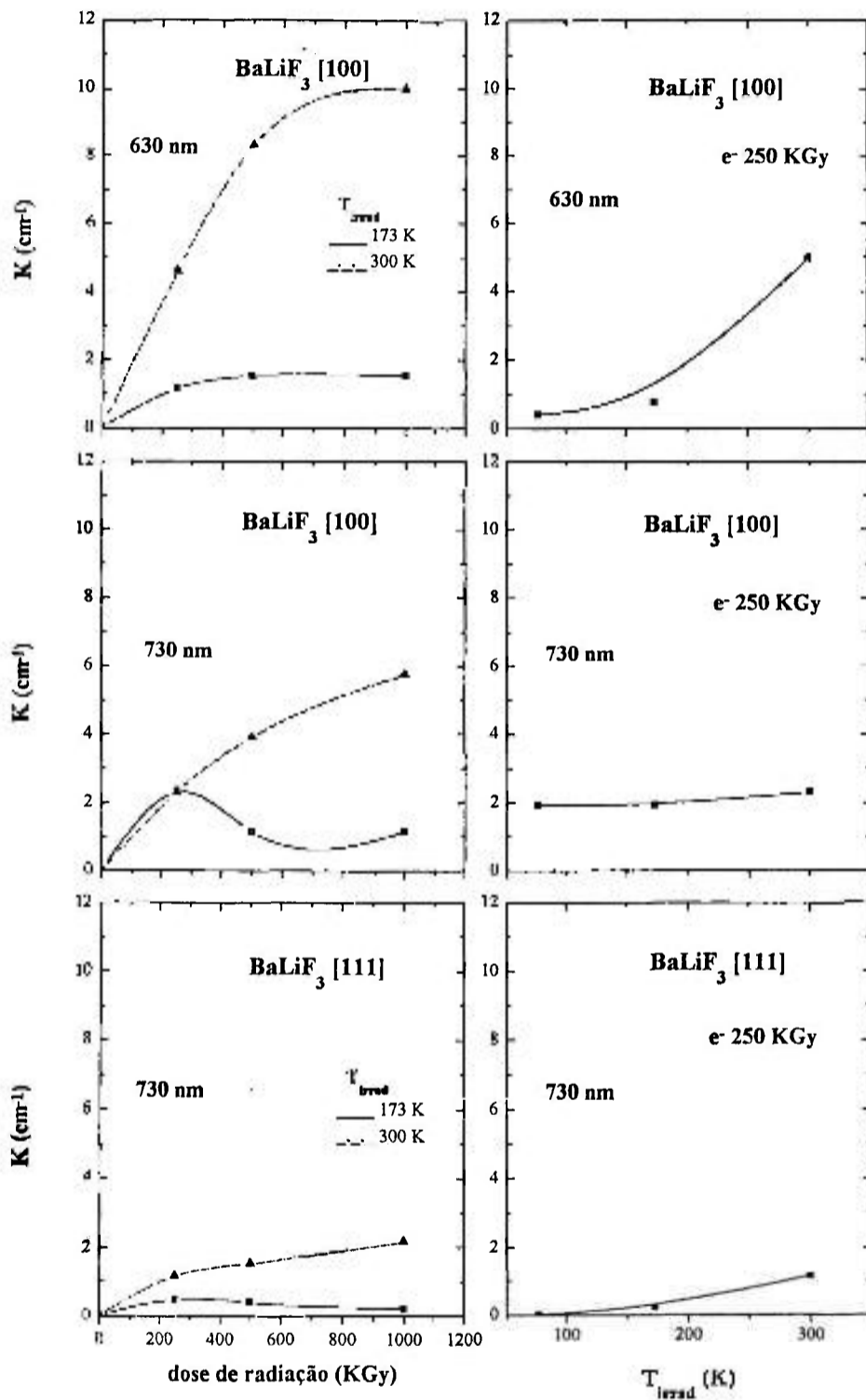


Figura 5-4: Variação do coeficiente de absorção para as bandas da região do visível em função da dose e da temperatura de irradiação aplicadas. As partes superior e central da figura mostram os dados relativos à absorção em 630 e 730 nm respectivamente para cristais [100]. Os gráficos da parte inferior da figura mostram o comportamento da absorção em 730 nm para cristais [111]. Leituras efetuadas a 77 K.

aumento da dose de irradiação recebida quando irradiados à temperatura ambiente. Esse efeito é mais acentuado para os cristais crescidos ao longo da direção [100] e para o defeito absorvedor em 630 nm. Para a banda de 730 nm por outro lado, e para irradiações a 173 K, observa-se uma ligeira destruição dos defeitos formados com o aumento da dose aplicada. Isso poderia de certa forma estar sugerindo que este centro deve corresponder a um tipo de agregado de centros F contendo excesso de elétrons cujo elétron extra estaria sendo arrancado devido à exposição prolongada à irradiação.

### V.1.3. Dependência com o tipo de radiação aplicada

No presente trabalho efetuou-se um estudo do processo de formação de defeitos no  $\text{BaLiF}_3$  puro e no  $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}$  utilizando-se dois tipos de radiação: radiação com elétrons de alta energia (1,5 MeV e 0,3 mA) e radiação gama. Os dados referentes à irradiação das amostras com elétrons já foram apresentados nos itens anteriores de forma que aqui só serão considerados os dados análogos obtidos por irradiação gama.

A figura 5-5 apresenta os espectros do coeficiente de absorção ótica para diferentes temperaturas de irradiação a uma dose fixa de radiação gama correspondente a 250 KGy. As curvas obtidas assemelham-se àquelas exibidas na figura 5-1. As concentrações de defeitos na região do UV, no entanto, mostraram-se superiores para a irradiação gama, sobretudo para cristais crescidos na direção [111]. Para os cristais crescidos na direção [100] e irradiados a 77 K as bandas de absorção situadas na região do visível e infravermelho próximo também se mostraram mais intensas, sobretudo a banda localizada em 800 nm. Para cristais [100] irradiados a 300 K, além da banda intensa situada em 630 nm, torna-se evidente a presença de uma absorção estruturada em torno de 740 nm com perfil de curva distinto daquele observado para cristais crescidos ao longo da direção [111].

Nas figuras 5-6 e 5-7 encontram-se as curvas de dose para as principais regiões de máximo de absorção observadas na figura 5-5. Novamente a direção do cristal estudado encontra-se indicada entre colchetes. Comparando-se a figura 5-6 com a figura 5-3, verifica-se a ocorrência de uma tendência de saturação para doses menores do que as observadas para as bandas de absorção do UV, resultantes da irradiação com elétrons a temperaturas inferiores a 173 K. Para irradiações a 300 K verifica-se claramente o

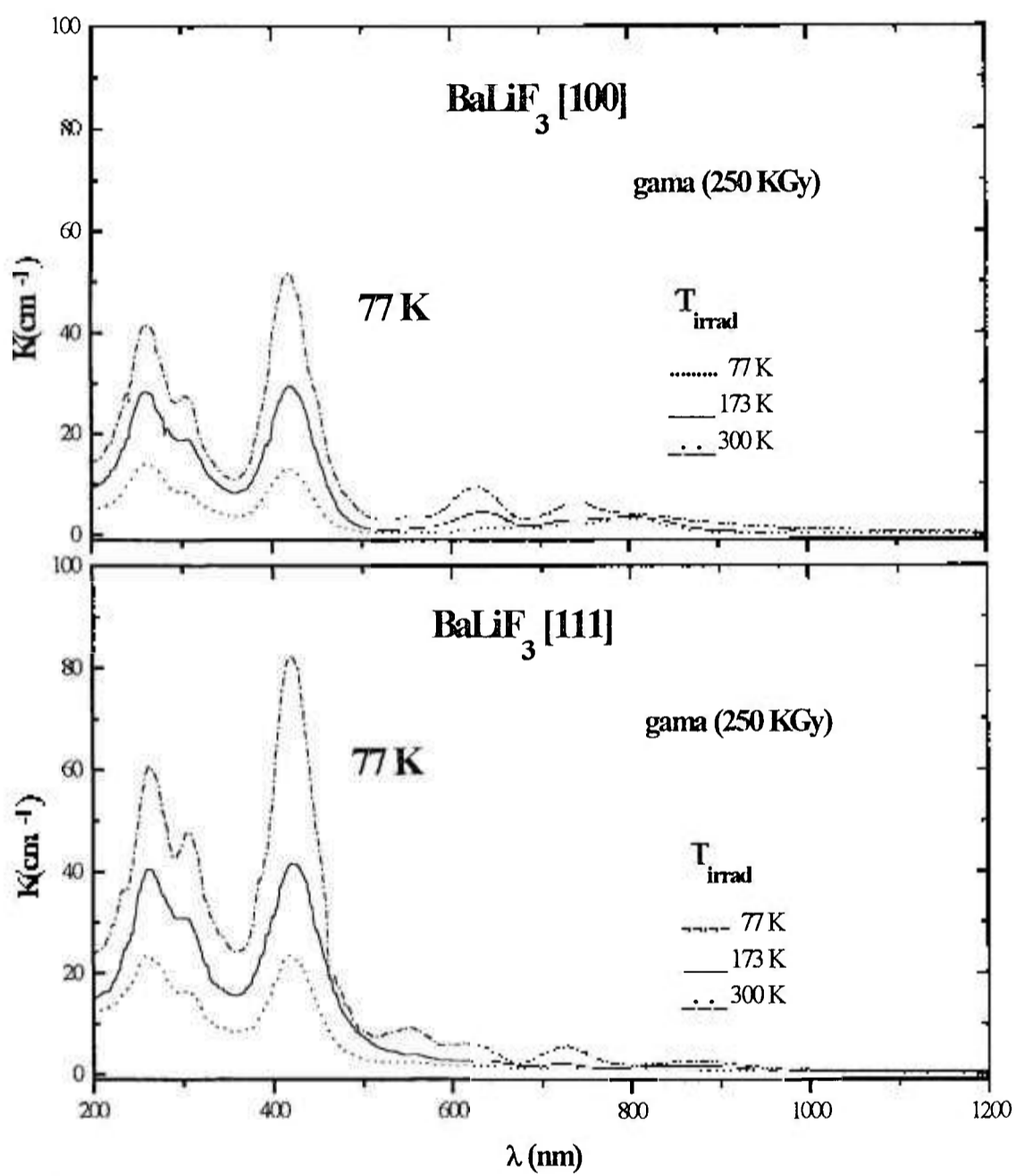


Figura 5-5: Espectros do coeficiente de absorção medidos a 77 K para cristais de BaLiF<sub>3</sub> puro irradiados a diferentes temperaturas (77, 173 e 300 K) com raios gama, a uma dose fixa de 250 KGy. As curvas da parte superior e inferior da figura referem-se a cristais crescidos ao longo da direção [100] e [111] respectivamente.

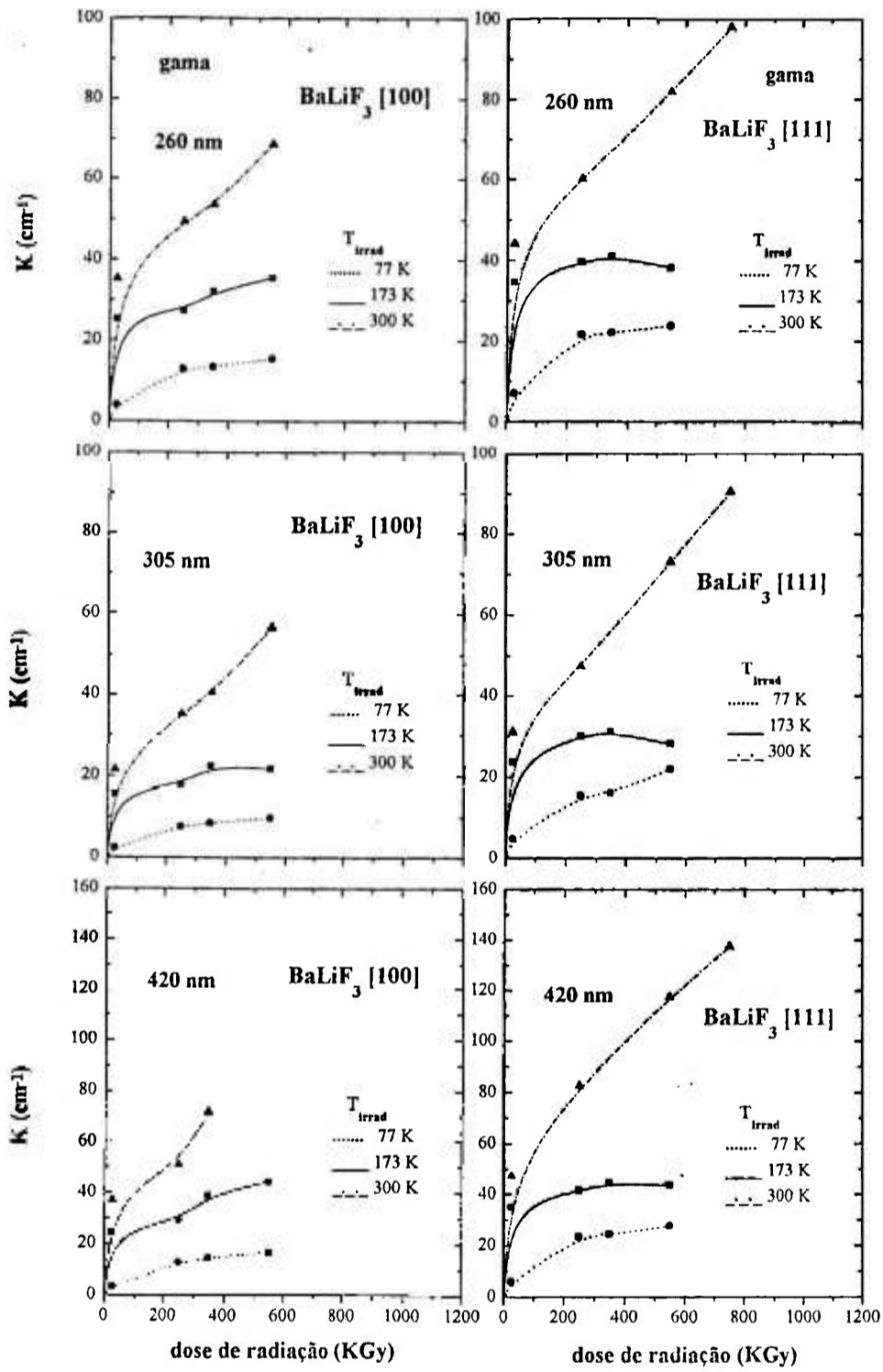


Figura 5-6: Variação do coeficiente de absorção em função da dose e da temperatura de irradiação com raios gama aplicadas, para três posições distintas: 260 (parte superior do gráfico), 305 (central) e 420 nm (parte inferior). Os gráficos do lado esquerdo da figura correspondem a cristais [100]; do lado direito a cristais [111]. Leituras de absorção ótica efetuadas a 77 K.

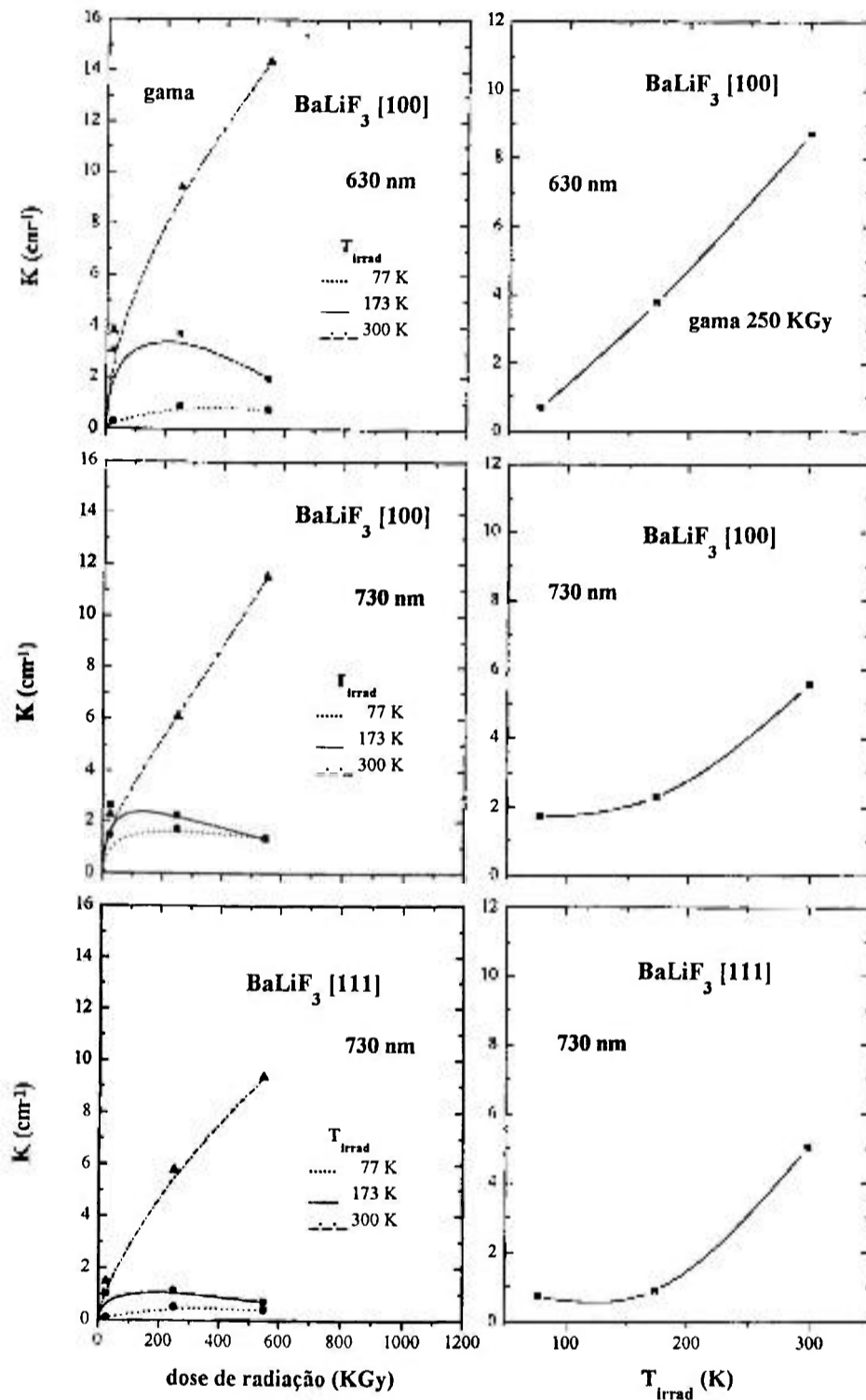


Figura 5-7: Variação do coeficiente de absorção para as bandas da região do visível em função da dose e da temperatura de irradiação aplicadas. As partes superior e central da figura mostram os dados relativos à absorção em 630 e 730 nm respectivamente para cristais [100]. Os gráficos da parte inferior da figura mostram o comportamento da absorção em 730 nm para cristais [111]. Leituras efetuadas a 77 K.

aumento da concentração de defeitos absorvedores em 260 e 305 nm. Efeito semelhante ocorre para as bandas absorvedoras em 630 e 730 nm conforme pode ser visto por comparação das figuras 5-7 e 5-4. É importante lembrar, nesse momento, que os defeitos produzidos pela irradiação por elétrons são resultantes de uma rápida deposição de energia nas amostras (o tempo de irradiação envolvido variou entre 4 e 16 minutos aproximadamente). No caso da irradiação gama a taxa de exposição à radiação foi bem mais lenta envolvendo em torno de 8 horas para irradiações a 300 K e 16 horas para irradiações a 77 e 173 K, para cada exposição de 25 KGy. Para a irradiação gama, portanto, a concentração de defeitos resultante deve corresponder não apenas ao dano de radiação causado na rede como também ao resultado da ativação térmica dos defeitos primários e à interação da radiação com os defeitos já formados.

#### **V.1.4. Processo de Ativação Térmica de Defeitos no BaLiF<sub>3</sub> puro**

O estudo do comportamento pós-irradiação dos defeitos formados é importante tanto do ponto de vista da verificação da estabilidade dos defeitos primários quanto da formação de agregados maiores. A figura 5-8 apresenta as curvas do coeficiente de absorção K para cristais crescidos ao longo da direção [100], submetidos a uma dose de 1 MGy. Na parte superior da figura encontram-se os dados correspondentes à ativação térmica, à temperatura ambiente, e armazenando no escuro, de amostras irradiadas a 173 K para as quais foram efetuadas leituras decorridos 0, 48 horas e 30 dias após o término da irradiação com elétrons. Os espectros foram registrados à temperatura ambiente. Dados análogos são apresentados na parte inferior da figura para amostras irradiadas à temperatura ambiente. Para irradiações a 173 K, apesar das altas doses de radiação aplicadas, observa-se um decaimento acentuado das bandas da região do UV, já nas primeiras 48 horas, sem formação concomitante de grandes concentrações de agregados. Para irradiações a 300 K, por outro lado, o decaimento das bandas na região do UV é acompanhado de uma significativa formação de defeitos absorvedores em 740 nm e sobretudo em 630 nm.

