

DETERMINAÇÃO DAS EFICIÊNCIAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA $Er, Tm \rightarrow Ho$ UTILIZANDO UM MODELO COM DIFUSÃO ENTRE DOADORES NO YLF

Luiz V.G. Tarelho*, Gregorio P. Peiro*,
Laércio Gomes e Spero P. Morato

Supervisão de Materiais Optoeletrônicos - MMO
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP

A eficiência de transferência de energia $Er \rightarrow Ho$ foi determinada a partir de um modelo estatístico de distribuição iônica que inclui uma rápida difusão entre doadores e posteriormente a transferência de energia. A energia migrante de difusão se deve a um processo de relaxação cruzada envolvendo ions $Er \rightarrow Er$. Calculando o raio de difusão efetivo das interações $Er \rightarrow Er$ juntamente com o raio crítico de interação $Er \rightarrow Ho$ obtém-se as probabilidades de transferência de energia e a eficiência do mecanismo.

INTRODUÇÃO

Recentemente houve um grande interesse no desenvolvimento do laser de Ho^{3+} em cristais de YLF, operando em 2,065 μm para aplicações em medicina e odontologia.

Esse sistema laser é descrito por um esquema de três níveis possuindo população térmica no estado fundamental e portanto com possibilidade de ganho muito reduzido quando operando a temperatura ambiente mesmo sob bombeamento pulsado. Dessa forma é necessária a utilização de ions sensitizadores (doadores) de Er e Tm em grandes concentrações que eficientemente transferirão energia de excitação para o ion ativador de Ho, possibilitando então a inversão de população do primeiro estado excitado com relação ao estado fundamental e viabilizando a ação laser pulsada a 300 K.

Nesse sentido torna-se fundamental o estudo detalhado das eficiências de transferência de energia Er-Ho e Tm-Ho e sua dependência com a concentração desses ions para o entendimento do mecanismo de excitação do Ho no cristal triplamente dopado (Er:Tm:Ho:YLF).

Nesse trabalho utilizamos um modelo estatístico de distribuição dos ions no cristal [1] para calcular as grandezas macroscópicas que são fundamentais para o equacionamento do ganho do meio laser ativo. Essas grandezas são relacionadas a seguir:

R_D - raio de difusão entre doadores

R'_D - raio de difusão entre doadores modificado pela presença do aceitador

W_{D-A} - probabilidade microscópica de transferência de energia do doador para o aceitador.

A partir da determinação da probabilidade de transferência obtém-se a eficiência de transferência como

uma função da concentração tanto do doador quanto do aceitador.

TEORIA

A probabilidade média de transferência de energia (doador-aceitador) é obtida a partir da probabilidade de transferência microscópica utilizando-se a seguinte expressão:

$$\bar{W}_{D-A} = C_{D-A} \int_{R'_D}^{\infty} g(R) (R - R'_D)^{-6} dR \quad (1)$$

onde C_{D-A} é um parâmetro de interação microscópico de dimensão (cm^6/s) que pode ser obtido de resultados de trabalhos anteriores. O raio de difusão R_D representa uma distância radial efetiva percorrida pela migração da energia de excitação do doador quando na presença do aceitador ($R_D < R'_D$). A distribuição $g(R)$ representa a fração de pares de ions (doador em potencial)-aceitador considerando-se primeiramente a difusão rápida de energia entre doadores e posterior transferência para o aceitador a partir do doador potencial.

Da definição de raio crítico sabemos que:

$$W_{D-A}(R = R_C) = \frac{1}{\tau} \quad (2)$$

Portanto a constante C_{D-A} deve assumir um valor definido por:

$$C_{D-A} = \frac{(R_C - R'_D)^6}{\tau} \quad (3)$$

A distribuição $g(R)$ que permite realizar a integração é definida pela seguinte expressão:

$$g(R) = \frac{4\pi R^2}{R_0^3} [Ho] \left(1 - [Ho] \frac{4\pi}{3R_0^3} (R^3 - R'_D{}^3) \right) \quad (4)$$

* Bolsista FAPESP

+ Bolsista CAPES

onde as várias constantes utilizadas são definidas a seguir:

$$R_0^{-3} = N \quad N = 1,41 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

[Ho] = concentração do aceitador Ho (fração molar)

R_D é obtido da relação de igualdade entre as duas probabilidades microscópicas W_{D-A} (doador-aceitador) e W_{D-D} (doador-doador) para $R=R_D$.