Para cristais crescidos na direção [111] observa-se um comportamento completamente distinto do obtido para cristais crescidos ao longo da direção [100]. Os

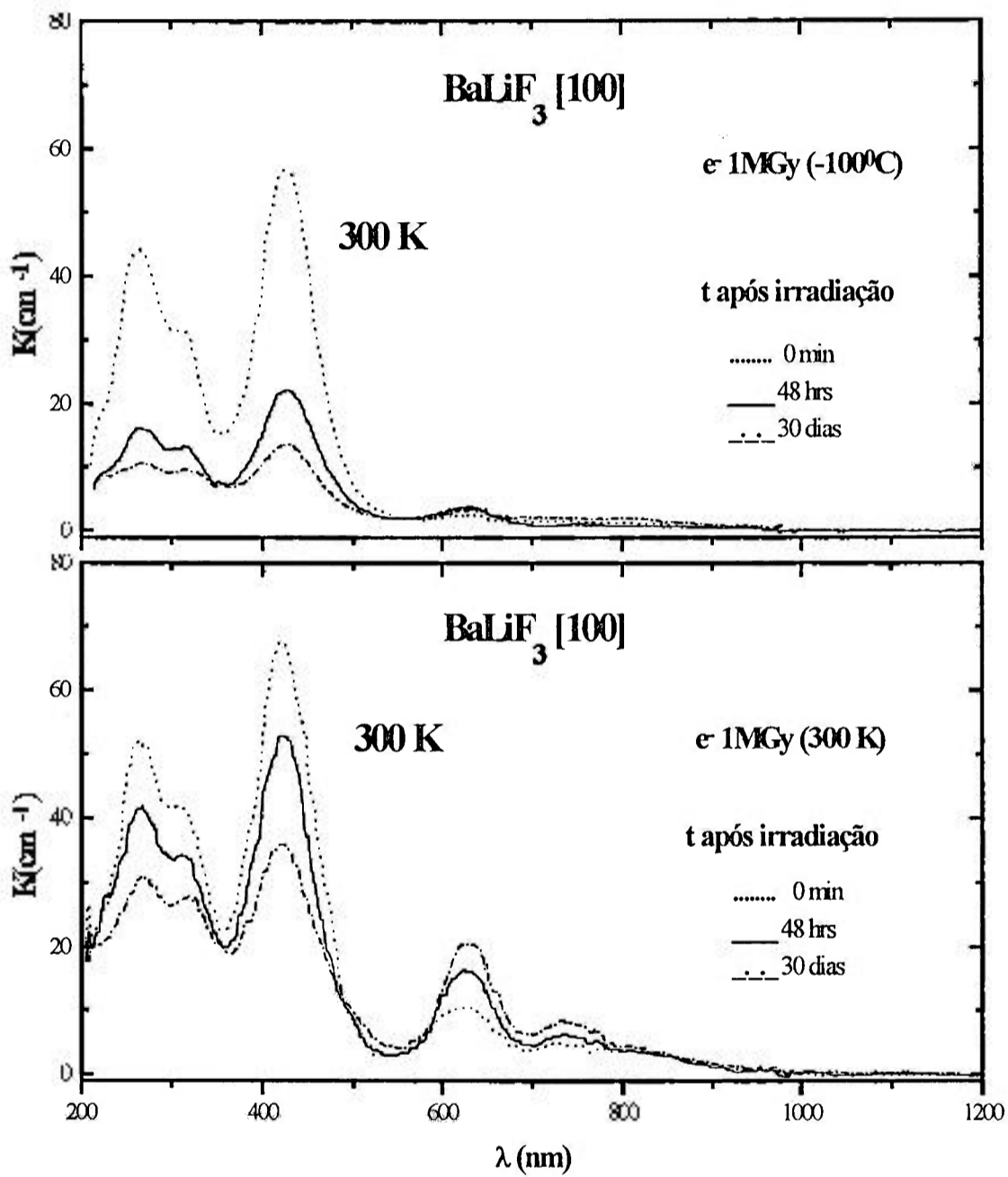


Figura 5-8: Espectros de ativação térmica pós-irradiação à temperatura ambiente, no escuro, de cristais de  $\text{BaLiF}_3$  puro tipo [100] irradiados com elétrons a uma dose de 1 MGy. Na parte superior da figura encontram-se os resultados obtidos para amostras irradiadas à 173 K; na parte inferior para amostras irradiadas a 300 K. Leituras efetuadas à temperatura ambiente.

defeitos primários da irradiação são relativamente mais estáveis em cristais tipo [111] conforme pode ser visto na figura 5-9. Decorridos 30 dias de ativação térmica à temperatura ambiente, ainda se observam concentrações consideráveis de defeitos absorvedores na região do UV tanto para irradiações efetuadas à temperatura ambiente como para irradiações a  $-100^{\circ}\text{C}$ . Para irradiações a 300 K observa-se claramente que, pelo menos numa primeira etapa, decorridos até 30 dias de ativação, o centro de agregado favorecido corresponde ao defeito absorvedor em 725 nm formado em concentrações bem inferiores às observadas para a banda de 630 nm nos cristais [100].

As curvas de formação ou destruição das bandas de absorção mais proeminentes podem ser vistas na figura 5-10 onde são apresentados os gráficos do coeficiente de absorção em função do tempo de armazenamento da amostra no escuro, à temperatura ambiente, para os cristais crescidos na direções [100] e [111] e irradiados à 300 K. São mostrados os dados correspondentes às absorções em 260, 305, 420, 630 e 725 nm monitoradas por um período de 6 meses de armazenamento. É interessante ressaltar que, para cristais tipo [100], a banda em 630 nm continua crescendo após 6 meses de ativação térmica quando se obtém um coeficiente de absorção em torno de  $28\text{ cm}^{-1}$  e esta se torna a banda de absorção mais intensa do espectro após 150 dias de armazenamento aproximadamente. Para os cristais tipo [111] existe um crescimento predominante da banda absorvedora em 725 nm nos primeiros 30 dias de ativação térmica quando ela atinge uma intensidade de  $5,5\text{ cm}^{-1}$ . A partir daí sua intensidade começa a declinar enquanto que a absorção em 630 nm continua crescendo moderadamente e supera, em intensidade, a banda situada em 725 nm após 80 dias de ativação aproximadamente. Após 6 meses de ativação a banda em 630 nm já se encontra próxima da saturação e apresenta uma intensidade de  $4,7\text{ cm}^{-1}$ . As bandas de absorção na região do UV após esse período apresentam intensidade da ordem de  $22\text{ cm}^{-1}$ .

Submetendo-se os cristais de  $\text{BaLiF}_3$  irradiados à temperatura ambiente a tratamento térmico a  $60^{\circ}\text{C}$ , os resultados obtidos acima para ativação térmica à temperatura ambiente podem ser acelerados. Qualitativamente obtém-se espectros semelhantes aos mostrados nas figuras 5-8 e 5-9. Os tempos de formação e destruição envolvidos são, no entanto, encurtados consideravelmente. Para cristais crescidos na direção [111] e submetidos a uma dose de 500 KGy a banda de absorção em 725 nm atinge seu máximo de crescimento após 2 horas de aquecimento a  $60^{\circ}\text{C}$  com

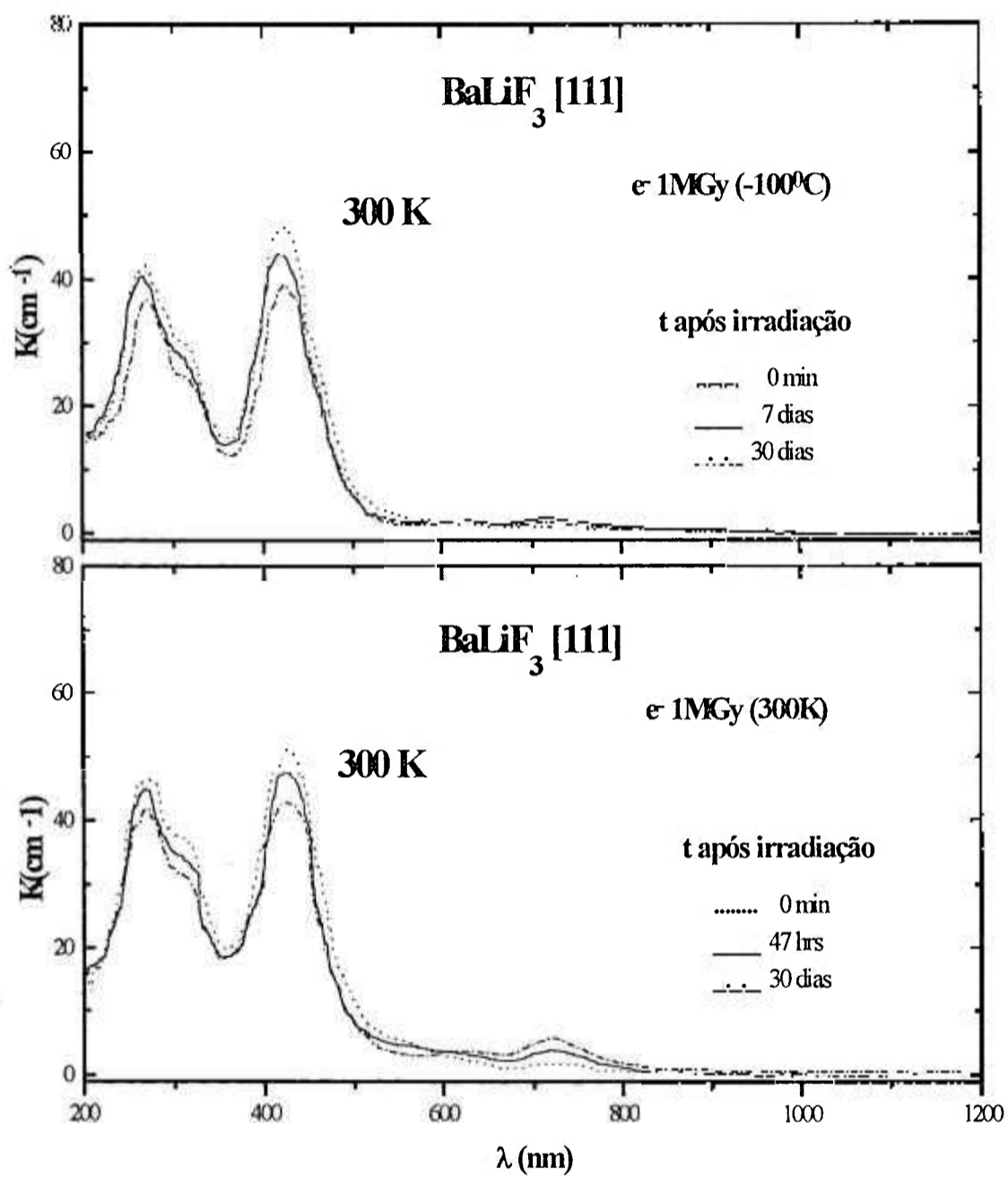


Figura 5-9: Espectros de ativação térmica pós-irradiação à temperatura ambiente, no escuro, de cristais de  $\text{BaLiF}_3$  puro tipo [111] irradiados com elétrons a uma dose de 1 MGy. Na parte superior da figura encontram-se os resultados obtidos para amostras irradiadas à 173 K; na parte inferior para amostras irradiadas a 300 K. Leituras efetuadas à temperatura ambiente.

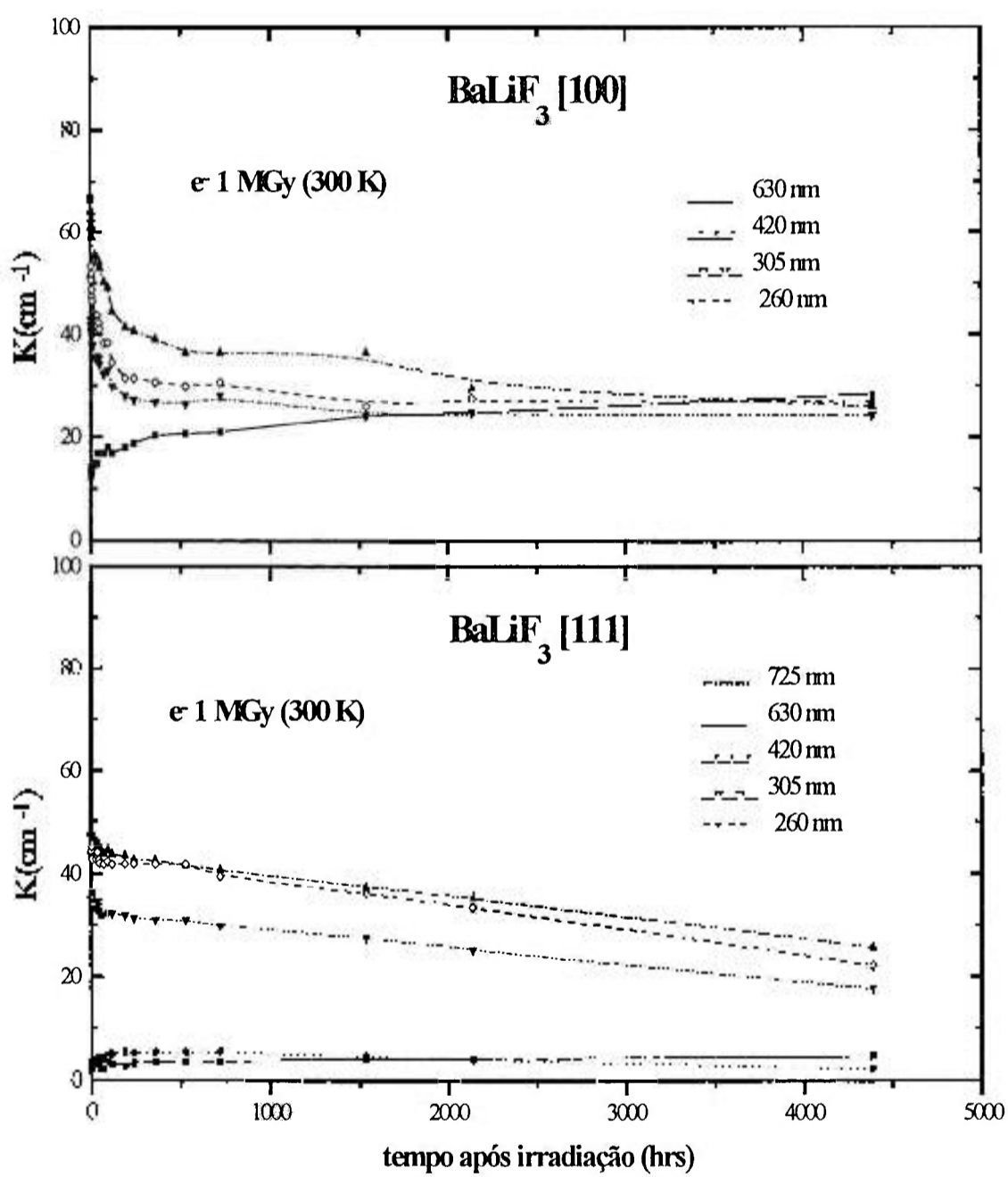


Figura 5-10: Curvas de ativação térmica pós irradiação à temperatura ambiente, no escuro, de cristais de BaLiF<sub>3</sub> puro tipo [100] (parte superior da figura) e tipo [111] (parte inferior) submetidos a 1 MGy (300 K) de radiação eletrônica. Foram monitorados os principais máximos de absorção observados nas figuras 5-8 e 5-9. Leituras efetuadas à temperatura ambiente.

intensidade comparável à obtida no experimento acima. Após 10 horas de tratamento não se observa praticamente variação da intensidade da banda mencionada anteriormente havendo, no entanto, crescimento da banda de absorção situada em 630 nm tal como observado no experimento anterior. Os resultados referentes ao tratamento térmico de cristais crescidos ao longo da direção [100] podem ser vistos na figura 5-11. O máximo de absorção da banda em 630 nm, em torno de  $25 \text{ cm}^{-1}$ , é atingido após 30 horas de tratamento térmico. Com apenas 20 horas de tratamento a banda em 630 nm

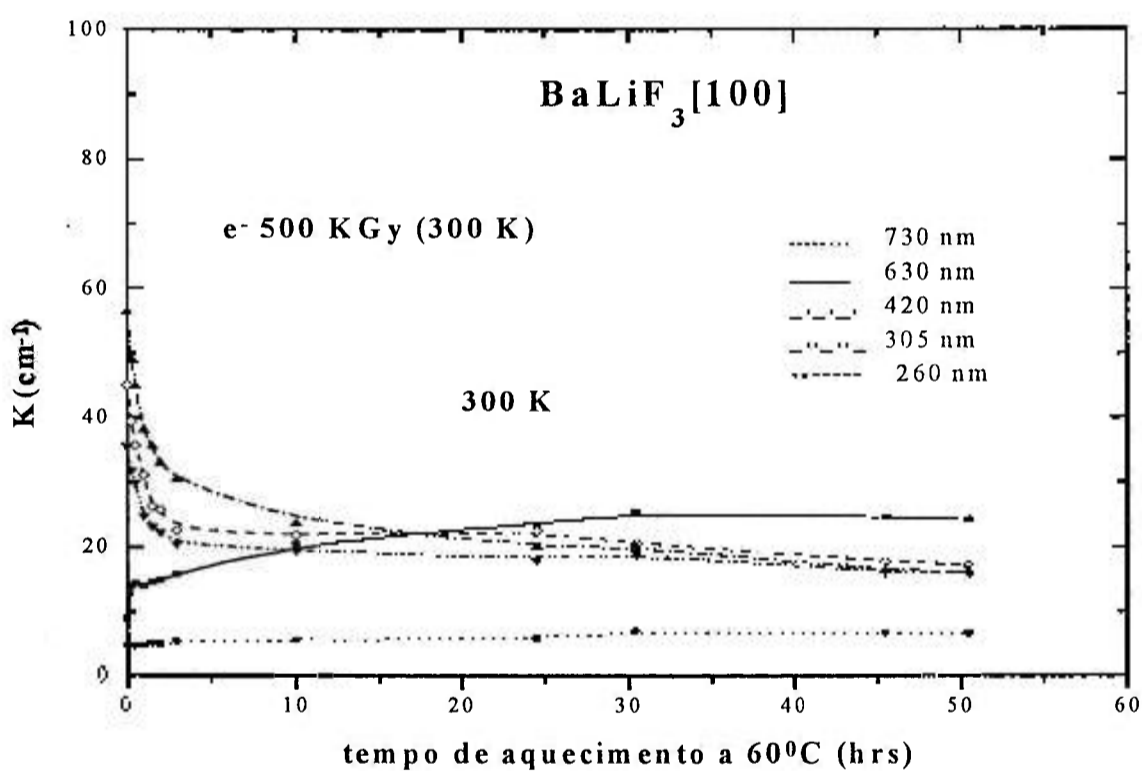


Figura 5-11: Curvas de ativação térmica pós irradiação à  $60^{\circ}\text{C}$ , de cristais de  $\text{BaLiF}_3$  puro tipo [100] submetidos a 500 KGy (300 K) de radiação eletrônica. Foram monitorados os principais máximos de absorção observados nas figuras 5-8. Leituras efetuadas à temperatura ambiente.

passa a ser a mais intensa do espectro. Após 50 horas de tratamento ela ainda permanece estável. A banda situada em torno de 740 nm atinge a saturação ( $K=6,7\text{cm}^{-1}$ ) já nas primeiras 10 horas de aquecimento e permanece estável após 50 horas de tratamento térmico.

## V.2 Luminescência de Defeitos no $\text{BaLiF}_3$ puro - Resultados

Outro ponto importante na caracterização espectroscópica de centros de cor no  $\text{BaLiF}_3$  puro foi a determinação da emissão correspondente aos principais defeitos induzidos pela radiação em cristais submetidos às mesmas condições em que foram irradiados os cristais contendo chumbo. Esse levantamento foi realizado com o objetivo de auxiliar na identificação das emissões correspondentes aos defeitos envolvendo íons de chumbo. Nessa etapa do trabalho foram investigados cristais crescidos na direção [100] e [111], irradiados à temperatura ambiente e a 77 K, cujos espectros de absorção óptica se assemelham àqueles mostrados na figura 5-2. Os cristais irradiados a 300 K permitiram uma análise mais detalhada das emissões correspondentes aos defeitos absorvedores na mesma região dos centros  $\text{Pb}^+(1)$ .

Embora as absorções na região do ultravioleta de cristais tipo [111] irradiados a 77 K sejam bastante intensas, a excitação dessas bandas com lâmpada UV gerou emissões muito fracas. A excitação do cristal com luz de comprimento de onda de 250 nm, a 12 K, induziu uma emissão com máximo em 321 nm e uma longa cauda que se estendeu por toda região monitorada até a região de 660 nm conforme pode ser visto na figura 5-12a. A excitação em 420 nm gerou bandas de emissão em torno de 462, 482, 572 e 691 nm (fig 5-12b). A detecção de várias bandas de emissão para um único comprimento de onda de excitação sugere que nesta região deve ocorrer superposição de várias bandas de absorção correspondentes a diferentes tipos de defeitos gerados. Por outro lado, excitação da amostra na região de 340 nm induziu uma emissão mais intensa (aproximadamente cinco vezes maior) centrada em 433 nm com largura a meia altura  $\Delta\nu$  igual a  $2400\text{ cm}^{-1}$  (12 K) (fig 5-12c).

Uma vez determinadas as emissões acima tornou-se necessário obter os espectros de excitação característicos de cada emissão a fim de se determinar as bandas de absorção principais correspondentes a cada banda de emissão. Na figura 5-12c,d,e,f

podem ser vistos reunidos os espectros corrigidos correspondentes às emissões mais intensas observadas durante todo o experimento (linha pontilhada) com seus respectivos espectros de excitação (linha sólida). Os resultados referentes às emissões mais fracas observadas em 462 e 482 nm serão apenas comentados. Para a emissão observada em 462 nm obteve-se uma banda de excitação mais intensa em 350 nm e bandas mais fracas em 402 e 426 nm. Para a banda de emissão situada em 482 nm correspondem duas bandas de excitação centradas em 360 e 425 nm.

O espectro de excitação correspondente à emissão de 572 nm indicou vários picos estreitos situados em 520, 490, 420 nm e picos bem mais fracos em 360 e 290 nm. (fig 5-12d). À banda de emissão em 689 nm correspondem bandas de excitação situadas em 632, 572 e 384 nm e ombros localizados em 530 e 336 nm cujo espectro se assemelha ao apresentado na figura 5-12e para cristais [100]. Finalmente para a banda de emissão registrada em 433 nm ( $\Delta\nu=2400\text{cm}^{-1}$ ) observou-se uma banda de excitação em 350 nm ( $\Delta\nu=2010\text{cm}^{-1}$ ) conforme mostrado na figura 5-12c.

Para cristais [111] irradiados à temperatura ambiente foi possível detetar, além da banda intensa situada em 344 nm (leitura a 300 K) uma pequena banda de excitação em 244 nm. Ainda para os cristais [111] irradiados a 300 K excitação na banda situada em 720 nm induz uma emissão em torno de 1033 nm (leitura a 300 K). Para cristais crescidos na direção [100], irradiados à temperatura ambiente e armazenados no escuro a 300 K por 72 horas, a excitação na banda situada em 632 nm ( $\Delta\nu = 1400 \text{ cm}^{-1}$ ) induziu uma emissão intensa situada em 702 nm ( $\Delta\nu = 963 \text{ cm}^{-1}$ ) (leitura a 12 K) conforme pode ser observado na figura 5-12e. O espectro de excitação característico reproduziu as bandas observadas para as amostras [111] apresentando-se logicamente mais intensas. Além disso, excitação na região de 720 nm levou à observação de uma banda de emissão em 1062 nm (leitura a 12 K). Para excitações em 825 nm registrou-se uma emissão na mesma região centrada em 1068 nm ( $\Delta\nu = 814 \text{ cm}^{-1}$ ). O espectro de excitação correspondente mostrou-se bastante complexo mostrando uma envoltória entre 650 e 900 nm aproximadamente com picos situados em 829, 797, 767 e 730 nm, além da excitação em 630 nm (fig. 5-12f). O fato da banda em 829 nm mostrar-se bastante intensa deve ser visto com reservas uma vez que, nessa região, a lâmpada de excitação apresenta um pico bastante intenso cujo efeito pode não ter sido devidamente corrigido em vista de pequeno desalinhamento do sistema.

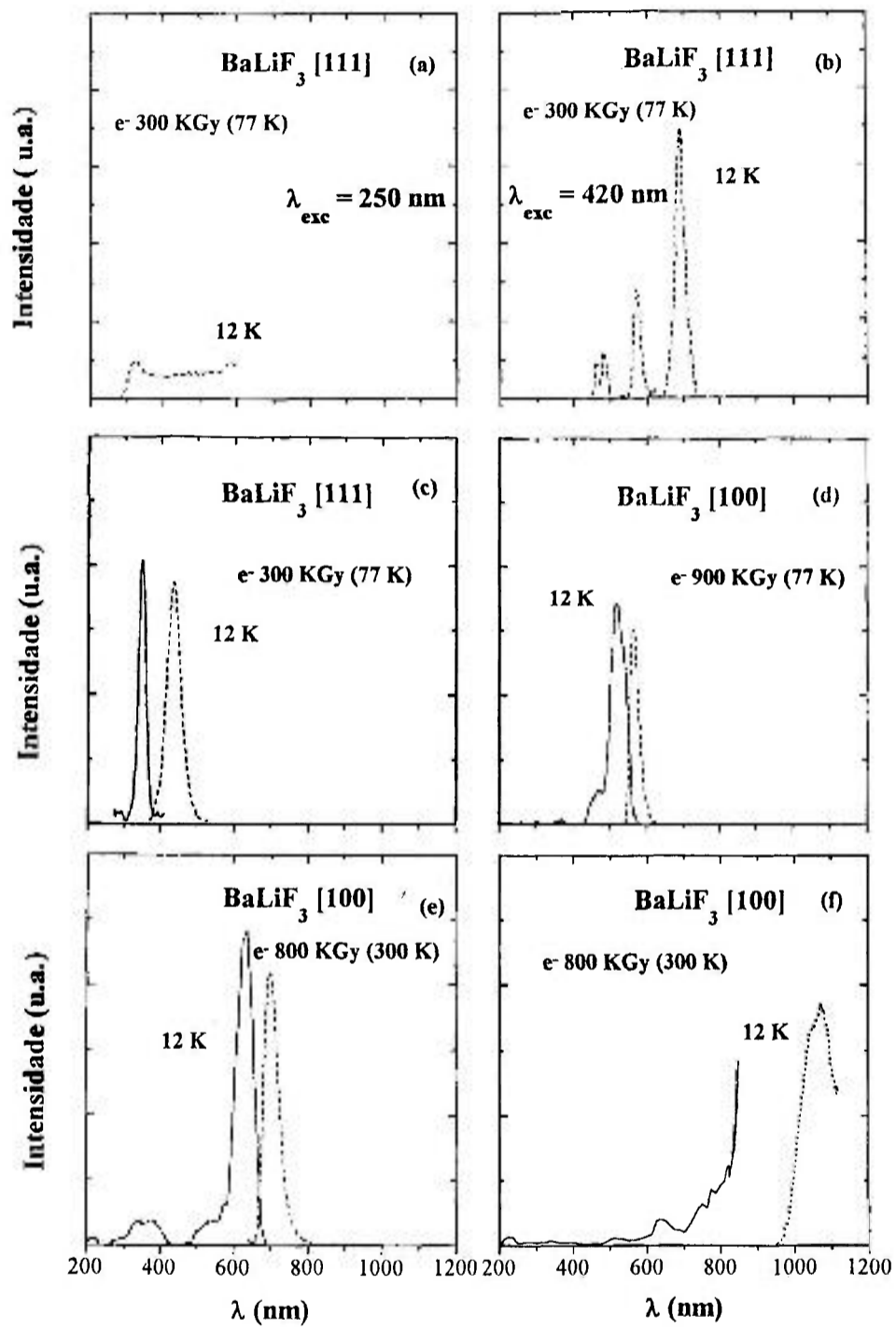


Figura 5-12: Espectros das principais emissões (linha tracejada) observadas no BaLiF<sub>3</sub> puro irradiado com seus respectivos espectros de excitação (linha sólida). Leituras efetuadas a 12 K.

Finalmente a banda de emissão situada em 565 nm ( $\Delta\nu=880\text{cm}^{-1}$ ) pôde ser melhor verificada em cristais [100], irradiados a 77 K e armazenados no escuro, à temperatura ambiente, por 72 horas. Nesse caso o espectro de excitação indicou a presença de uma banda mais intensa em torno de 519 nm ( $\Delta\nu=1835\text{cm}^{-1}$ ), um ombro em 465 nm e uma banda de fraca intensidade em 366 nm (leitura a 12 K).

Um resumo das bandas de emissão mais proeminentes decorrentes da excitação das bandas de absorção dos cristais de  $\text{BaLiF}_3$  puro pode ser visto na tabela 5-1.

O levantamento acima efetuado não é de todo exaustivo pois nesse trabalho não foram considerados os defeitos resultantes de um processo mais longo de ativação térmica. Os comprimentos de onda de excitação principal constantes da tabela abaixo referem-se às bandas de excitação mais intensas dos espectros de excitação correspondentes às emissões relacionadas. Note-se que a emissão em 880 nm (observada em amostras de  $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}$  irradiadas e mostrada na figura 4-2), atribuída aos centros  $\text{Pb}^+(1)$ , não foi detectada em nenhuma das amostras puras.

**Tabela 5-1**

Bandas de emissão e excitação mais intensas de centros de cor no  $\text{BaLiF}_3$ .

banda de emissão (12 K)		$\lambda_{\text{excitação principal}}$ (12 K)
pico(nm)	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	pico(nm)
433	2400	350
565	880	519
702	963	632
1068	814	720, 820

### V.3 Formação de Defeitos no BaLiF<sub>3</sub>:Pb - Resultados

Em vista dos resultados distintos obtidos com o BaLiF<sub>3</sub> puro crescido nas direções [100] e [111], relativos à formação e estabilidade de defeitos induzidos pela radiação, e da baixa concentração de centros Pb<sup>+</sup>(1) obtidos anteriormente, decidiu-se efetuar, também para as amostras impurificadas, uma investigação dos defeitos aqui formados para cristais crescidos nas direções [111] e [100] em função da temperatura e da dose de radiação recebida. Efetuou-se também um estudo da dependência dos defeitos formados com a concentração de chumbo existente na amostra. Foram investigados cristais crescidos na direção [100] contendo cerca de 0,14, 0,20, 0,53 e 1 mol % de Pb<sup>2+</sup> e cristais crescidos ao longo da direção [111] contendo 0,06, 0,20, 0,43 e 0,8 mol % de Pb<sup>2+</sup>. No estudo das amostras contendo Pb<sup>2+</sup> torna-se mais difícil ainda separar a contribuição do efeito da temperatura dos demais parâmetros. Os resultados serão portanto aqui apresentados da forma mais condensada possível, de maneira a se preservar a visão de conjunto.

#### V.3.1. Dependência com a concentração de íons de Pb<sup>2+</sup>

Numa primeira etapa de medidas fixou-se a dose de radiação com elétrons em 250 KGy e variou-se a temperatura de irradiação. As leituras de absorção ótica foram todas efetuadas a 77 K para se ter uma melhor resolução da forma dos espectros. As figuras 5-13 e 5-14 dão um panorama geral do comportamento dos espectros de absorção pós-irradiação em função da concentração de Pb<sup>2+</sup> inicial presente nas amostras. As curvas apresentadas estão normalizadas pelo efeito de espessura permitindo, portanto, a comparação direta de todos os espectros. As curvas mostradas no gráfico superior correspondem aos resultados obtidos para irradiações efetuadas a 173 K; na parte inferior encontram-se os resultados referentes a irradiações a 300 K. Os dados obtidos para cristais crescidos na direção [100] encontram-se na figura 5-13 enquanto que aqueles correspondentes aos cristais crescidos na direção [111] são apresentados na figura 5-14. Comparando-se os dados obtidos com os espectros

característicos do BaLiF<sub>3</sub> puro (figura 5-1), nota-se, claramente, que a adição do chumbo ao cristal induz uma supressão acentuada do defeito absorvedor em 420 nm, principalmente para irradiações a baixas temperaturas ou para concentrações iniciais (antes da irradiação) de Pb<sup>2+</sup> superiores a 0,20 mol %. Em amostras contendo concentrações inferiores a 0,16 mol % ainda se pode observar a presença da banda em 420 nm para irradiações a 173 K ou maiores. Verifica-se também a presença de uma banda de absorção em torno de 390 nm que, em amostras com maior teor de Pb<sup>2+</sup>, deve estar possivelmente mascarada pelas demais bandas de absorção mais intensas presentes na região do UV. A absorção em torno de 303 nm, região em que ocorre uma das bandas de absorção dos centros Pb<sup>+</sup>(1), conforme mostrado em capítulos anteriores, tornou-se mais intensa à medida que se aumentou a concentração de íons de Pb<sup>2+</sup> presentes na amostra. A absorção na região de 260 nm, ao contrário das amostras puras, não apresenta um contorno bem definido e apresentou-se menos intensa o que indica a presença de uma concentração menor desse tipo de defeito (provavelmente centros F) nas amostras contendo Pb<sup>2+</sup>. Para irradiações a 300 K verifica-se um aumento relativo da absorção em 280 nm o que pode ser visto claramente na figura 5-14 para as curvas correspondentes a cristais contendo concentrações em torno de 0,20 mol %. Comparando-se os espectros obtidos para cristais tipo [111] contendo 0,06 e 0,20 mol % de Pb<sup>2+</sup> pode-se notar a diferença existente entre as três bandas situadas em 260, 280 e 303 nm aproximadamente. A banda em 280 nm não foi observada no BaLiF<sub>3</sub> puro devendo, portanto, também estar relacionada com um outro tipo de defeito agregado envolvendo íons de chumbo e centros de cor.

O comportamento das intensidades de absorção nas posições situadas em 280 e 303 nm em função da concentração inicial de Pb<sup>2+</sup> existente na amostra, para três temperaturas de irradiação distintas, pode ser visto na figura 5-15. Os gráficos da parte superior da figura mostram os resultados obtidos para as absorções em 303 e 280 nm referentes a cristais crescidos na direção [100]. Resultados análogos podem ser vistos na parte inferior da figura para cristais crescidos na direção [111]. Cristais crescidos ao longo da direção [100] e irradiados a 77 e 173 K apresentam praticamente a mesma quantidade de defeitos absorvedores na região do UV. A irradiação à temperatura ambiente produz um aumento considerável da absorção nessa região.

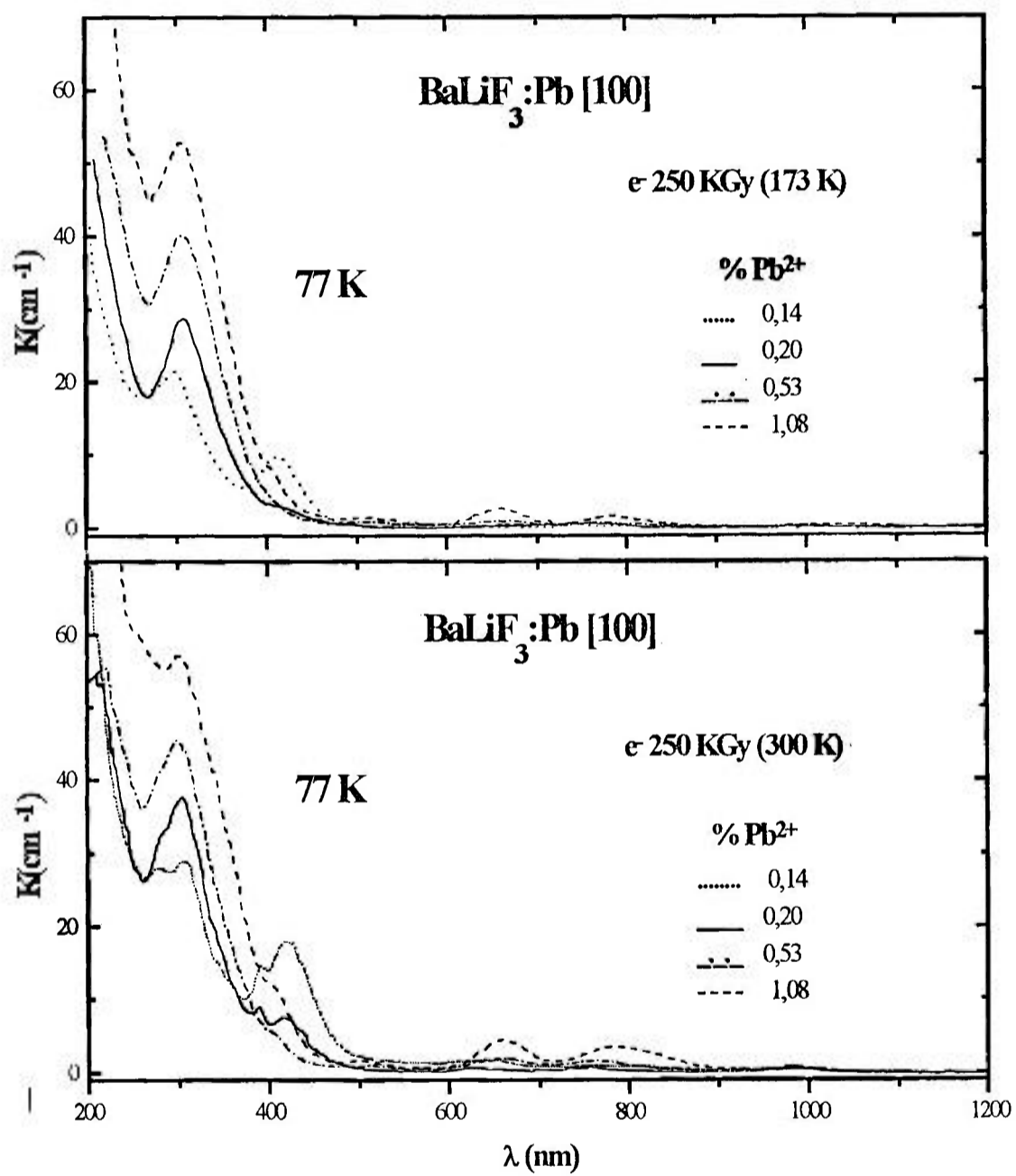


Figura 5-13: Espectros do coeficiente de absorção de cristais de BaLiF<sub>3</sub>:Pb crescidos ao longo da direção [100] e submetidos à irradiação eletrônica a 173 K (parte superior da figura) e 300 K (parte inferior). As concentrações acima indicadas correspondem à quantidade inicial de íons de Pb<sup>2+</sup> presente na amostra.

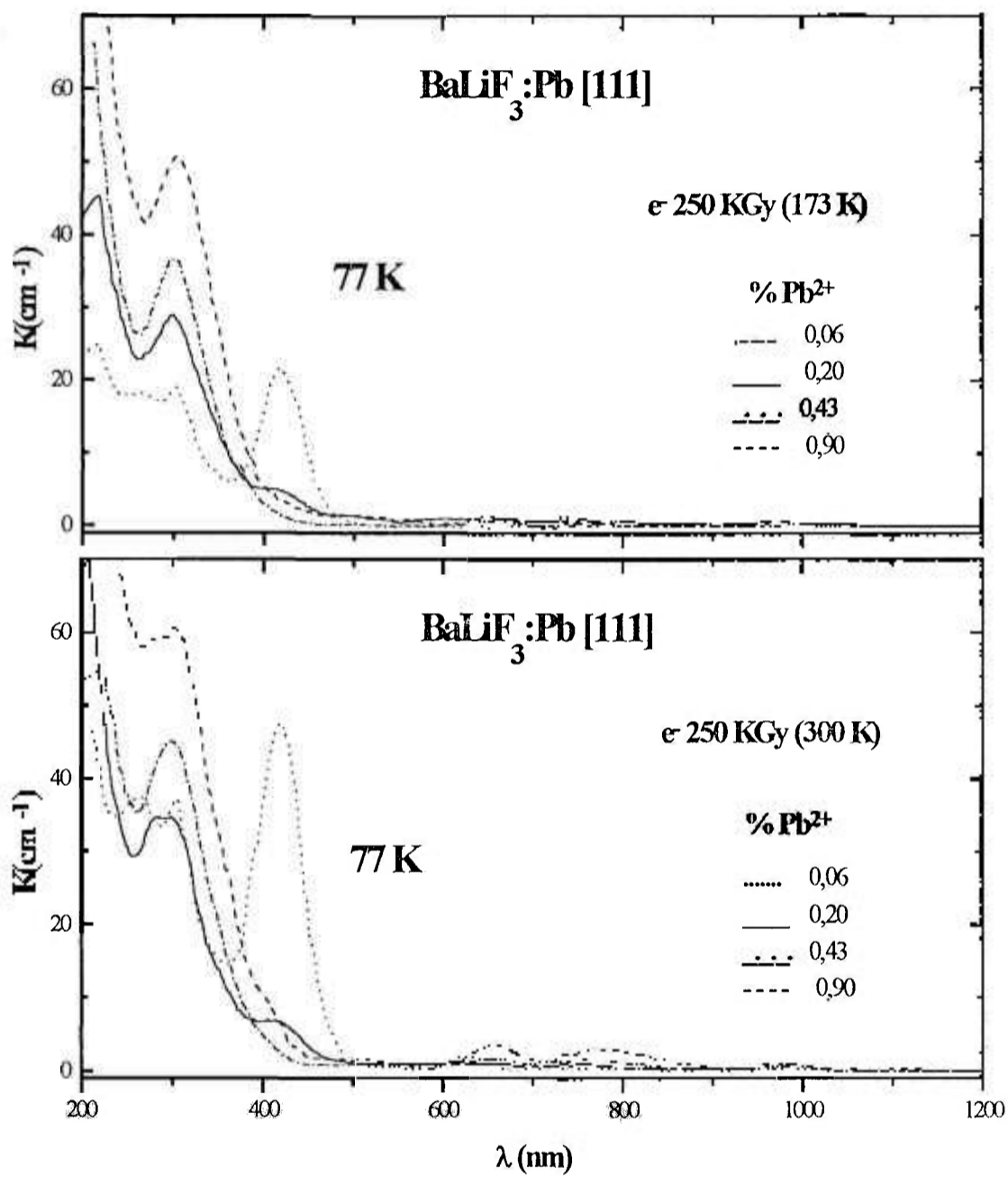


Figura 5-14: Espectros do coeficiente de absorção de cristais de BaLiF<sub>3</sub>:Pb crescidos ao longo da direção [111] e submetidos à irradiação eletrônica a 173 K (parte superior da figura) e 300 K (parte inferior). As concentrações acima indicadas correspondem à quantidade inicial de íons de Pb<sup>2+</sup> presente na amostra.