Essa relação estabelece um limite para a difusão da energia de excitação entre doadores determinado pelo valor de R_D que pode ser obtido da seguinte relação:

$$W_{D-A} = \frac{C_{D-A}}{(R_D - R_D)^6} = \frac{C_{D-D}}{R_D^6} = W_{D-D} \quad (5)$$

onde C_{D-D} foi determinado em trabalhos anteriores e o raio de difusão R_D foi determinado utilizando-se a distribuição estatística de ions de mesma espécie, $f(R)$, para o sistema simplesmente dopado com Er (ou Tm). A distribuição $f(R)$ é definida pela seguinte expressão:

$$f(R) = \frac{4\pi R^2}{R_0^3} [\text{ion}] (1 - [\text{ion}])^{\frac{4\pi R^3}{3R_0^3} - 2} \quad (6)$$

onde [ion] representa a concentração em fração molar do ion doador (Er ou Tm).

O raio de difusão quadrático médio é obtido da seguinte relação[2]:

$$\overline{R_D^2} = 6Dt^* \quad (7)$$

onde D (cm^2/s) é a constante de difusão e t^* o tempo característico de difusão. Essas constantes são obtidas utilizando-se a distribuição $f(R)$ como descrito a seguir:

$$D = \frac{8}{4\pi} \frac{R_C^6}{\tau} \int_{R_0}^{\infty} f(R) R^{-4} dR \quad (8)$$

$$t^* = \frac{\tau}{R_C^6} \int_{R_0}^{\infty} f(R) R^6 dR$$

onde R_C (D-D) é o raio crítico de interação doador-doador obtido em trabalhos anteriores, $R_0 = 3,72 \text{ \AA}$ e τ é o tempo de vida do nível doador na ausência do aceitador ($^4I_{13/2}$ do Er e 3F_4 do Tm)

Na tabela 1 estão relacionados os valores dos parâmetros microscópicos utilizados nos cálculos desse trabalho.

Tabela 1 - Parâmetros microscópicos utilizados :

Interação	$R_C(\text{Å})$
Er-Er	18,5
Tm-Tm	23,8
Tm-Ho	23,1
Er-Ho	7,3

CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DOADOR-ACEITADOR NUM SISTEMA COM DIFUSÃO ENTRE DOADORES

O laser de Ho em $2,06 \mu\text{m}$ é eficiente no YLF quando o meio é sensitizado por altas concentrações de Er e Tm e ativado com baixas concentrações de Ho (<1 mol %) [3]. Estudos preliminares indicam que a concentração de 0,5 mol % de Ho é adequada para a operação desse sistema a temperatura ambiente. Dessa forma consideramos a concentração de 0,5 mol % de Ho em todos os cálculos efetuados nesse trabalho.

Utilizando-se as expressões (7) e (8) obtivemos os valores do raio de difusão para várias concentrações de Er (10 a 50 mol %) e Tm (1 a 20 mol %).

De posse desses valores R_D obtém-se os valores do raio de difusão R_D para o sistema contendo ions aceitadores (0,5 mol % de Ho). Os valores dessas constantes R_D e R_D são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 - Raios de difusão entre doadores na ausência e presença de aceitadores.

ion [mol %]	$R_D(\text{Å})$	$R_D(\text{Å})$
Er (10)	20,5	12,1
Er (20)	13,9	8,2
Er (30)	11,3	6,7
Er (40)	10,0	5,9
Er (50)	9,2	5,4
Er (60)	8,7	5,1
Tm(1)	87,7	2,5
Tm(5)	31,0	0,9
Tm(10)	20,5	0,6

A eficiência de transferência de energia do doador para o aceitador Ho é definida pela seguinte equação[4]:

$$\eta_t = \frac{\overline{W}_{D-A}}{\frac{1}{\tau} - \overline{W}_{D-A}} \quad (9)$$

Utilizando-se os valores de R_D e R_D da tabela 2 e substituindo-os na equação (1) obtemos valores da probabilidade média de transferência \overline{W}_{D-A} para as várias concentrações de doadores definidas na tabela 2.

Utilizando-se os valores de \overline{W}_{D-A} na equação 9 obtém-se valores para a eficiência de transferência apresentados na figura 1.

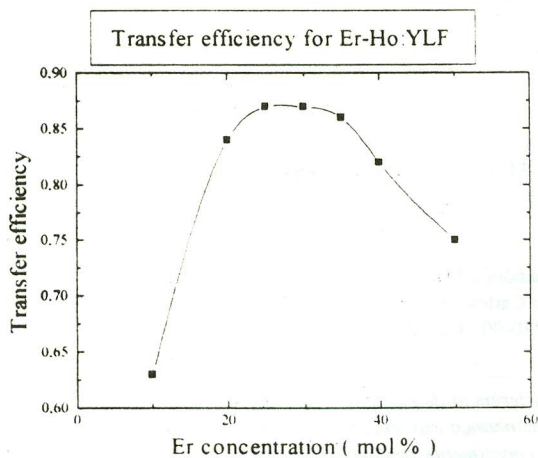


Figura 1 Eficiência de transferência para Er(y %):Ho(0,5 %):YLF.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Verificamos que a eficiência de transferência de energia do nível $^4I_{13/2}$ do Er para o nível 5I_7 do Ho apresenta uma região de máximo bem definida indicando a concentração ideal de Er para uma transferência mais eficiente para o Ho.