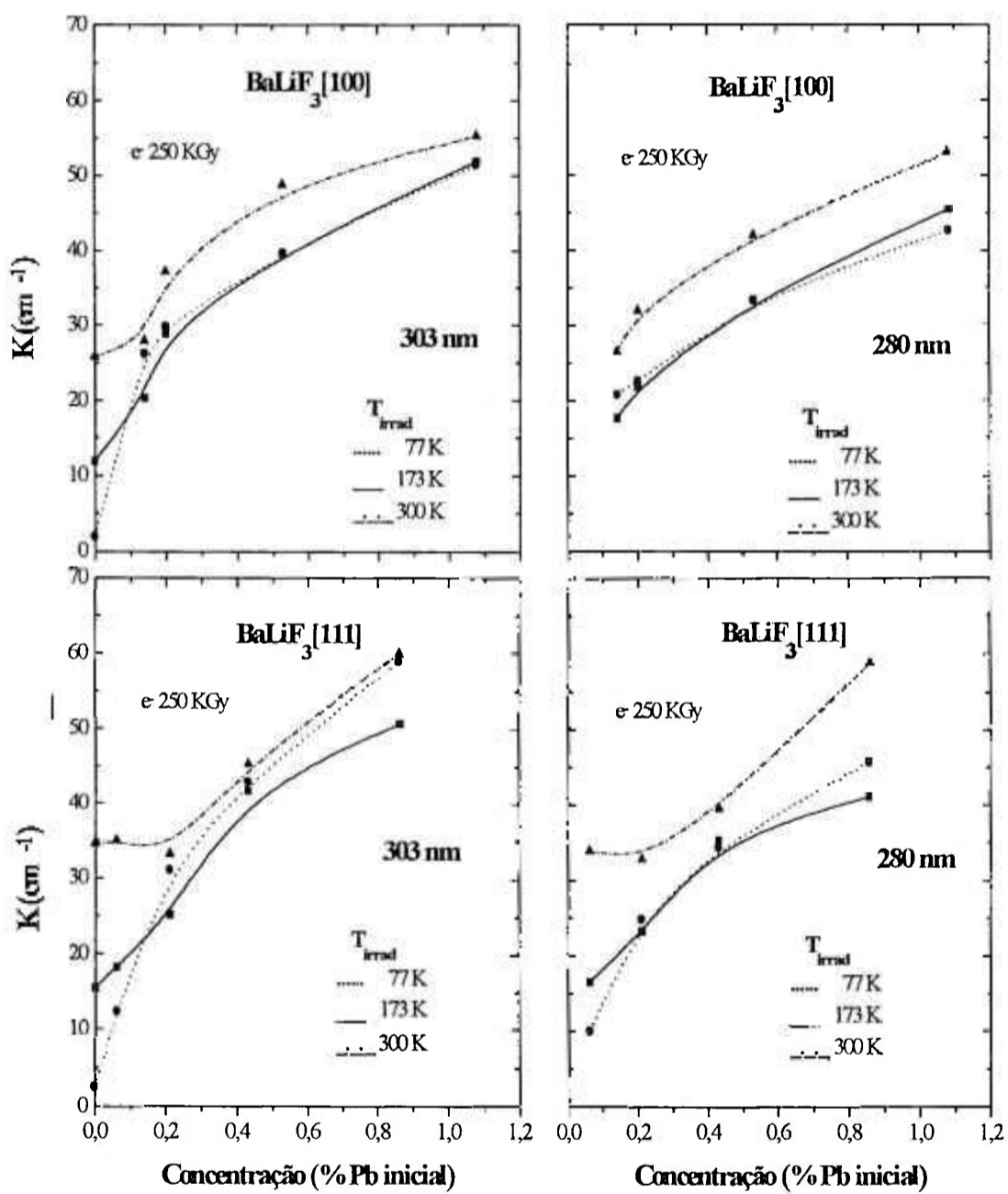


Figura 5-15: Dependência da intensidade das bandas situadas em 303 e 280 nm com a concentração inicial de íons de  $Pb^{2+}$  presente na amostra. A direção de crescimento do cristal encontra-se indicada entre colchetes. Em cada gráfico encontram-se três curvas correspondentes às temperaturas de irradiação de 77, 173 e 300 K. Leituras efetuadas a 77 K.

Esse mesmo tipo de comportamento também é observado para amostras submetidas a doses maiores, da ordem de 1 MGy. Comparativamente, para cristais crescidos ao longo da direção [111] obteve-se uma produção mais intensa de defeitos absorvedores em 303 nm e 280 nm para concentrações acima de 0,20 mol %. Para concentrações superiores a 0,5 mol % irradiações a 77 ou 300 K produzem a mesma ordem de grandeza de centros absorvedores em 303 nm. Por outro lado a banda em 280 nm é bastante favorecida pela irradiação a 300 K.

O comportamento das bandas de absorção detectadas na região do visível, entre 600 e 800 nm pode ser melhor visualizado na figura 5-16. O esquema da figura é semelhante ao apresentado na figura 5-15 sendo que aqui as bandas analisadas absorvem em torno de 760 e 660 nm. Se por um lado a banda situada em 660 nm esteve sempre presente em amostras contendo concentrações maiores do que 0,16 mol % e mostrou ser fortemente favorecida por irradiação à temperatura ambiente, por outro a absorção na região de 760 nm mostrou um comportamento bem distinto (fig. 5-13 e 5-14). Para concentrações em torno de 0,20 mol % de  $Pb^{2+}$  o máximo da banda ocorre por volta de 745 nm e esse valor se desloca para a região do infravermelho com o aumento da concentração. Para concentrações em torno de 0,4 mol % o máximo da banda situa-se em 760 nm e para concentrações em torno de 0,8 a 1 mol % de  $Pb^{2+}$  a banda centrada em 780 nm encontra-se bem separada da absorção em 660 nm (fig. 5-13 e 5-14). No gráfico da figura 5-16 correspondente à absorção em 760 nm são apresentados os valores para o máximo da absorção observado entre 745 e 760 nm dependendo da concentração estudada. Verifica-se que a irradiação à temperatura ambiente favorece a formação de centros absorvedores em 760 nm para concentrações acima de 0,3 mol % aproximadamente. Para irradiações a baixas temperaturas a produção máxima desse tipo de defeito ocorre para concentrações em torno de 0,2 mol %.

O efeito da temperatura de irradiação sobre as bandas da região do visível pode ser visto com maior clareza na figura 5-17. Cada curva corresponde aos dados obtidos para cristais contendo uma dada concentração de  $Pb^{2+}$ . Os gráficos situados do lado esquerdo da figura correspondem a cristais [100]; à direita encontram-se os resultados relativos a cristais [111]. Verifica-se que a condição ótima para formação de defeitos absorvedores em 660 nm, dentro das condições estudadas, é a utilização de cristais irradiados à temperatura ambiente contendo concentrações maiores do que 0,8 mol %.

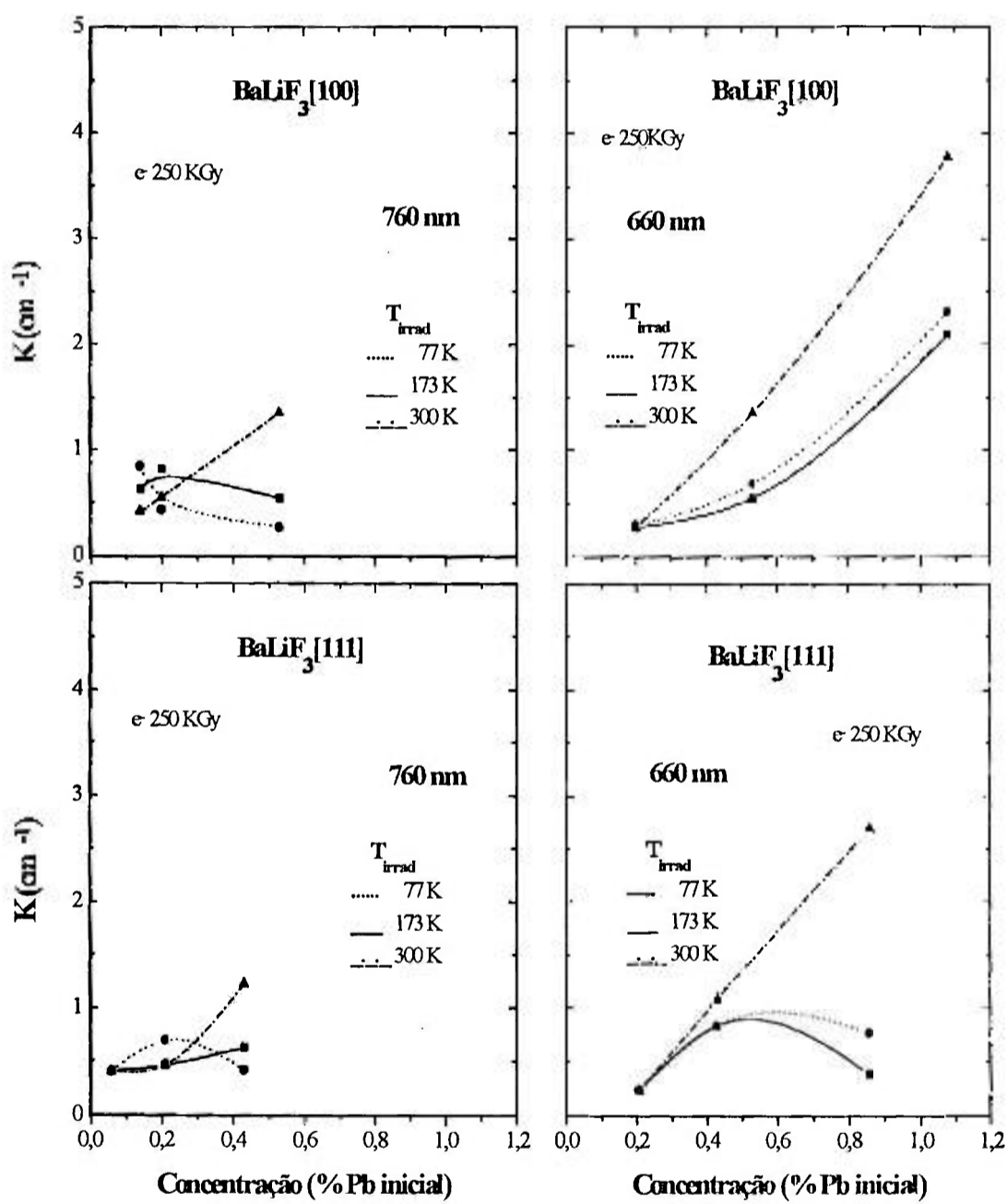


Figura 5-16: Dependência da intensidade das bandas à 77 K, situadas em 760 e 660 nm com a concentração inicial de íons de  $\text{Pb}^{2+}$  presente na amostra. A direção de crescimento do cristal encontra-se indicada entre colchetes. Em cada gráfico encontram-se três curvas correspondentes às temperaturas de irradiação de 77, 173 e 300 K.

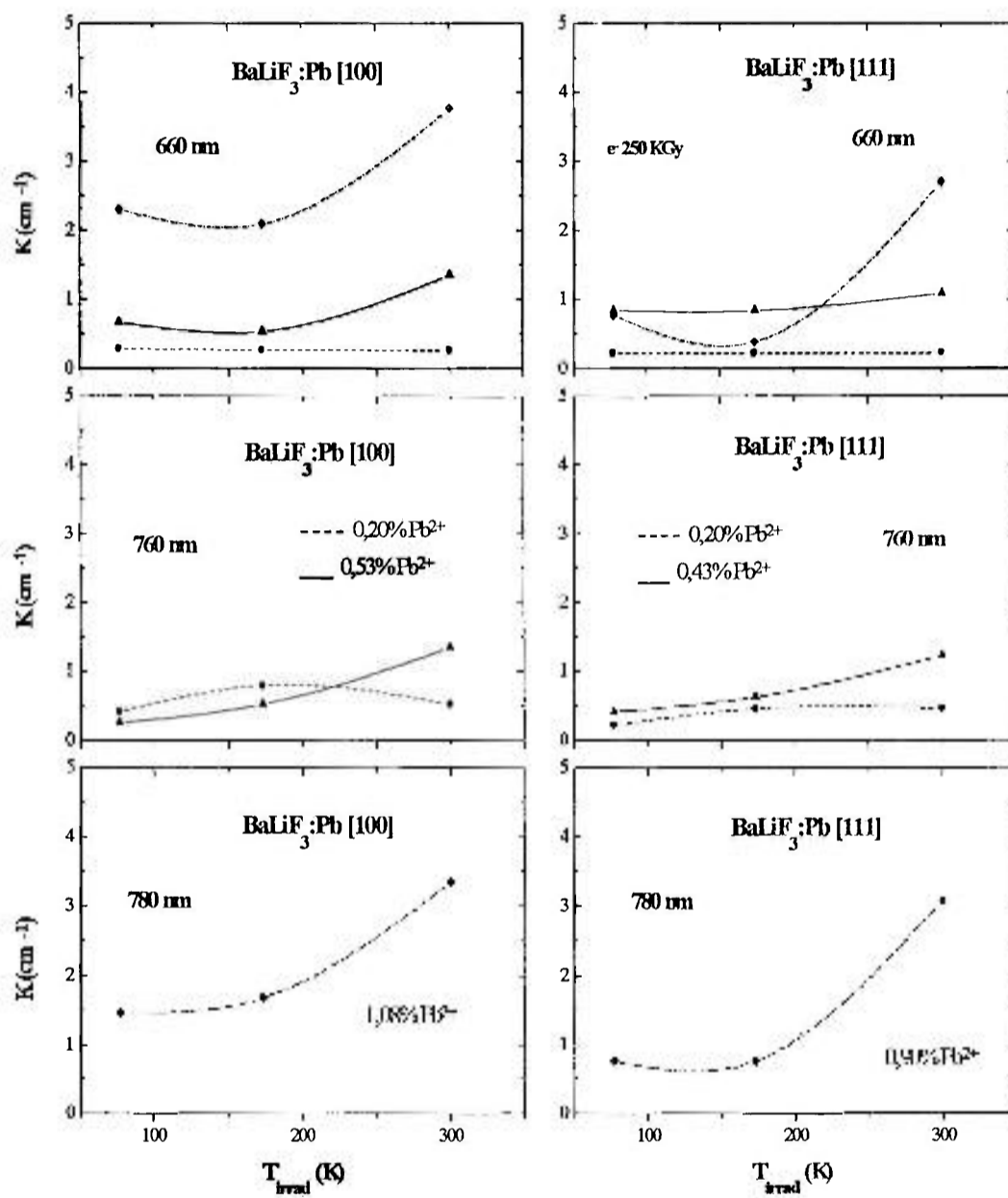


Figura 5-17: Efeito da temperatura de irradiação sobre a intensidade das bandas de absorção da região do visível: 660, 760 e 780 nm. Cada curva corresponde a uma concentração inicial específica de íons de  $\text{Pb}^{2+}$ . Os dados correspondem a cristais submetidos a uma dose de 250 KGy de irradiação com elétrons. Leituras efetuadas a 77 K.

Existe uma dificuldade maior em se produzir defeitos com banda de absorção em 760 nm. Para concentrações da ordem de 0,5 mol % observa-se um aumento da intensidade de absorção com o aumento da temperatura. Para irradiações a 300 K, no entanto, a concentração de defeitos absorvedores em 660 nm é comparativamente muito maior, o que pode ser de certa forma indesejável. Para cristais contendo concentrações em torno de 0,20 mol % a concentração ótima de defeitos é obtida para irradiações a 173 K de cristais tipo [100], situação esta que constitui a melhor condição em que a banda situada em torno de 745 nm é privilegiada em relação à formação de centros absorvedores em 660 nm. Conforme descrito anteriormente a banda em 780 nm só é observada para cristais contendo altas concentrações de  $Pb^{2+}$  e sua intensidade varia com a temperatura de forma semelhante à observada para a banda de absorção localizada em 660 nm.

No tocante à região do infravermelho, uma absorção em torno de 980 nm de baixa intensidade ( $K \sim 0,5 \text{ cm}^{-1}$ ) pôde ser observada sobretudo para amostras com baixa concentração de impurezas e irradiadas à temperatura ambiente. Para as amostras contendo concentrações de  $Pb^{2+}$  da ordem de 1 mol% e irradiadas a 77 K observou-se uma absorção também de baixa intensidade ( $K \sim 0,6 \text{ cm}^{-1}$ ) situada em 1050 nm. Esse defeito não é observado para irradiação a 300 K.

### V.3.2. Dependência com a dose de irradiação

O aumento da dose de radiação aplicada ao cristal basicamente não alterou a aparência dos espectros obtidos do ponto de vista qualitativo. Isso significa que não houve, aparentemente, mudanças quanto ao tipo de defeito formado mas sobretudo da intensidade das bandas observadas. As figuras 5-18 e 5-19 mostram o coeficiente de absorção  $K$  obtida para os cristais crescidos na direção [100] e submetidos a três doses de irradiação por elétrons: 250, 500 e 1000 KGy. Na figura 5-18 são mostradas as curvas relativas à absorção em 303 nm. Cada gráfico, correspondente a uma concentração específica de  $Pb^{2+}$ , contem duas curvas referentes às temperaturas de irradiação aplicadas ou seja 173 e 300 K. Nota-se que concentrações consideráveis desse tipo de defeito são obtidas já para doses de 250 KGy sendo que para concentrações de  $Pb^{2+}$  acima de 0,5 mol %, nessa dose, praticamente já se atinge a

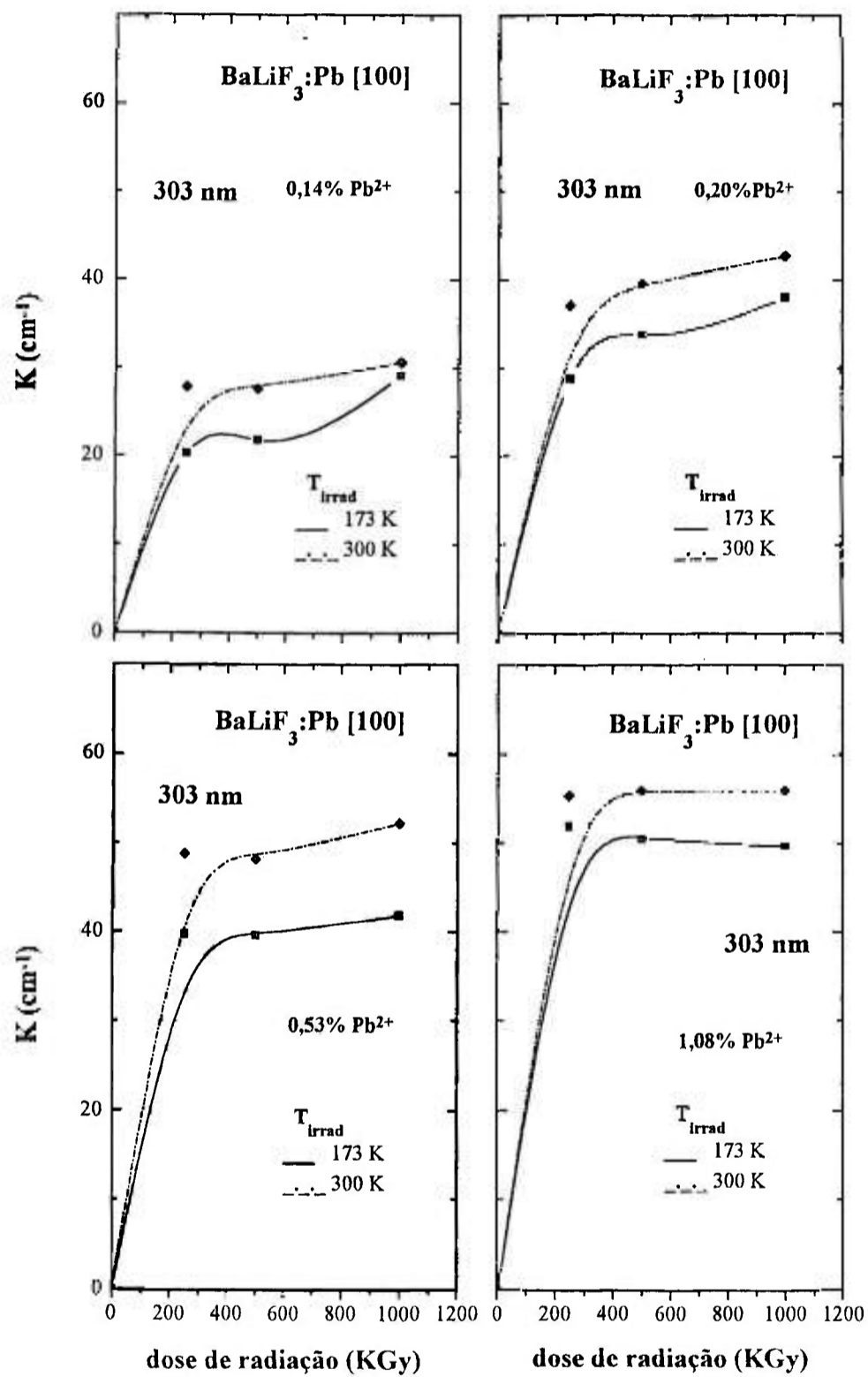


Figura 5-18: Curvas de dose, a 77 K, para a região de 303 nm para cristais de BaLiF<sub>3</sub>:Pb tipo [100] submetidos à irradiação eletrônica. Cada gráfico exibe os dados relativos a uma concentração inicial específica de Pb<sup>2+</sup> e contém três curvas cada qual correspondente a uma temperatura de irradiação distinta.

saturação da banda observada. É interessante remarcar que para irradiações gama esse rápido crescimento já é observado para doses pequenas da ordem de 25 KGy.

A figura 5-19 apresenta uma esquematização um pouco diferente. Nela podem ser observados o comportamento das bandas situadas na região do visível situada entre 600 e 800 nm para cristais crescidos ao longo da direção [100]. À esquerda da figura são apresentados os gráficos para cada banda de absorção obtida para irradiações a 173 K. À direita são apresentados dados análogos para irradiações a 300 K. Em cada gráfico cada curva corresponde a uma concentração específica conforme indicado na própria figura. A intensidade das bandas centradas em 660 e 780 nm aumenta com a dose de radiação recebida, para doses de até 500 KGy em geral. Para doses acima de 500 KGy pode ocorrer uma ligeira destruição desse tipo de defeito. O mesmo tipo de consideração pode ser aplicado para a banda absorvedora na região de 740 a 760 nm. Para cristais crescidos ao longo da direção [111] as bandas de absorção situadas no visível apresentaram comportamento semelhante ao apresentado pelos cristais tipo [100] embora as intensidades obtidas tenham sido mais fracas.

### **V.3.3. Processo de Ativação Térmica de Defeitos no BaLiF<sub>3</sub>:Pb**

Os estudos de ativação térmica pós-irradiação, à temperatura ambiente, estenderam-se por um período de 30 dias e foram efetuados com o objetivo de se verificar a estabilidade térmica dos defeitos induzidos pela radiação. Foram analisados cristais contendo diferentes concentrações de chumbo e submetidos à radiação eletrônica a uma dose de 250 KGy à temperatura de 173 K. Observou-se também o comportamento de cristais contendo concentrações maiores do que 0,5 mol % de Pb<sup>2+</sup> submetidos a irradiação a 300 K. Como nessa etapa de experiências foram utilizadas amostras muito finas (espessuras variando entre 0,5 e 1 mm) a observação da variação do comportamento das bandas de absorção na região entre 550 e 900 nm ficou comprometida em alguns casos devido à fraca intensidade das bandas, principalmente para as amostras crescidas na direção [111]. Não se pretendeu efetuar aqui um estudo minucioso do processo de ativação térmica de forma que os espectros foram obtidos por leitura à temperatura ambiente. Para as amostras crescidas na direção [100] observou-se um decaimento da intensidade da absorção na região de 300 nm, da ordem de 13 % em

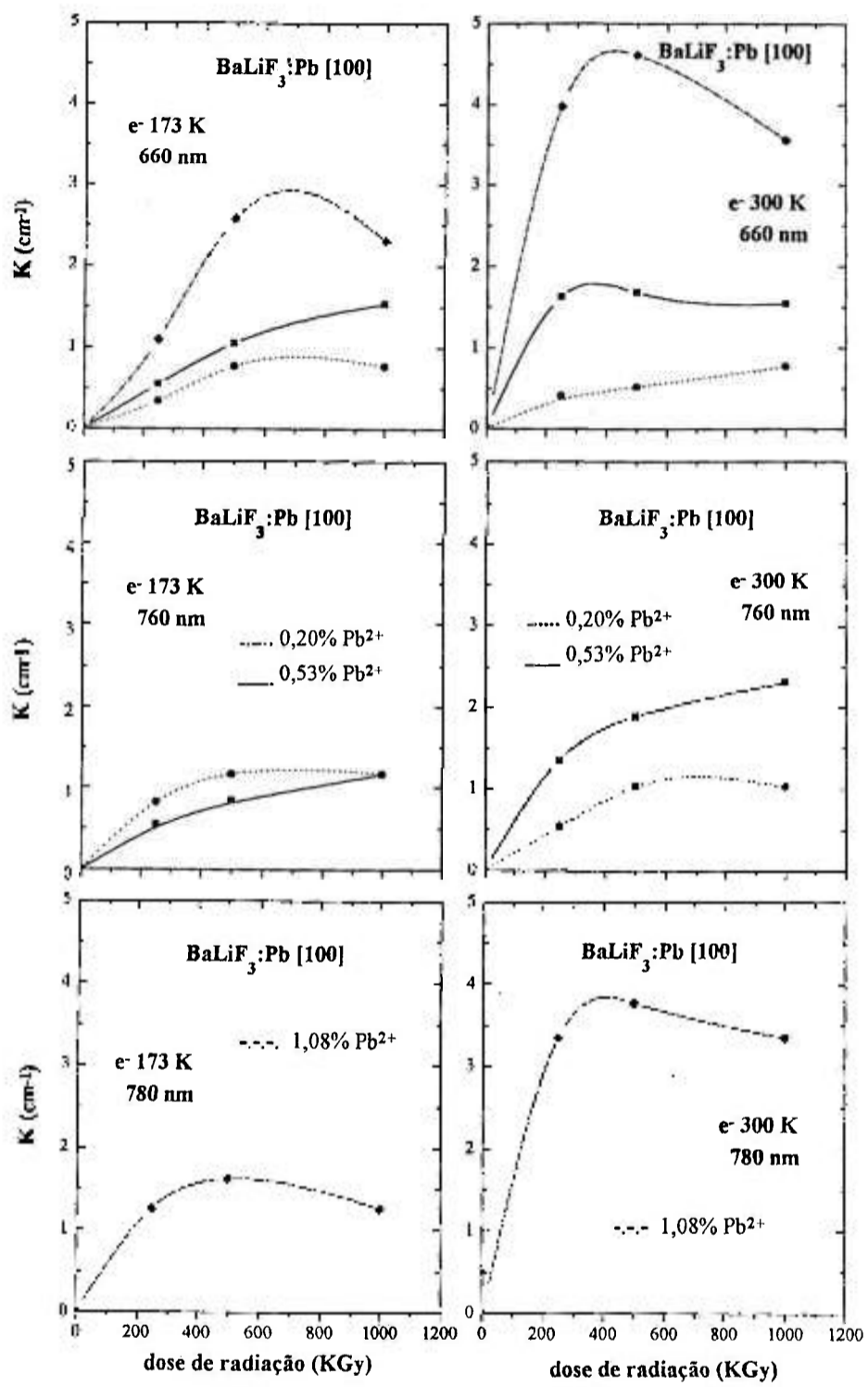


Figura 5-19: Curvas de dose correspondentes às bandas de absorção situadas em 660, 760 e 780 nm medidas em cristais de BaLiF<sub>3</sub>:Pb tipo [100] submetidos a uma dose de 250 KGy. À esquerda da figura encontram-se os resultados obtidos por irradiação a 173 K; à direita o equivalente para irradiações a 300 K. Cada curva corresponde a uma concentração específica de Pb<sup>2+</sup>. Leituras efetuadas a 77 K.

30 dias para as amostras contendo 0,2 mol % de chumbo enquanto que para as amostras contendo concentrações acima de 0,5 % de  $Pb^{2+}$  o decaimento foi mais acentuado, indicando a ocorrência de formação de uma maior concentração de centros de cor nessas amostras. Em 48 horas observou-se apenas um ligeiro decaimento da absorção na região compreendida entre 600 e 800 nm. No caso de cristais [100] contendo altas concentrações de Pb (da ordem de 1 mol %) e irradiadas a 300 K, verificou-se um aumento da absorção na região de 600 a 800 nm acima mencionada, principalmente na região de 660 nm (cerca de 35 % em 72 horas). Mesmo para as amostras contendo menor concentração de  $Pb^{2+}$  existe uma tendência para que a banda situada em 660 nm supere em intensidade, com o decorrer do tempo, a absorção situada na região de 740 a 760 nm. Nesse caso, no entanto, o processo ocorre de uma forma bem mais lenta.

Tratamentos térmicos entre 50 e 70 °C por 30 a 120 minutos não causaram variações acentuadas na banda de 760 nm para as amostras contendo cerca de 0,2 mol % de  $Pb^{2+}$ . Para as amostras contendo alto teor de  $Pb^{2+}$  o tratamento térmico parece favorecer o aumento de absorção da banda situada em 660 nm. Esse efeito fica mais evidente quando se submete os cristais a tratamento térmico a 100 °C por 30 minutos. A banda de absorção situada em 1050 nm é destruída pelo tratamento térmico a 70 °C.

#### **V.4 Efeito da Iluminação com Luz UV na Formação de Defeitos no $BaLiF_3$ puro e $BaLiF_3:Pb$ - Resultados**

Do ponto de vista da formação de centros  $Pb^+(1)$  no  $BaLiF_3$ , é importante ainda tecer alguns comentários a respeito da influência, sobre os espectros de absorção, da iluminação dos cristais, pós-irradiação, na região do UV. Conforme citado no início do trabalho, a quantidade de centros  $Tl^0(1)$  em KCl é substancialmente aumentada quando se ilumina o cristal na região de absorção de centros F a temperaturas de -30 °C (temperatura de maior mobilidade das vacâncias). No caso do  $BaLiF_3$  procedimento semelhante não induziu variações de intensidade consideráveis na região de absorção dos centros  $Pb^+(1)$ . Optou-se, portanto, por efetuar as iluminações à temperatura ambiente, visto que os centros de cor no  $BaLiF_3$  são relativamente mais estáveis. O

tempo de iluminação variou entre 5 minutos e 3 horas dependendo do comprimento de onda selecionado e da amostra em questão.

As experiências de iluminação no  $\text{BaLiF}_3$  puro foram efetuadas com os cristais crescidos na direção [111] em vista dos defeitos induzidos pela radiação serem mais estáveis nesse sistema. As iluminações foram efetuadas em 420, 310 e 260 nm, correspondentes aos máximos de absorção observados logo após o término das irradiações. Todas as iluminações causaram como efeito mais acentuado o decaimento da banda de absorção em 420 nm conforme pode ser visto na figura 5-20 e 5-21. Esse comportamento mostra a fragilidade desse defeito quanto ao bombeamento fotônico e

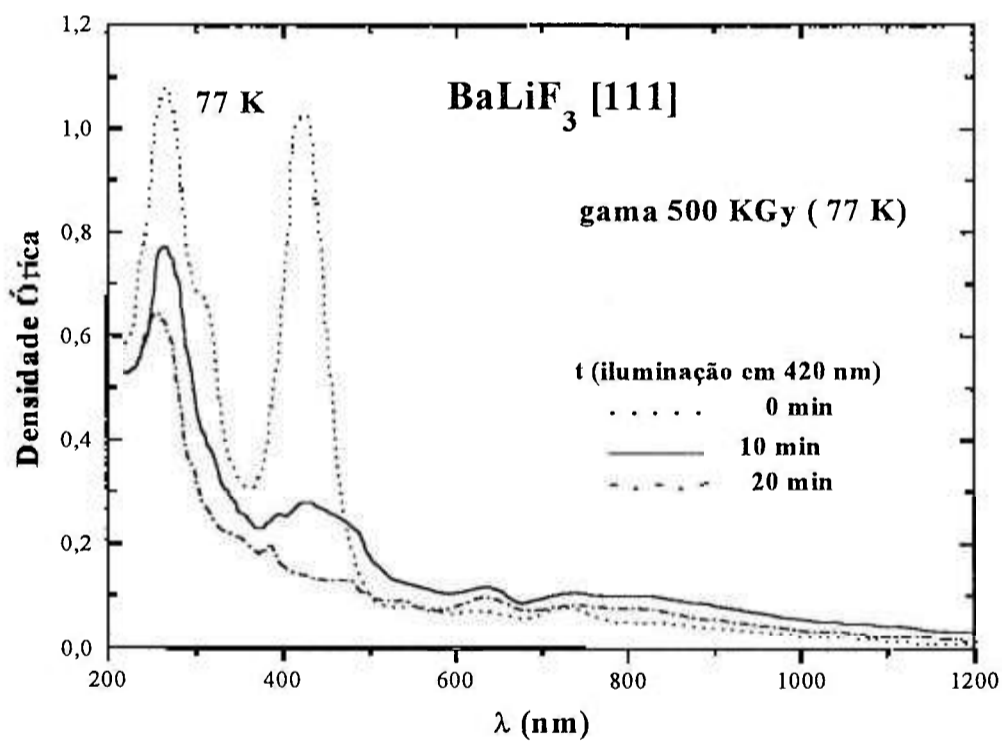


Figura 5-20: Efeito da iluminação, pós-irradiação, em 420 nm (à 300 K), de cristais de  $\text{BaLiF}_3$  puro tipo [111].

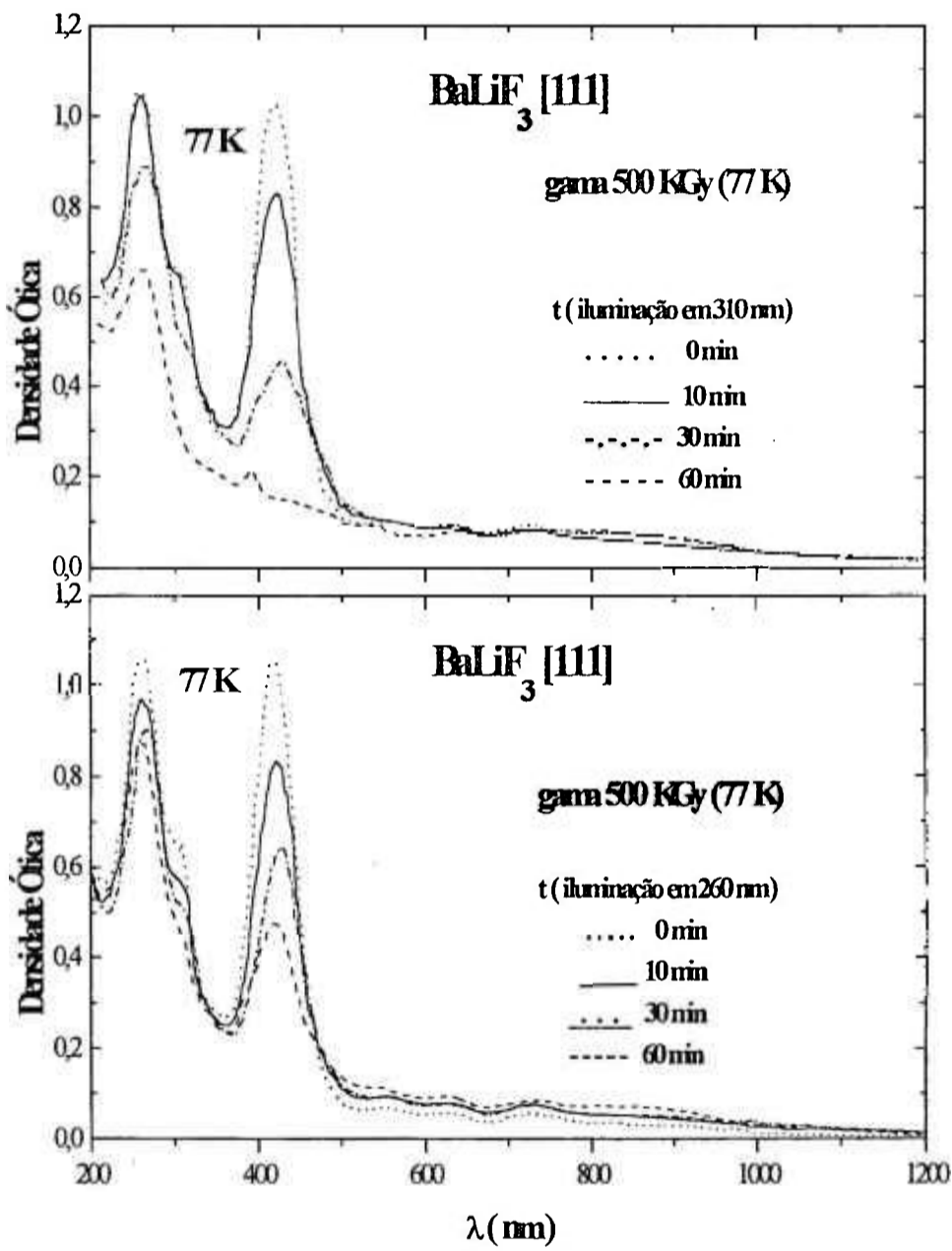


Figura 5-21: Efeito da iluminação, pós-irradiação, em 310 nm (parte superior da figura) e em 260 nm (parte inferior), a 300 K, de cristais de BaLiF<sub>3</sub> puro tipo [111].

indica a ocorrência de uma segunda banda de absorção desse defeito localizada entre 260 e 310 nm. A banda em 420 nm é fortemente destruída por apenas 10 minutos de iluminação na própria banda, ocorrendo simultaneamente um aumento de absorção em torno de 480 nm e o aparecimento de uma banda larga em torno de 800 nm cuja cauda se estende por todo infravermelho até 1400 nm (fig 5-20).

Para as amostras contendo chumbo, iluminação na região entre 260 e 300 nm (região de absorção de centros F) induziu um ligeiro aumento de absorção na região compreendida entre 600 e 800 nm para os primeiros 5 a 20 minutos de irradiação, sobretudo para cristais contendo altas concentrações de  $Pb^{2+}$ . Para cristais [100] contendo 1 mol% de  $Pb^{2+}$ , 30 minutos de iluminação em 260 nm induzem a destruição da banda situada em 1050 nm e um aumento médio de 18% das intensidades das bandas situadas em 660 e 780 nm. Levando-se em conta que as concentrações iniciais dos defeitos absorvedores na região do visível são pequenas, essas mudanças não foram significativas, apesar de induzirem um decaimento mais acentuado das bandas de absorção situadas na região de iluminação do cristal.

## **V.5 Formação de Defeitos no $BaLiF_3$ puro e $BaLiF_3:Pb$ : Discussão Geral e Conclusões Parciais**

Vários estudos de centros de cor em perovskitas fluoradas foram efetuados na década de 70, principalmente em cristais de  $KMgF_3$ <sup>44,45,46</sup> e  $RbMgF_3$ <sup>47,48</sup>. Nos últimos dez anos esses estudos foram retomados em decorrência, principalmente, da observação da ação laser em cristais de  $KMgF_3:Pb^{2+}$  e  $KMgF_3:Cu^3$  submetidos à dano de radiação. Do que se pôde observar da literatura até agora, existem atualmente duas linhas de investigação relativas a defeitos em perovskitas fluoradas envolvendo centros de cor dominados por impurezas metálicas. Esses estudos vêm se desenvolvendo paralelamente e agregam por um lado pesquisadores estudando a formação de defeitos em cristais de  $KMgF_3:Tl$  submetidos a irradiação  $\beta$  e  $\gamma$ <sup>49,50</sup> e por outro lado o nosso grupo cuja escolha recaiu sobre o cristal de  $BaLiF_3:Pb$  submetido à irradiação eletrônica.<sup>40,42</sup>

No que se refere a centros de cor em BaLiF<sub>3</sub>, alguns dados espectroscópicos de caráter bem geral foram levantados por Kristianpoller e colaboradores<sup>29,51</sup> em trabalhos englobando várias matrizes, principalmente com ênfase nos resultados de medidas de luminescência (TSL) e corrente (TSC) termicamente estimuladas em cristais submetidos à irradiação X ou UV. Recentemente, medidas de luminescência ópticamente estimulada (OSL) também foram efetuadas utilizando-se cristais policristalinos em pó<sup>52</sup> submetidos à irradiação gama. Nossas medidas se restringiram às técnicas de espectroscopia ótica envolvendo sobretudo medidas de absorção ótica, emissão e excitação. Esses dados, no entanto, já nos permitem efetuar algumas atribuições quanto à natureza dos defeitos observados por comparação com os resultados experimentais obtidos para os cristais de KMgF<sub>3</sub> e LiF<sup>14</sup>. Os dados experimentais correspondentes às absorções de centros F, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e centros V<sub>k</sub> nessas matrizes podem ser vistos reunidos na tabela 5-2. Esse procedimento se justifica pelo fato de que a absorção de centros F e seus agregados tais como F<sub>2</sub>, F<sub>2</sub><sup>+</sup>, F<sub>3</sub>, F<sub>3</sub><sup>+</sup>, dependem sobretudo da distância entre as vacâncias aniônicas formadoras do defeito. No caso das matrizes de BaLiF<sub>3</sub>, KMgF<sub>3</sub> e LiF esses valores correspondem a 2,83 , 2,81 e 2,84 Å respectivamente.