No caso do nível 3F_4 do Tm não foi possível ainda efetuar o mesmo tratamento porque a interação entre Tm-Tm é da mesma ordem da interação Tm-Ho e assim devemos analisar a validade do modelo mais detalhadamente onde a condição de validade impõe que $W_{D-D} \gg W_{D-A}$ para $R < R_D$. No caso da transferência Tm→Ho observa-se que C_{D-D} é da ordem de C_{D-A} (raios críticos próximos) e o modelodeve ser melhor avaliado quanto à sua aplicabilidade pois R_D torna-se muito pequeno e o mecanismo de difusão já não desempenha um papel tão quanto no caso do Er→Ho. Nesse caso deve ser considerado o mecanismo de volta Ho→Tm assistido por fônons que certamente irá modificar o valor da eficiência efetiva de transferência.

A concentração obtida de Er para maior eficiência de transferência de energia ainda não é a concentração otimizada para a operação do meio laser ativo de Ho no YLF pois para tal devemos levar em conta ainda a eficiência de população do nível doador deste ion que depende da concentração de Er. A função que irá descrever a concentração otimizada do Er deverá conter o produto dessas duas eficiências (eficiência de população do nível doador vezes a eficiência de transferência doador-aceitador).

A figura 2 mostra a dependência da probabilidade de transferência de energia Er→Ho para o sistema Er(50 mol%):Ho(x mol%):YLF obtido pelo modelo (curva cheia) e permite comparação com valores medidos obtidos da ref [5]. Observa-se boa concordância com os valores experimentais demonstrando a validade do modelo no

caso da interação Er→Ho. Com este modelo podemos obter a dependência da eficiência de transferência Er→Ho para qualquer concentração de Er e de Ho, cujo interesse prático é a sua utilização no cálculo do ganho do meio laser Er:Tm:Ho:YLF para ação laser em 2,065 μm .

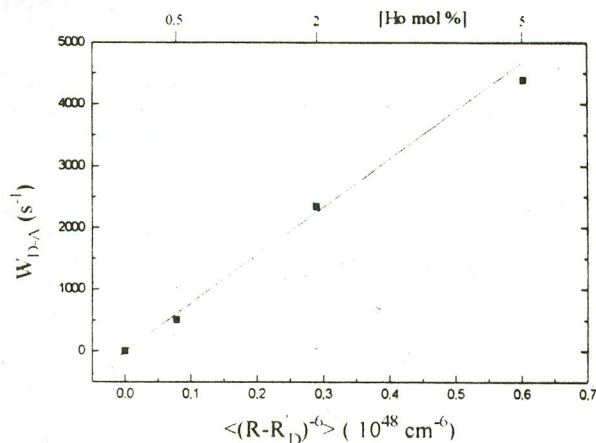


Figura 2 - Valores experimentais (■) e modelo de probabilidade de transferência de energia.

REFERÊNCIAS

- [1]. S.Chandrasekhar, livro "Stochastic problems in Physics and Astronomy".
- [2]. F.Auzel, seminário "Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion-activated solids, exemplified by minilaser materials".
- [3]. W.P.Risk, J.Opt.Soc.Am.B, 5, 1412, 1988.
- [4]. B. di Bartolo, livro "Optical properties of ions in solids", 307, Plenum-Press, New York, 1975.
- [5]. J.Rubin, J Physique, 48, 1761, 1987.

DETERMINATION OF ENERGY TRANSFER EFFICIENCIES Er, Tm → Ho USING A MODEL WITH DIFFUSION BETWEEN DONORS IN YLF CRYSTALS

A statistical model of binomial distribution of ions in the crystal was developed, allowing the determination of a diffusion radius of energy migration through donor levels. In this case, the migrating excitation is due to a resonant cross-relaxation process involving (Er→Er) and (Tm→Tm) ions.

In order to determine the energy transfer efficiencies Er→Ho and Tm→Ho, it was developed a model including firstly the rapid diffusion between donors with posterior energy transfer to Ho(acceptor). In this case, it was used the calculated diffusion radius (R_D) for (Er→Er) and (Tm→Tm) and the critical radius (R_C) for donor-acceptor interaction. The critical radius was obtained using the Förster-Dexter model (overlap integral) assuming a dipole-dipole interaction.

The obtained results agree with the one found in the literature.

Apoio Financeiro : FAPESP, FINEP