Do ponto de vista teórico a previsão da absorção desses defeitos pode ser estimada utilizando-se um modelo modificado baseado nos níveis de energia das moléculas de H<sub>2</sub> e seus derivados ( H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>). Segundo o modelo proposto por Herman e colaboradores<sup>53</sup>, os centros F<sub>2</sub><sup>+</sup> e F<sub>2</sub>, consistem de 1 e 2 elétrons respectivamente, movendo-se no campo de duas cargas positivas pontuais unitárias imersas num meio dielétrico. Isso equivale a considerar um íon molecular de H<sub>2</sub><sup>+</sup> e uma molécula de H<sub>2</sub> imersos num meio dielétrico. As propriedades características desse sistema podem ser obtidas a partir dos níveis de energia dessas moléculas no espaço livre por intermédio da expressão:

$$E(F_x^i, r_{AB}, k_0) = (1/k_0^2) E(H_x^i, R) \quad (5-1)$$

onde o índice x indica o número de átomos ou vacâncias envolvidos no sistema e i indica o grau de ionização do defeito ou molécula,

$r_{AB}$  = distância entre as cargas positivas

$R = r_{AB} / k_0$        $k_0$  = constante dielétrica do meio

$E(H_x^i, R)$  = energia de um dado estado eletrônico de H<sub>x</sub><sup>i</sup> no espaço livre

$E( F_x^i, r_{AB}, k_0 )$  = energia do agregado de centro F correspondente inserido no meio dielétrico (cristal de constante dielétrica  $k_0$ ).

A utilização desse modelo foi feita com sucesso por Aegerter e Luty<sup>54</sup> para explicar a absorção de centros  $F_2^+$  em KCl e por Podinsh e Sibley<sup>48</sup> para estimar as energias associadas às transições de centros  $F_2$ ,  $F_3$  e  $F_3^+$  em RbMgF<sub>3</sub>, utilizando-se valores efetivos para a constante dielétrica e para a distância intervacâncias. Conhecendo-se, portanto, esses três parâmetros ou seja, a constante dielétrica efetiva do cristal estudado, a distância entre as vacâncias aniônicas formadoras do defeito e os níveis de energia do  $H_2^{+55}$ ,  $H_2^{55,56}$ ,  $H_3^{57}$  e  $H_3^{+57}$  no espaço livre, pode-se em princípio, estimar as energias de agregados de centros F para qualquer cristal. Os valores por nós previstos para o BaLiF<sub>3</sub>, assumindo-se uma distância  $r_{AB}$  efetiva de 2,80 Å, uma constante dielétrica efetiva de 2,35 e  $R=1,19$  Å, podem ser vistos na tabela 5-2.

Tratando-se agora especificamente dos nossos dados experimentais obtidos para o BaLiF<sub>3</sub> puro verifica-se que o espectro de absorção na região do UV apresentou sempre uma estrutura complexa, não importando a temperatura ou dose de irradiação aplicada. Como defeitos primários da irradiação podemos associar as bandas absorvedoras em 260 e 420 nm à absorção de centros F e centros  $F_2$ . Kristianpoller e Trieman<sup>29</sup> já haviam reportado anteriormente a observação de bandas localizadas em 280 e 410 nm em cristais irradiados com raios-X a 80 K. Com o reaquecimento desses cristais a 300 K eles puderam observar um decréscimo dessas bandas e aparecimento de outras bandas situadas em 345 e 525 nm. A absorção em 280 nm foi atribuída a centros F e a absorção em 345 nm foi atribuída a centros  $V_k$ . Nesse artigo não são apresentados os espectros de absorção ótica e nenhuma menção foi feita à observação do ombro por nós observado em 305 nm. Poderíamos no entanto arriscar uma possível explicação para o deslocamento da banda de 260 para 280 nm pelo fato desta última ser a envoltória resultante da superposição das absorções em 260 e 305 nm produzidas neste caso em igual intensidade. A banda correspondente ao centro  $V_k$  encontra-se, no nosso caso, mascarada pelas outras absorções da região do UV.

Ao contrário do observado para cristais de KMgF<sub>3</sub><sup>45</sup> (para os quais ocorre formação preferencial de centros F mesmo para irradiações a 300 K) não foi possível se produzir centros F isolados no cristal de BaLiF<sub>3</sub>. Centros  $F_2$  sempre estiveram presentes

**Tabela 5-2**

Características espectrais de centros de cor em cristais fluorados

Tipo de centro	LiF		KMgF <sub>3</sub>		BaLiF <sub>3</sub>		
	Abs (nm)	Emis (nm)	Abs (nm)	Emis (nm)	exp	Abs (nm) prev**	Emis (nm)
<b>F</b>	243		270		<b>260</b>		
ref	(15)		(44,45)		*		
<b>F<sub>2</sub></b>	445	670	445	590	<b>420</b>	<b>490</b>	
ref	(14)	(14)	(45)	(46)	*	*	
<b>F<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	630	910			<b>632</b>	<b>627</b>	<b>702</b>
ref	(14)	(14)			*	*	*
<b>F<sub>3</sub></b>	380		395	465	<b>386</b>	<b>452</b>	
ref	(48)		(45)	(46)	*	*	
<b>F<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	458	539			<b>480</b>	<b>455</b>	
ref	(14)	(14)			*	*	
<b>V<sub>K</sub></b>	340		340		<b>345</b>		
ref	(15)		(45)		(29)		

\* presente trabalho

\*\* energias de absorção previstas a partir do modelo da molécula de Hidrogênio

em igual ou maior proporção desde o término da irradiação. A banda em 305 nm não é observada para os cristais de  $\text{KMgF}_3$ . Visto que ela é produzida em grande quantidade durante a irradiação do cristal e posteriormente consumida no processo de ativação térmica dos defeitos (seja por recombinação de defeitos ou utilização na formação de agregados maiores) ela poderia corresponder a um outro tipo de buraco (talvez centros H) cuja formação estaria sendo favorecida na rede de  $\text{BaLiF}_3$ .

Outra característica importante por nós observada, o que aliás nos causou grande surpresa, foi o comportamento distinto observado para a formação de agregados em cristais crescidos ao longo de diferentes direções de puxamento. Embora o  $\text{BaLiF}_3$  seja uma perovskita cúbica que não apresenta mudança de fase e constitui, portanto, um meio isotrópico em qualquer temperatura, cristais [100] e [111] apresentaram espectros de absorção distintos na região do visível e infravermelho próximo quando submetidos às mesmas condições experimentais (ver figuras 5-2, 5-8 e 5-9). Os defeitos primários da irradiação mostraram-se altamente instáveis em cristais [100] irradiados a 173 K quando comparados a cristais [111] irradiados nas mesmas condições. Além disso irradiações a 300 K levaram à formação de tipos distintos de agregados cujas concentrações, pós-ativação térmica, foram maiores em cristais [100]. Visto que a formação de agregados de centros F dependem da mobilidade dos defeitos na rede, via sobretudo migração de vacâncias e buracos, é de se esperar que o puxamento de cristais ao longo de direções distintas de crescimento favoreça a formação de defeitos intrínscos distintos em cada caso. As considerações acima efetuadas podem ser reforçadas por dois trabalhos encontrados na literatura. Baldochi e colaboradores<sup>58</sup> efetuaram estudos da influência da orientação cristalográfica e da razão de rotação sobre a qualidade cristalina de cristais de  $\text{BaLiF}_3$  crescidos pelo método de Czochralski pela técnica de difração de neutrons. Os resultados experimentais indicaram que tanto cristais tipo [100] como [111] apresentam boa qualidade cristalina embora a qualidade do primeiro seja comparativamente melhor. Por outro lado, Jackson e colaboradores<sup>59</sup> efetuaram um modelamento computacional com a finalidade de se determinar a desordem intrínscica do  $\text{BaLiF}_3$  e o mecanismo de migração de defeitos nessa rede. Eles concluíram que o tipo de defeito intrínscico mais provável corresponderia à formação de pares de vacância de Li e F embora, para temperaturas maiores a formação de pares de Li e F tipo Frenkel poderia eventualmente ocorrer. Os dados por nós obtidos sugerem,

no entanto, que a direção de crescimento do cristal estaria de certa forma determinando a porcentagem relativa dos diferentes defeitos intrínsecos presentes na amostra.

Com relação à natureza dos defeitos agregados formados, das figuras 5-8 e 5-10 pudemos verificar que o defeito favorecido em cristais [100] irradiados a 300 K absorve em 632 nm (12 K) e emite em 702 nm (12 K). Comparando-se esses valores aos encontrados na tabela 5-2 para o LiF e KMgF<sub>3</sub> e, ainda, aos valores previstos para centros de cor no BaLiF<sub>3</sub>, podemos inferir que o defeito favorecido em cristais [100] irradiados a 300 K corresponde a centros F<sub>2</sub><sup>+</sup> orientados ao longo da direção <110>. A possibilidade de se obter altas concentrações desse centro (densidade ótica de 2 para cristais de 2 mm de espessura na saturação) e sua relativa estabilidade térmica conforme verificado na figura 5-10, o torna atraente do ponto de vista de se investigar, no futuro, esse tipo de centro como um possível meio laser ativo. Outra vantagem apresentada por esse tipo de defeito, conforme discutido em capítulos anteriores, é que ele não apresenta absorção de estado excitado na região de interesse do cristal. Em cristais tipo [111] irradiados à temperatura ambiente, logo após o término da irradiação é favorecido o defeito absorvedor em 725 nm que apresenta um deslocamento de Stokes grande (emissão em 1033 nm a 300 K). A saturação dessa banda ocorre após um mês de ativação térmica no escuro. O crescimento moderado da banda de absorção dos centros F<sub>2</sub><sup>+</sup> domina o processo numa segunda etapa da experiência de ativação térmica, pelo menos até um período correspondente a 8 meses de ativação, embora a concentração final de defeitos seja bem inferior à observada para cristais [100] como pode ser visto na figura 5-10. Tratamento térmico a 100<sup>0</sup>C de amostras [111] mostram no entanto que, nesse cristal, o provável produto final do processo de ativação térmica é um defeito absorvedor em torno de 575 nm. Shkadarevich e colaboradores<sup>60</sup> reportaram a observação, pela primeira vez, da ação laser sintonizável à temperatura ambiente de centros de cor em cristais de KMgF<sub>3</sub> bombeando justamente nessa região. Nenhuma identificação desse tipo de defeito foi ainda apresentada.

Dentro das condições experimentais utilizadas não foi possível se observar explicitamente a presença de centros F<sub>3</sub> e F<sub>3</sub><sup>+</sup> no BaLiF<sub>3</sub> puro. Centros F<sub>3</sub> absorvem em 395 nm no KMgF<sub>3</sub><sup>45</sup> enquanto que centros F<sub>3</sub><sup>+</sup> absorvem em 458 nm no LiF<sup>14</sup>. Analisando-se as figuras 5-1 e 5-2 podemos observar que as bandas de absorção nessas regiões encontram-se alargadas sugerindo a presença de outros defeitos formados em pequena escala durante o processo de irradiação e que estariam sendo mascarados pelas

absorções mais intensas dos defeitos primários. Com efeito, após iluminação e destruição parcial da banda de 420 nm com luz UV é possível observar-se, conforme mostrado pela figura 5-20, nos espectros efetuados a 77 K, a presença de ombros em torno de 385 e 480 nm que devem corresponder às absorções de centros  $F_3$  e  $F_3^+$  no  $BaLiF_3$ .

A emissão larga observada em 433 nm ( $\Delta\nu = 2400 \text{ cm}^{-1}$ ), à qual corresponde uma absorção situada em 350 nm ( $\Delta\nu = 2010 \text{ cm}^{-1}$ ) (fig 5-12c), deve estar relacionada à absorção de centros F perturbados pela presença de contaminação com impurezas divalentes, provavelmente íons de  $Mg^{2+}$ . Essa emissão foi detectada tanto em cristais irradiados à 77 K como à temperatura ambiente. Ela também pôde ser observada para leituras efetuadas à temperatura ambiente. Com efeito, cristais de  $LiF:Mg^{2+}$  irradiados contendo cerca de 25 ppm da impureza apresentam uma forte emissão na região do ultravioleta, em torno de 480 nm (excitação em torno de 375 nm)<sup>61</sup> correspondente à absorção de centros  $F_z$  o que reforça a nossa suposição.

A emissão em 565 nm ( $\Delta\nu = 871 \text{ cm}^{-1}$ ) (fig 5-12d) também deve estar relacionada à presença de outro tipo de impureza contaminante. Em experimentos de luminescência opticamente estimulada (OSL)<sup>52</sup> no  $BaLiF_3$  detectou-se uma emissão em 535 nm (300 K) que foi atribuída à presença de íons de  $Mn^{2+}$  na rede. No nosso caso a emissão em 565 nm foi detectada com fraca intensidade em cristais [111] irradiados a 77 K e com maior intensidade em cristais [100] também irradiados a 77 K porém armazenados a 300 K por dois dias no escuro. Nesse último caso o espectro de absorção a 10 K mostrou claramente a presença de uma banda de absorção intensa em 518 nm o que não ocorreu para outras amostras provenientes de diferentes crescimentos. Analisando-se a composição química dos cristais resultantes de diferentes partidas de crescimento observamos que os cristais onde a emissão em 565 nm mostrou-se mais intensa continha uma concentração alta de impurezas de  $Ca^{2+}$  (conforme pode ser visto na tabela 3-1 para o resultado da análise da amostra de  $BaLiF_3$  puro 2). Essa emissão deve provavelmente estar relacionada com a interação de íons de  $Ca^{2+}$  com centros de cor agregados, talvez centros  $F_2$ , visto que nesses cristais, após 48 horas de ativação térmica, não se observou mais a presença da banda de absorção em 420 nm. Uma atribuição mais consistente da origem dessa emissão requer todavia estudos posteriores mais detalhados.

A introdução de impurezas de  $Pb^{2+}$  no cristal de  $BaLiF_3$  induz uma notória supressão da banda absorvedora em 420 nm o que representa outra forte evidência de que essa absorção corresponda à absorção de centros  $F_2$ . É sabido que, a presença de impurezas metálicas no cristal, dependendo de sua concentração em relação à concentração de centros F formados, tende a inibir a formação de centros  $F_2$ <sup>11</sup>. Além do mais, estudos da formação de defeitos em haletos alcalinos contendo íons de  $Pb^{2+}$  submetidos à radiação X, gama ou eletrônica, em particular em cristais de  $KCl:Pb$ , mostraram que o  $Pb^{2+}$  é um excelente aprisionador tanto de elétrons como de buracos, levando à formação de centros  $Pb^+$  e  $Pb^0$  no primeiro caso<sup>62,63</sup> e a centros  $Pb^{3+}$  no segundo<sup>64</sup>. Todos esses centros apresentam bandas de absorção situadas próximo à absorção da banda A (banda de absorção de mais baixa energia) de íons  $Pb^{2+}$ . Observa-se, portanto, no nosso caso, uma rápida formação e relativa saturação de defeitos iniciais mesmo para doses pequenas de radiação conforme observado nas figuras 5-14 e 5-15. Em termos práticos os grandes responsáveis pelas variações acentuadas da concentração de defeitos observadas no  $BaLiF_3:Pb$  foram a temperatura de irradiação e a concentração inicial de impurezas de  $Pb^{2+}$  presentes na amostra. O espectro de absorção complexo observado na região compreendida entre 200 e 400 nm (fig 5-14) deve, provavelmente, também conter as contribuições referentes às absorções de centros  $Pb^0$ ,  $Pb^+$  e  $Pb^{3+}$ . Em vista do grande intervalo de concentrações analisados o estudo desse parâmetro serviu, sobretudo, para delinear regiões de concentração em que ocorre predominância de um determinado tipo de agregado de chumbo e não propriamente o aumento de sua concentração.

Conforme foi visto no capítulo IV, os centros  $Pb^+(1)$  foram identificados em cristais contendo cerca de 0,16 mol% de  $Pb^{2+}$  apresentando bandas de absorção em 744, 487 e 305 nm (17 K) às quais correspondem uma única emissão centrada em 880 nm<sup>40</sup>. Dos estudos de formação de defeitos efetuados no capítulo V-3 verificou-se que as melhores condições de formação desse defeito isolado de outros centros de agregados são obtidas por irradiação a 173 K de cristais tipo [100] contendo concentrações em torno de 0,20 mol% de  $Pb^{2+}$ . A concentração desses defeitos não é substancialmente alterada por iluminação do cristal na região de absorção dos centros F tanto para iluminações a 173 ou 300 K. Esse resultado apresenta uma coerência com os resultados de iluminação dos centros F em  $BaLiF_3$  puro que mostram uma relativa estabilidade a bombeamento fotônico desses centros.

Tanto o aumento da concentração de íons de  $\text{Pb}^{2+}$  como irradiação à temperatura ambiente favoreceram o crescimento da banda absorvedora em 660 nm. A emissão desse defeito ocorre em torno de 800 nm conforme citado nos experimentos de absorção de estado excitado quando a amostra foi excitada por um laser de criptônio (647 nm). A similaridade do comportamento desse defeito com o exibido pelos centros  $\text{F}_2^+$  no  $\text{BaLiF}_3$  nos leva a sugerir que a banda localizada em 660 nm possa ser atribuída à absorção de centros  $\text{F}_2^+$  perturbada por íons de  $\text{Pb}^{2+}$  cuja ação seria responsável pelo deslocamento da banda de absorção do centro  $\text{F}_2^+$  de 630 nm para 660 nm e da banda de emissão correspondente situada em 702 nm para 800 nm. Essa atribuição necessitaria no entanto ser confirmada por outras técnicas tais como ESR (ressonância paramagnética eletrônica) ou ENDOR (dupla ressonância nuclear eletrônica). Do ponto de vista de medidas óticas algum esclarecimento poderia ser obtido por intermédio de medidas de emissão polarizada que deverão constituir um provável trabalho de continuação da tese. O deslocamento da banda de 740 nm para 780 nm, à medida que se aumenta a concentração de íons de  $\text{Pb}^{2+}$  no cristal, deve estar relacionado com a absorção de centros  $\text{Pb}^+(1)$  perturbados pela presença de outro íon de  $\text{Pb}^{2+}$ . De fato, em seus estudos de  $\text{SrF}_2:\text{Pb}$ , Fockele e colaboradores<sup>4</sup> observaram a produção simultânea de centros  $\text{Pb}^+(1)$ ,  $\text{Pb}^+(1)-\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Pb}^0(2)$  em amostras altamente impurificadas. O espectro de excitação dos centros  $\text{Pb}^0(2)$  indica também a ocorrência de três bandas de absorção cuja banda de energia mais baixa é observada em torno de 1016 nm. Levando-se em conta os resultados de iluminação por nós obtido no  $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}$  contendo 1 mol% de Pb (em que iluminação em 260 nm provoca destruição da banda em 1050 nm e crescimento simultâneo das bandas situadas em 660 e 780 nm) poderíamos sugerir que essa banda poderia estar relacionada com a absorção de centros  $\text{Pb}^0(2)$  no  $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}$ .

A análise geral dos resultados obtidos para o  $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}$  evidenciam a dificuldade em se produzir concentrações maiores de centros  $\text{Pb}^+(1)$  isolados por métodos complementares à irradiação. Isso sugere que, por enquanto, a única maneira de se obter maiores densidades óticas desse defeito é aumentar a espessura do cristal utilizado. Uma segunda alternativa, do ponto de vista de desenvolvimento de meios laser ativos, seria analisar as propriedades óticas das outras espécies de defeitos envolvendo o chumbo que, em amostras contendo alto teor da impureza, puderam ser produzidas em maior quantidade. Essa análise poderia constituir outro possível trabalho de continuação ao que aqui está sendo desenvolvido.

## VI. O CENTRO $Pb^{+}(1)$ COMO POSSÍVEL MEIO LASER ATIVO

Uma vez determinadas as propriedades espectroscópicas básicas dos centros  $Pb^{+}(1)$  em cristais de  $BaLiF_3$  estamos finalmente em condições de efetuar algumas considerações acerca do seu possível desempenho como meio laser ativo.

Antes de mais nada lembrando-se que a denominação laser é um acrônimo para as palavras “light amplification by stimulated emission of radiation”, o nosso problema principal consiste em estabelecermos as condições em que essa amplificação possa ser efetuada.

Conforme mostrado no capítulo II.1, os centros de cor apresentam um sistema de bombeamento ótico de quatro níveis esquematizado na figura 6-1 onde a excitação dos defeitos é descrita por uma transição ótica entre os níveis fundamental 1 e o nível excitado 3. A emissão fluorescente corresponde à transição entre o nível metaestável 2 e o nível 4 e ocorre com uma probabilidade de decaimento dada por  $A_{24} = 1/\tau_r$  (coeficiente de Einstein para a emissão) onde  $\tau_r$  é o tempo de vida radiativo. As transições do nível 3 para 2 e do nível 4 para 1 correspondem a transições envolvendo relaxações da rede que ocorrem num tempo muito rápido ( da ordem de  $10^{-12}$  segundos)

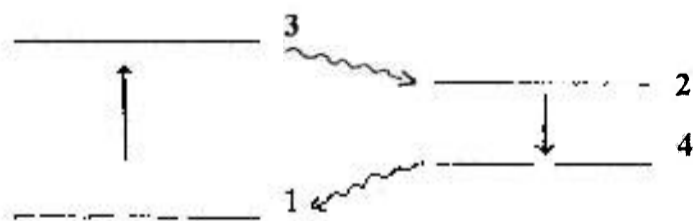


Figura 6-1: Diagrama simplificado do ciclo ótico de absorção e emissão de centros de cor.

via processos não radiativos de forma que as populações dos níveis 3 e 4 podem ser consideradas desprezíveis e, em termos de população de níveis durante o processo de excitação, apenas os níveis 1 e 2 devem ser considerados.

Considerando-se  $N_1$  a população de defeitos do estado fundamental,  $N_2$  a população do estado excitado e  $N_0 = N_1 + N_2$  a densidade total de centros, a variação da população em cada estado induzida por um bombeamento óptico  $W_{12}$  pode ser expressa por:

$$dN_2/dt = -dN_1/dt = W_{12} N_1 - N_2/\tau_r - W_{21} N_2 \quad (6-1)$$

onde o primeiro termo corresponde à taxa de bombeamento do estado fundamental, o segundo representa a depopulação decorrente da probabilidade de emissão radiativa espontânea e o último descreve a fração de defeitos que decaem por emissão estimulada pelo campo eletromagnético de intensidade  $I_l$ . Em condições de bombeamento contínuo,  $dN_2/dt = 0$  e na ausência de ação laser  $W_{21} = 0$ , de forma que a equação 6-1 resulta em:

$$N_2 = W_{12} N_1 \tau_r \quad (6-2)$$

De acordo com a expressão 2-24  $W_{12} = \sigma_a I_a$  de forma que a população do nível metaestável pode ser descrita como:

$$N_2 = \sigma_a I_a N_1 \tau_r \quad (6-3)$$

o que mostra que a população invertida para a ação laser é, nesse caso, proporcional à intensidade absorvida pela amostra. Levando-se em conta que  $N_1 = N_0 - N_2$ , a densidade de população invertida pode ser expressa em termos da concentração total de centros absorvedores  $N_0$  como:

$$N_2 = \frac{\sigma_a I_a \tau_r}{1 + \sigma_a I_a \tau_r} N_0 \quad (6-4)$$

Definindo-se uma potência de saturação  $I_s = 1/(\sigma_a \tau_r)$  a expressão 6-4 pode ser reescrita como:

$$N_2 = N_0 \frac{I_a/I_s}{(1 + I_a/I_s)} \quad (6-5)$$

No caso em que  $I_a \ll I_s$ ,  $\sigma_a N_0 = K$  que é o coeficiente de absorção introduzido na expressão 3-2. Nessas condições a população invertida  $N_2$  pode ser reescrita como:

$$N_2^0 \cong I_a \tau_r K \quad (6-6)$$

Do ponto de vista da ação laser o ganho líquido de um meio excitado uniformemente é definido como  $G = I/I_0 = \exp(\alpha x)$  onde  $x$  é o comprimento do meio de ganho. O coeficiente de ganho líquido  $\alpha = \alpha_G - \alpha_L$ , onde  $\alpha_G$  corresponde ao coeficiente de ganho calculado para a emissão estimulada e  $\alpha_L$  corresponde ao coeficiente de perdas devido a espalhamento, auto absorção, reflexão nas superfícies, etc... Naturalmente, apenas quando  $\alpha_G > \alpha_L$  haverá um ganho líquido positivo. O coeficiente  $\alpha_G$ , portanto, constitui a grandeza mais relevante para a obtenção da ação laser e representa o ganho por comprimento unitário, também conhecido como coeficiente de ganho de pequeno sinal ("small-signal gain"). Para valores altos de  $\alpha_G$  pode-se tolerar perdas maiores de cavidade, o alinhamento da cavidade torna-se menos crítico, pode-se atingir eficiências maiores mais facilmente e pode-se ainda atingir intervalos de sintonia mais largos. Nesse trabalho estamos interessados apenas em avaliar a contribuição para o ganho  $\alpha_G$  que pode ser expresso em termos da secção de choque de emissão estimulada  $\sigma_e$  como:

$$\alpha_G = \sigma_e N_2 \quad (6-7)$$

onde  $\sigma_e$ , no pico de uma banda luminescente de formato gaussiano, é dado pela expressão 2-30. Para um meio de comprimento L o ganho total é dado por  $\alpha_G L$ . Levando-se em conta as expressões 6-5 para  $N_2$  e 2-30 para  $\sigma_e$  obtem-se:

$$\alpha_G = \sigma_e N_0 \frac{I_a/I_s}{(1 + I_a/I_s)} \quad (6-8)$$

Para bombeamento de baixa intensidade, o coeficiente de absorção  $K = N_0 \sigma_a$  e lembrando-se que  $I_s = 1/(\sigma_a \tau_r)$  a expressão 6-8 para o ganho pode ser reescrita como:

$$\alpha_G = \sigma_e K I_a \tau_r \frac{1}{(1 + I_a/I_s)} \quad (6-9)$$

Ainda em condições de bombeamento de baixa intensidade a densidade de população do estado excitado é dada pela expressão 6-6 de forma que a expressão final para o ganho pode ser descrita como:

$$\alpha_G = \alpha_0 \frac{1}{(1 + I_a/I_s)} \quad (6-10)$$

onde  $\alpha_0 = \sigma_e N_2^0$  é o coeficiente de ganho de pequeno sinal ( não saturado). Levando-se novamente em conta as expressões 2-30 e 6-6 o coeficiente de pequeno sinal para o pico da banda será expresso por<sup>11</sup>:

$$\alpha_0 = \frac{2}{\Lambda v} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\lambda^2 \eta K I_a}{8\pi n^2 E_a} \quad (6-11)$$

onde  $I_a$  = intensidade de bombeamento (fótons.  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) e  $E_a$  é a energia do fóton de bombeamento.

Apenas a título de ilustração, a fim de se compreender melhor os requisitos espectroscópicos básicos para a obtenção da ação laser é interessante conhecer-se a condição de oscilação laser<sup>65</sup> expressa por:

$$e^{(\alpha_v - \alpha_l)x} \sqrt{R_1 R_2} = 1 \quad (6-12)$$

onde a expressão acima refere-se a um sistema constituído por um meio com ganho  $\alpha_v$ , de espessura  $x$ , colocado dentro de um ressonador ótico com espelhos de refletividade  $R_1$  e  $R_2$ . Conforme já citado anteriormente  $\alpha_l$  corresponde ao coeficiente de perda por passo e  $\alpha_v$  ao ganho ótico por passo. O fator de ganho de limiar (não saturado) necessário é, portanto, dado por:

$$\alpha_v x = \alpha_l x - \ln \sqrt{R_1 R_2} \quad (6-13)$$

Algumas considerações de ordem prática tais como as efetuadas por Gellermann<sup>12</sup> podem ser efetuadas no sentido de avaliar-se os valores limiares necessários para as grandezas em questão a fim de se obter as condições de oscilação laser. Para espelhos tal que  $R_1 \approx 1$  (alta refletividade) e  $R_2 \equiv R = 1 - T \approx 1$ , o termo  $-\ln \sqrt{R_1 R_2}$ , na equação acima, pode ser aproximado pelo acoplamento de saída  $T/2$ . Assumindo-se um fator de perda interno razoável  $L = \alpha_l x = 3\%$  e um acoplamento de saída  $T$  da ordem de  $4\%$ , o coeficiente de ganho por passo  $\alpha_v x$  para o meio ativo deve ser da ordem de  $5\%$  de forma a se obter a ação laser.

A densidade de população invertida mínima necessária pode ser estimada a partir das equações 6-7 e 6-13 resultando em :

$$N_2(\text{limiar}) = \frac{\alpha_G(\nu_0)}{\sigma_e(\nu_0)} = \frac{L + T}{x \sigma_e(\nu_0)} \quad (6-14)$$

Levando-se em conta a expressão 2-30 para a secção de choque de emissão  $\sigma_e$ ,  $N_2(\text{limiar})$  pode ser reescrito como:

$$N_2(\text{limiar}) = \frac{(L+T)}{x} \frac{8\pi n^2}{\lambda^2} \frac{\tau}{\eta} 1,07\Delta\nu \quad (6-15)$$

Para os centros  $Tl^0(1)$  em KCl,  $N_2(\text{limiar})$  é da ordem de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  assumindo-se um ganho total de 5% e um cristal de espessura de 0,2 cm que também corresponde ao limiar para vários centros de cor. No caso do  $BaLiF_3$ , em condições equivalentes, esse limiar seria da ordem de  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Do estudo da formação de defeitos no  $BaLiF_3:Pb$  apresentada no capítulo V verificou-se que, nas condições de produção de maior concentração de centros  $Pb^+(1)$  isolados (amostras contendo cerca de 0,2 mol% de  $Pb^{2+}$ ), o coeficiente de absorção correspondente é  $K \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ . Assumindo-se que a secção de choque de absorção seja  $3,8\sigma_e$  (tal como verificado para os centros  $Tl^0(1)$  em KCl<sup>18</sup>) a densidade de centros  $Pb^+(1)$  disponíveis será da ordem de  $6,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  o que praticamente corresponde à densidade mínima de população invertida necessária se fosse utilizado um meio com espessura de 0,2 cm. Na prática, conforme pode ser visto na expressão 6-5, a densidade de população invertida é sempre inferior à concentração inicial de defeitos de forma que haveria necessidade de se utilizar cristais mais espessos. Pela expressão 6-15 verifica-se que se for utilizado um meio ótico de comprimento 0,7 cm, o  $N_2(\text{limiar})$  diminui para aproximadamente  $1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  o que representa um quarto da concentração inicial de defeitos disponíveis. Nesse caso estaríamos em condições de obter uma densidade de população invertida acima das condições de limiar dependendo da intensidade de luz de excitação utilizada.

Feitas as considerações básicas acima estamos agora em condições de avaliar o coeficiente de ganho ótico para os centros  $Pb^+(1)$  em cristais de  $BaLiF_3:Pb$  e compará-lo com os valores obtidos para os centros  $Pb^+(1)$  em cristais de  $KMgF_3$  e haletos alcalino-terrosos. Para simplificar vamos considerar o ganho ótico desses centros nos vários cristais para uma mesma densidade de população invertida  $N_2 = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Nesse caso é mais fácil avaliar o coeficiente de ganho  $\alpha_G$  a partir da equação 6-7. A 77 K a secção de choque de emissão  $\sigma_e$  para o  $BaLiF_3:Pb$ <sup>42</sup> é  $4,0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  o que resulta num valor de  $\alpha_G = 0,04 \text{ cm}^{-1}$ . O coeficiente de ganho no  $BaLiF_3:Pb$  corresponde apenas à metade do ganho obtido para esses centros em cristais de  $KMgF_3:Pb$  e a um terço do valor obtido

para o ganho em cristais de BaF<sub>2</sub> e para os centros Tl<sup>0</sup>(1) em cristais de KCl conforme pode ser visto na tabela 6-1.

**Tabela 6-1**

Ganho ótico e características da emissão luminescente para os centros Pb<sup>+</sup>(1) em cristais fluorados. Os parâmetros referentes ao centro laser ativo Tl<sup>0</sup>(1) em KCl também são mostrados a título de comparação. Os dados correspondem a medidas efetuadas a 77 K a menos que esteja explicitamente indicado.

Cristal	n	r <sub>0</sub> (Å)	Centro	α <sub>0</sub> (cm <sup>-1</sup> )	λ <sub>0</sub> (μm)	Δν (10 <sup>13</sup> s <sup>-1</sup> )	τ (μs)	σ <sub>e</sub> (cm <sup>2</sup> )
BaLiF <sub>3</sub>	1,544	2,83	Pb <sup>+</sup> (1)	0,04	0,886	2,49	1,22	4,0x10 <sup>-18</sup>
KMgF <sub>3</sub> *	1,41	2,81	Pb <sup>+</sup> (1)	0,08	0,908	3,92	0,500	7,9x10 <sup>-18</sup>
BaF <sub>2</sub> **	1,450	2,69	Pb <sup>+</sup> (1)	0,12	1,173	4,02	≅0,500	1,2x10 <sup>-17</sup>
SrF <sub>2</sub> **	1,413	2,51	Pb <sup>+</sup> (1)	0,09	1,058	4,57	≅0,500	9,2x10 <sup>-17</sup>
CaF <sub>2</sub> **	1,400	2,36	Pb <sup>+</sup> (1)	0,07	0,948	4,79	≅0,500	7,2x10 <sup>-18</sup>
KCl***	1,47	3,15	Tl <sup>0</sup> (1)	0,13	1,503	2,01	1,6	1,3x10 <sup>-17</sup>

\* dados experimentais compilados da referência 2 e 3.

\*\* medidas efetuadas a 10 K. Dados experimentais obtidos da referência 4.

\*\*\* dados compilados da referências 17 e 66.

Analisando-se a tabela 6-1 verificamos que, dentre os cristais fluorados listados, o menor valor para a secção de choque de emissão σ<sub>e</sub> para os centros Pb<sup>+</sup>(1) é justamente o apresentado pelos cristais de BaLiF<sub>3</sub>:Pb. Como a secção de choque de emissão é uma característica do defeito investigado, a única forma de se obter um ganho ótico de pequeno sinal para o BaLiF<sub>3</sub> compatível com o obtido para o KMgF<sub>3</sub>

seria aumentar a densidade de população invertida  $N_2$ . Da equação 6-4 observamos que  $N_2$  depende do coeficiente de absorção no comprimento de onda de excitação da amostra e da intensidade do feixe de luz de bombeamento. Do ponto de vista das condições da amostra a solução seria obter coeficientes de absorção  $K$  maiores na banda de absorção de mais baixa energia dos centros  $Pb^+(1)$ . O problema poderia então ser contornado obtendo-se uma maior concentração de centros  $Pb^+(1)$  inicial.

Antes de se prosseguir com a discussão a respeito dos centros  $Pb^+(1)$  no  $BaLiF_3:Pb$  como um possível meio laser ativo, seria interessante tecer alguns comentários a respeito das características da emissão laser obtida em cristais de  $KMgF_3:Pb$ . Flassak e colaboradores<sup>3</sup> observaram ação laser sintonizável no intervalo compreendido entre 855 e 965 nm a 77 K, bombeando um cristal de 2,7 mm de espessura com um laser de criptônio (647 nm). O cristal utilizado continha 0,06 mol % de  $Pb^{2+}$  e foi irradiado com raios-X à temperatura ambiente obtendo-se uma densidade ótica da ordem de 0,4 (77 K), o que equivale a um coeficiente de absorção  $K = 3,41 \text{ cm}^{-1}$ . Potências máximas de saída da ordem de 230 mW foram obtidas com potência de excitação de 2,3W que sofreram, no entanto, um decaimento de 10 a 15 % de seu valor inicial após 30 minutos de bombeamento. Potência limiar da ordem de 100mW foram registradas. Para potências de excitação baixas,  $P_{exc}=480\text{mW}$ , e em operação modulada, a potência de saída de 13 mW sofre apenas um ligeiro decaimento (praticamente constante para mais do que uma hora de operação)<sup>2</sup>.

No tocante a centros  $Tl^0(1)$  em KCl, ação laser contínua a 77K foi observada no intervalo compreendido entre 1,4 e 1,6  $\mu\text{m}$  para cristais de 1,7 mm de espessura irradiados com elétrons de 1,5 MeV a  $-130^\circ\text{C}$  e iluminados por 10 minutos a  $-30^\circ\text{C}$ . Para potências de bombeamento de 6W (laser de Nd:YAG) Mollenauer e colaboradores<sup>66</sup> obtiveram uma potência máxima de saída de 1,2W. Apesar de não ter sido mencionado nesse artigo em particular a densidade ótica de defeitos formados, sabe-se que é possível atingir coeficientes de absorção da ordem de  $20 \text{ cm}^{-1}$  ( a secção de choque de absorção<sup>18</sup> é  $\approx 5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  o que implica que a concentração de defeitos é da ordem de  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) para a banda de absorção situada em 1040 nm. Os centros  $Tl^0(1)$  portanto além de apresentarem uma secção de choque de emissão alta ( $1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ) comparada aos centros  $Pb^+(1)$  podem ser produzidos em grande quantidade o que resulta num coeficiente de ganho de pequeno sinal maior.

No tocante a centros  $Pb^{+}(1)$  no  $BaLiF_3$  consideremos agora um exemplo prático de uma possível fonte de bombeamento para a qual iremos calcular tanto a densidade de população invertida como o ganho de pequeno sinal para o respectivo sistema. Na prática é possível se dispor de um laser de diodo emitindo em 797 nm ( 1,56 eV) com potência máxima de 4 W. É possível focalizar-se esse feixe numa área de  $10^{-4} \text{ cm}^2$  com potências disponíveis de até 1,8W o que equivale a uma intensidade de bombeamento da ordem de  $18 \text{ KW/cm}^2$  ou  $7,2 \times 10^{22}$  fótons/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ . Lembrando-se que a intensidade de saturação  $I_s = hv/(\sigma_a \tau)$  onde  $hv$  é a energia do fóton de bombeamento,  $\sigma_a \approx 3,8\sigma_e$  ( $1,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ) para os centros  $Pb^{+}(1)$  e  $\tau$  é o tempo de decaimento do estado excitado ( $1,22 \mu\text{s}$ ) obtem-se  $I_s = 13,5 \text{ KW/cm}^2$ . Da expressão 6-5 verifica-se portanto que  $N_2 \approx 0,6 N_0$  corresponde à população invertida pelo laser de diodo. Como foi estimado acima a densidade inicial de centros nas amostras que contem centros  $Pb^{+}(1)$  isolados é  $N_0 \approx 6,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  o que implica que  $N_2 = 3,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Para esse sistema de bombeamento o ganho de pequeno sinal  $\alpha_0$ , calculado pela expressão 6-11 resulta em  $0,14 \text{ cm}^{-1}$  (considerando-se que no comprimento de onda da excitação o coeficiente de absorção da amostra  $K \approx 0,4 \text{ cm}^{-1}$ ). Isso implica que, da expressão 6-10  $\alpha_G = 0,06 \text{ cm}^{-1}$ . É interessante remarcar-se que nesse sistema escolhido, os defeitos estão sendo excitados na cauda da banda. Se o bombeamento fosse efetuado de forma mais eficiente (no pico da banda onde  $K \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ ) obteríamos um coeficiente de ganho de pequeno sinal comparável ao obtido para os centros  $Tl^0(1)$ . Como foi discutido anteriormente o ganho total  $\alpha_G L$  deve ser da ordem de 5% para a obtenção da ação laser o que indica que no esquema de bombeamento acima proposto é necessário utilizar-se amostras com espessura superior a 8 mm.

## VII. CONCLUSÕES GERAIS

No presente trabalho foram produzidos, identificados e determinados os parâmetros espectroscópicos fundamentais de centros  $Pb^{+}(1)$  em cristais de  $BaLiF_3$ , visando determinar o seu potencial como meio laser ativo. Os resultados obtidos para esses centros no  $BaLiF_3$  foram frequentemente comparados aos dados obtidos com o centro isoeletrônico  $Tl^{0}(1)$  em  $KCl$  cujas propriedades são bem conhecidas como um meio laser ativo. Também foram comparados às características apresentadas por esse tipo de defeito em outros cristais fluorados tais como o  $KMgF_3$  e os fluoretos alcalino-terrosos. Visto que os centros  $Pb^{+}(1)$  resultam da interação entre impurezas de  $Pb^{2+}$  com centros de cor, a presente investigação também incluiu um estudo do processo de otimização da formação de defeitos induzidos pela irradiação com elétrons ou com raios gama em cristais de  $BaLiF_3:Pb$  e  $BaLiF_3$  puro. Esse processo incluiu um estudo da dependência da formação de defeitos no  $BaLiF_3$  em função de quatro parâmetros distintos: temperatura e dose de irradiação, direção de crescimento do cristal e concentração inicial de chumbo presente na amostra.

Como resultado da caracterização espectroscópica de centros  $Pb^{+}(1)$  em cristais de  $BaLiF_3:Pb$  podemos destacar a observação de uma emissão centrada em 880 nm com largura total de 0,103 eV (77 K) cujo pico se desloca para 898 nm à temperatura ambiente. Essa emissão pode ser excitada por três bandas de absorção situadas em 744, 487 e 305 nm (77 K) conforme determinado pelos espectros de excitação da amostra. A banda de absorção de mais baixa energia situada em 744 nm apresenta uma largura total de 0,210 eV (77 K) e sofre um deslocamento para 775 nm à temperatura ambiente. Essas bandas de absorção ajustam-se perfeitamente ao modelo de campo cristalino desenvolvido para os centros  $Tl^{0}(1)$  em  $KCl$ , com parâmetro de spin órbita efetivo  $\Delta = 1,45$  eV e parâmetros de intensidade de campo cristalino  $\gamma_a = 0,52$  eV para a absorção e  $\gamma_e = 0,26$  eV para a emissão. O tempo de decaimento experimental para essa emissão é

de 1,25  $\mu\text{s}$  e apresentou-se praticamente constante para todo o intervalo de temperaturas investigado entre 10 e 300 K, tal como observado para a emissão de centros  $\text{Tl}^0(1)$  em KCl, o que sugere uma eficiência quântica de luminescência unitária para esse tipo de centro. A intensidade de oscilador  $f_1$  para a configuração de estado relaxado foi determinada a partir dos dados experimentais como  $f_1 = 0,0029$ . A secção de choque de emissão para os centros  $\text{Pb}^+(1)$  obtida foi  $\sigma_e = 4,0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  a 77 K e esse valor decai para a metade à temperatura ambiente.

Do estudo de otimização de formação de defeitos no  $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}$  observou-se que a maior concentração de defeitos  $\text{Pb}^+(1)$  isolados é obtida por irradiação de cristais contendo cerca de 0,2 mol % de  $\text{Pb}^{2+}$  crescidos na direção [100] e irradiados a  $-100^\circ\text{C}$ , com doses da ordem de 500 kGy, para irradiação com elétrons de 1,5 MeV e 0,3 mA. Ocorre uma rápida saturação de defeitos com a dose de radiação recebida, indicando a alta eficiência dos íons de chumbo como aprisionadores de elétrons. Para concentrações maiores, até 0,5 mol% aproximadamente, a concentração de defeitos formados é maior ocorrendo porém formação concomitante, em proporções iguais ou maiores, de defeitos absorvedores em 660 nm também relacionados a íons de chumbo associados a agregados maiores de centros de cor. Esse tipo de defeito apresenta emissão em 800 nm e sua produção é favorecida tanto pelo aumento da temperatura de irradiação como pela concentração de defeitos presentes na amostra. A intensidade da banda de absorção desse defeito também aumenta moderadamente como resultado do processo de ativação térmica de defeitos à temperatura ambiente, no escuro. Em vista da semelhança de comportamento apresentada com centros  $\text{F}_2^+$  no  $\text{BaLiF}_3$  puro acreditamos que este defeito deva corresponder a centros  $\text{F}_2^+$  perturbados pela presença de chumbo. Para concentrações bem maiores do que 0,5 mol% a banda de absorção situada em 744 nm sofre um deslocamento para 780 nm indicando a presença de centros  $\text{Pb}^+(1)$  modificados pela presença de outros defeitos, provavelmente pela presença de dímeros de chumbo.

Do estudo da formação de defeitos em cristais de  $\text{BaLiF}_3$  puro pudemos constatar a eficiente produção de centros F e  $\text{F}_2$  como produtos primários da irradiação. A presença de chumbo na amostra inibe a formação de centros  $\text{F}_2$  para concentrações acima de 0,15 mol%. Não foi possível se obter a produção de centros F isolados, mesmo para irradiações efetuadas a 77 K contrariamente ao reportado para cristais de

KMgF<sub>3</sub>. Curiosamente, o processo de ativação térmica à temperatura ambiente indicou comportamentos distintos, no tocante à formação de agregados maiores de centros F, para cristais crescidos nas direções [100] e [111]. O processo de agregação de defeitos primários nos cristais crescidos na direção [111] é mais lento levando a produtos finais distintos. Em cristais crescidos ao longo da direção [100] e irradiados à temperatura ambiente o efeito mais notório foi a formação de defeitos que apresentam banda de absorção em 632 nm com emissão situada em 702 nm (12 K). Concentrações altas desse defeito são obtidas decorrentes do processo de ativação térmica à temperatura ambiente (densidade ótica da ordem de 2 para cristais de 2mm de espessura) ou aquecimento da amostra a 50 ou 60 °C. Acreditamos que esse defeito deva corresponder a centros F<sub>2</sub><sup>+</sup> conforme previsto pelo ajuste de sua banda de absorção ao modelo de níveis de energia para a molécula de H<sub>2</sub><sup>+</sup> imersa num meio de campo dielétrico igual ao do cristal estudado. Em cristais crescidos na direção [111] os centros F<sub>2</sub><sup>+</sup> só foram observados num estágio secundário de agregação e em concentrações bem inferiores às observadas para cristais crescidos ao longo da direção [100]. Essa diferença de comportamento apresentada entre os dois cristais deve estar ligada à introdução de tipos distintos de defeitos intrínsecos no cristal durante o processo de crescimento dos mesmos.

Das medidas de absorção de estado excitado verificou-se que os centros F<sub>2</sub><sup>+</sup> no BaLiF<sub>3</sub> puro não apresentam absorção de estado excitado na região da banda de absorção e de emissão do defeito. Para os cristais de BaLiF<sub>3</sub>:Pb, no entanto, a excitação dos cristais com laser de criptônio pode induzir luminescência proveniente de dois tipos diferentes de defeitos, ambos envolvendo íons de chumbo, e cujas absorções ocorrem em 660 e 744 nm. Nessas condições observa-se uma absorção de estado excitado na região de absorção dos centros Pb<sup>+(1)</sup>. Em amostras onde ocorre excitação preferencial da luminescência dos centros Pb<sup>+(1)</sup> a intensidade dessa absorção de estado excitado diminui consideravelmente indicando a possibilidade de que essa absorção não seja proveniente dos centros Pb<sup>+(1)</sup>. Essas medidas indicam que a excitação dos centros Pb<sup>+(1)</sup> deve ser feita na metade da banda de energia menor ( $\lambda > 740$  nm) o que poderia ser feito com um laser de diodo. As medidas de absorção de estado excitado também devem ser repetidas nessas condições de bombeamento para que se possa ter uma resposta definitiva da presença ou não de absorção de estado excitado.

Um possível esquema de bombeamento de cristais de  $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}$  contendo 0,2 mol% de  $\text{Pb}^{2+}$  irradiados a  $-100^\circ\text{C}$  com laser de diodo (797 nm) a uma potência de 1,8 W fornece uma estimativa para o ganho de pequeno sinal da ordem de  $0,06\text{ cm}^{-1}$ . Nessas condições de bombeamento é necessário utilizar-se amostras mais espessas ( $x > 8$  mm) do que as utilizadas para o bombeamento de centros  $\text{TI}^0(1)$  em KCl.

Do estudo de otimização da formação de defeitos em  $\text{BaLiF}_3:\text{Pb}$  irradiados verificou-se ainda que os centros absorvedores em 660 nm ( com emissão em 800 nm) são produzidos mais facilmente e possuem densidade ótica superior à correspondente aos centros  $\text{Pb}^+(1)$ , dependendo das condições de irradiação utilizadas e da concentração inicial de chumbo presente na amostra. Essa constatação sugere uma possível investigação desse tipo de defeito como um meio potencialmente laser ativo. No tocante a  $\text{BaLiF}_3$  puro, do ponto de vista da ação laser, seria interessante investigar-se mais detalhadamente as características espectroscópicas dos centros  $\text{F}_2^+$  em cristais crescidos na direção [100] e suas condições de estabilidade térmica e por iluminação do defeito.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. GELLERMANN, F. LUTY AND C.R. POLLOCK, "Optical Properties and Stable, Broadly Tunable CW Laser Operation of New  $F_A$ -Type Centers in  $Tl^+$ -Doped Alkali Halides", *Opt. Commun.* **39**, 391 (1981).
- [2] G. HÖRSCH AND H.J. PAUS, "A New Color Center Laser on the Basis of Lead-doped  $KMgF_3$ ", *Opt. Commun.* **60**, 69 (1986).
- [3] W. FLASSAK, A. GÖTH, G. HÖRSCH AND H.J. PAUS, "Tunable Color Center Lasers with Lead- and Copper-Doped  $KMgF_3$ ", *IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 1070 (1988).
- [4] M. FOCKELE, F. LOHSE, J.M. SPAETH AND R.H. BARTRAM, "Identification and Optical Properties of Axial Lead Centers in Alkaline-Earth Fluorides". *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 13 (1989).
- [5] F. LOHSE, M. FOCKELE AND J.M. SPAETH, " $Pb^{+}(1)$  Centres in Alkaline Earth Fluorides", *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* **16**, 275 (1987).
- [6] J.M. SPAETH, R.H. BARTRAM, M. RAC AND M. FOCKELE, "Upconversion by Excited State Absorption of  $Pb^{+}(1)$  Centres in Alkaline-Earth Fluorides", *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 5013 (1991).
- [7] L. PRADO E N.D. VIEIRA JR., "Propriedades Óticas de Centros de Íons Metálicos Associados a Centros de Cor Potencialmente Lasers Ativos em Matrizes Sólidas", *IV Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações*, Instituto de Proteção ao Vôo, São José dos Campos, S.P., 8 a 10 de outubro de 1990, Anais vol. II, 363-73.
- [8] S.P. MORATO, N.D. VIEIRA JR., M.M. F. VIEIRA, L. GOMES, S.L. BALDOCHI, L. PRADO, W. DE ROSSI, F.E. COSTA, E. MARTINS, M. DUARTE, F.L. CARNAVAN, R.E. SAMAD, "Desenvolvimento de Lasers Sintonizáveis em Matrizes Sólidas", *V*

*Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-S.P., 26 a 28 de outubro de 1992, Anais , pg 31-34.

- [9] B. FRITZ AND E. MENKE, "Laser Effect in KCl with  $F_A(\text{Li})$  Centers", *Solid State Commun.* **3**, 61 (1965).
- [10] L.F. MOLLENAUER AND D.H. OLSON, "A Broadly Tunable CW Laser Using Color Centers", *Appl. Phys. Lett.* **24**, 386 (1974).
- [11] L.F. MOLLENAUER, in "Tunable Lasers" (edited by L.F. Mollenauer and J.C. White) cap.6 Springer, Berlin (1987).
- [12] W. GELLERMANN, "Color Center Lasers", *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 249 (1991).
- [13] A. PENZKOFER, "Solid State Lasers", *Prog. Quant. Electr.* **1988**, 291 (1988).
- [14] T.T. BASIEV, S.B. MIROV AND V.V. OSIKO, "Room-Temperature Color Center Lasers", *IEEE J. Quant. Electron.* **24** (6), 1052 (1988).
- [15] W.B. FOWLLER (editor) "Physics of Color Centers" Academic Press, New York (1968).
- [16] C.E. MOORE, "Atomic Energy Levels-vol III", *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.)*, **35/V.III**, 282 pages (1971).
- [17] L.F. MOLLENAUER, N.D. VIEIRA JR. AND L. SZETO, "Optical Properties of the  $\text{TI}^0(1)$  Center in KCl", *Phys. Rev. B* **27**, 5332 (1983).
- [18] N.D. VIEIRA JR., "Estudos dos Defeitos  $\text{TI}^0(1)$  e  $\text{In}^0(1)$  em Haletos Alcalinos: Protótipo de um Centro de Cor como um Meio Laser Ativo", Tese de Doutorado - IFUSP (1986).
- [19] M. FOCKELE, F.J. AHLERS, F. LOHSE, J.M. SPAETH AND R.H. BARTRAM, "Optical Properties of Atomic Thallium Centres in Alkali Halides", *J.Phys.C: Solid State Phys.* **18**, 1963 (1985).
- [20] F.J. AHLERS, F. LOHSE, TH. HANGLEITER, J.M. SPAETH AND R.H. BARTRAM, "Optical Properties of Atomic Gallium and Indium Centres in KCl", *J.Phys.C: Solid State Phys.* **17**, 4877 (1984).

- [21] B. DI BARTOLO, "Optical Interactions in Solids", cap.17. John Wiley and Sons, Inc., (1968).
- [22] D.L. DEXTER, "Absorption of Light by Atoms in Solids", *Phys. Rev.* **101**, 48 (1956).
- [23] A. BOUMRICHE, P. SIMON, M. ROUSSEAU, J.Y. GESLAND AND F. GERVAIS, "Infrared Dielectric Dispersion of BaLiF<sub>3</sub>", *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 5613 (1989).
- [24] S.L. BALDOCHI, "Síntese e Crescimento de Cristais de BaLiF<sub>3</sub> Puros e Dopados com Pb", Tese de Doutorado - IPEN (1993).
- [25] F.S. GALASSO, "Structure and Properties of Inorganic Solids", International Series of Monographs in Solid State Physics vol 7, Pergamon Press (1970).
- [26] S. HAUSSÜHL, R. LECKEBUSH, K. RECKER, "Elastische und Thermoelastische Konstanten des LiBaF<sub>3</sub>", *Z. Naturforsch.* **27a**, 1022 (1972).
- [27] R.D. SHANNON, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst. A* **32**, 751(1976).
- [28] S.L. BALDOCHI AND J.Y. GESLAND, "Crystal Growth of Pure and Lead Doped Barium-Lithium Fluoride", *Mat. Res. Bull.* **27**, 891 (1992).
- [29] N. KRISTINPOLLER AND B. TRIEMAN, "Irradiation Effects in Perovskite-Type Fluorides", *Rad. Effects* **72**, 201 (1983).
- [30] E. MARTINS, N.D. VIEIRA JR, S.L. BALDOCHI, S.P. MORATO AND J.Y. GESLAND, "Optical Spectroscopy Properties of BaLiF<sub>3</sub> doped with Ni<sup>2+</sup>", *J. Lumin.* **62**, 281 (1994).
- [31] M. MORTIER, J.Y. GESLAND, B. PIRIOU, J.Y. BUZARÉ AND M. ROUSSEAU, "Spectroscopic Studies of Ni<sup>2+</sup> or Cr<sup>3+</sup>-Doped BaLiF<sub>3</sub>", *Opt. Mater.* **4**, 115 (1994).
- [32] S.L. BALDOCHI, A.M.E. SANTO, E. MARTINS, M. DUARTE, M.M.F. VIEIRA, N.D. VIEIRA JR AND S.P. MORATO, "Growth and Characterization of BaLiF<sub>3</sub>:TM (Ni<sup>2+</sup>,Co<sup>2+</sup>) for Laser Applications", *J. Crystal Growth* **166**, 375 (1996).

- [33] A.V. CHADWICK, S.R. DAVIS, J.F. DE LIMA, M.E.G. VALERIO AND S.L. BALDOCHI, "An EXAFS Study of the Ni dopant site in BaLiF<sub>3</sub>", *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, 10679 (1996).
- [34] S. LIZZO, A. MEIJERINK, G.J. DIRKSEN AND G. BLASSE, "Luminescence of Cu<sup>+</sup> in Some Fluoride Perovskites", *Chem. Phys. Letters* **253**, 108 (1996).
- [35] A. MEIJERINK, "Spectroscopy and Vibronic Transitions of Divalent Europium in LiBaF<sub>3</sub>", *J. Lumin.* **55**, 125 (1993).
- [36] A. MEIJERINK, G.J. DIRKSEN, "Spectroscopy of Divalent Samarium in LiBaF<sub>3</sub>", *J. Lumin.* **63**, 189 (1995).
- [37] S.F. SABATO, "Determinação Espectrográfica Semi-Quantitativa Geral Usando-se Óxido de Germânio e Grafita como Diluentes", São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Procedimento de Análises Químicas e Isotópicas, IPEN-QI012 1989).
- [38] W.E. FORSYTHE, in "Measurement of Radiant Energy" (edited by W.E. Forsythe), cap.1 McGraw-Hill Book Company, Inc. (1937).
- [39] K.P. OBOOTH, F.J. LOHMEIER AND F. FISCHER, "VUV and UV Spectroscopy of Pb<sup>2+</sup> and Bi<sup>3+</sup> Centres in Alkaline-Earth Fluorides", *Phys. Stat. Sol.(b)* **154**, 789 (1989).
- [40] L. PRADO, N.D. VIEIRA JR., S.L. BALDOCHI, S.P. MORATO and J.Y. Gesland, "Optical Properties of Pb<sup>+</sup>(1) Centers in BaLiF<sub>3</sub> Crystals", *Solid State Commun.* **87**, 41 (1993).
- [41] L. PRADO, J.P. DENIS, N. TERCIER, N.D. VIEIRA JR, S.L. BALDOCHI E S.P. MORATO, "Propriedades Dinâmicas da Fluorescência de Centros Pb<sup>+</sup>(1) em BaLiF<sub>3</sub>:Pb", *V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-S.P., 26 a 28 de outubro de 1992, Anais , pg 219-222.
- [42] L. PRADO, N.D. VIEIRA JR., S.L. BALDOCHI, S.P. MORATO, J.P. DENIS, N.TERCIER AND B. BLANZAT, "Temporal Dependence of the Emission Band of Pb<sup>+</sup>(1) Color Centers in BaLiF<sub>3</sub>:Pb Crystals", *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 413 (1996).

- [43] M. FOCKELE, F. LOHSE AND J.M. SPAETH, "The Structure of  $Pb^+$  Laser Centres in  $KMgF_3$  from Optically Detected Electron Spin Resonance and Electron Nuclear Double Resonance", *Israel. J. Chem.* **29**, 13 (1989).
- [44] T.P.P. HALL AND A. LEGGEAT, "Defect Centres in  $KMgF_3$  Produced by X-Irradiation at Room Temperature", *Solid State Commun.* **7**, 1657 (1969).
- [45] C.R. RILEY AND W.A. SIBLEY, "Color Centers in  $KMgF_3$ ", *Phys. Rev. B* **1** (6), 2789 (1970).
- [46] C.R. RILEY, S.I. YUN AND W.A. SIBLEY, "Luminescence from Color Centers in  $KMgF_3$ ", *Phys. Rev. B* **5** (8), 3285 (1972).
- [47] N. KOUMVAKALIS AND W.A. SIBLEY, "Radiation Damage of  $RbMgF_3$ ", *Phys. Rev. B* **13** (10), 4509 (1976).
- [48] A. PODINSH AND W. A. SIBLEY, "Radiation-Defect Absorption in  $RbMgF_3$ ", *Phys. Rev. B* **18** (11), 5921 (1978).
- [49] C. FURETTA, G. RAMOGIDA, A. SCACCO, M. MARTINI AND S. PARAVISI, "Spectroscopy of Complex Defects in Crystals of  $KMgF_3:Ti^+$ ", *J. Phys. Chem. Solids* **55** (11), 1337 (1994).
- [50] A. SCACCO, C. FURETTA, C. BACCI, G. RAMOGIDA AND C. SANIPOLI, "Defects in  $\gamma$ -irradiated  $KMgF_3:Ti^+$ ", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **91**, 223 (1994).
- [51] N. KRISTIANPOLLER, B. TRIEMAN, R. CHEN AND Y. KIRSH, "The Application of Thermally Stimulated Processes to the Study of Defects in Perovskite Type Fluorides", *Phys. Stat. Sol. (b)* **149**, 45 (1988).
- [52] K. SOMAIAH AND M.V. NARAYANA, "Optically Stimulated Luminescence in Gd-doped Fluoroperovskites for Color Center Lasers", *Proc. SPIE- Int. Soc. Opt. Eng. (USA)*, vol. **1985**, 731 (1993).
- [53] R. HERMAN, M.C. WALLIS AND R.F. WALLIS, "Intensities of the  $R_1$  and  $R_2$  bands in KCl Crystals", *Phys. Rev.* **103** (1), 87 (1956).
- [54] M. A. AEGERTER AND F. LUTY, "The  $F_2^+$  Center in KCl Crystals", *Phys. Status Solidi B* **43**, 245 (1971).

- [55] R.S. MULLIKEN, "The Interpretation of Band Spectra Part III. Electron Quantum Numbers and States of Molecules and Their Atoms", *Rev. Mod. Phys.* **4**, 1 (1932).
- [56] J. C. SLATER, "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol 1, ed. McGraw-Hill, New York, pg 69 (1963).
- [57] J. O. HIRSCHFELDER, "The Energy of the Triatomic Hydrogen Molecule and Ion,V.", *J. Chem. Phys.* **6**, 795 (1938).
- [58] S.L. BALDOCHI, V.L. MAZZOCHI, C.B. PARENTE AND S.P. MORATO, "Study of the Crystalline Quality of Czochralski Grown Barium Lithium Fluoride Single Crystals", *Mat. Res. Bull.* **29**,1321 (1994).
- [59] R.A. JACKSON, M.E.G. VALERIO AND J.F. DE LIMA, "Computer Modelling of BaLiF<sub>3</sub>: 1. Interionic Potentials and Intrinsic Defects", *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, 10931 (1996).
- [60] A.P. SHKADAREVICH, M.A. DUBINSKII, M.V. NIKANOVICH, N.I. SILKIN, D.S. UMREIKO, SH.I. YAGUDIN AND A.R. YARMOLKEVICH, "Tunable Room Temperature Laser on Color Centers in KMgF<sub>3</sub>", *Opt. Commun.* **57**, 400 (1986).
- [61] L.C. COURROL AND L. GOMES, "[H<sub>2</sub>O]<sub>z</sub> Centres in LiF:OH<sup>-</sup> Crystals", *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 281 (1997).
- [62] T. TSUBOI, "Electron-Trapped Centers, Pb<sup>+</sup> and Pb<sup>0</sup>, in X-Rayed KCl:Pb<sup>2+</sup>", *Phys. Rev. B* **21**, 2635 (1980).
- [63] J.P. STOTT AND J.H. CRAWFORD, JR, "Effect of Ionizing Radiation of Impurity-Vacancy Dipoles in Lead-Doped NaCl and KCl", *Phys. Rev. B* **4**, 639 (1971).
- [64] D. SCHOEMAKER AND J.L. KOLOPUS, "Pb<sup>++</sup> as a Hole Trap in KCl: ESR and Optical Absorption of Pb<sup>+++</sup>", *Solid State Commun.* **8**, 435 (1970).
- [65] A. YARIV, "Quantum Electronics", John Wiley & Sons, New York, cap 9, (1975).
- [66] L.F. MOLLENAUER, N.D. VIEIRA AND L. SZETO, "Mode Locking by Synchronous Pumping Using a Gain Medium with Microsecond Decay Times", *Opt. Lett.* **7** (9), 414 (1982).