

Caracterização espectroscópica de cristais de BaLiF₃:Co²⁺

Spectroscopical characterization of BaLiF₃:Co²⁺ crystals

Recebido em 06/03/95 - Aceito para publicação em 13/04/95.

IPEN-DOC- 5843

Marcos Duarte-Evely Martins-Sonia Licia Baldochi-Nílson Dias Vieira Junior-Martha Marques Ferreira Vieira
Divisão de Ótica Aplicada, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN, 05508-900-São Paulo-SP, Brasil

CDU: Fluoretos (546-16); Laser (621.375.626) - CNPq: Estrutura de sólidos (1.05.07.01-9)

Resumo

Foi feito um estudo do cristal iônico BaLiF₃, com concentrações de 0,05% e 0,44%, (mol), do íon de metal de transição Co²⁺. Ambas as amostras apresentam propriedades espectroscópicas típicas do Co²⁺ em simetria octaédrica pura. O Co²⁺:BaLiF₃ possui duas bandas intensas de absorção com larguras de banda da ordem de 20%, uma na região de 20000 cm⁻¹ (500nm), correspondente à transição ⁴T₁(⁴F)→⁴T₁(⁴P) e outra na região de 8264 cm⁻¹ (1210 nm), correspondente à transição ⁴T₁(⁴F)→⁴T₂(⁴F), e uma banda mais fraca, em 16667 cm⁻¹ (600 nm), correspondente à transição ⁴T₁(⁴F)→⁴A₂(⁴F). Esse material apresenta ainda à temperatura ambiente, uma única banda de emissão, na região de 6297 cm⁻¹ (1588 nm), correspondente à transição ⁴T₂(⁴F)→⁴T₁(⁴F), com largura espectral à meia altura (FWHM) de 426 nm.

Abstract

BaLiF₃ crystals doped with two different concentrations of the transition metal ion Co²⁺, nominally 0.05% and 0.44% (mol), were studied. The optical properties presented by both crystals are typical of the Co²⁺ ion in a pure octahedral symmetry. Two intense absorption bands, with bandwidths around 20%, were observed: one peaking at 20000 cm⁻¹ (500 nm), corresponding to the ⁴T₁(⁴F)→⁴T₁(⁴P) transition and other peaking at 8264 cm⁻¹ (1210 nm), corresponding to the ⁴T₁(⁴F)→⁴T₂(⁴F) transition. A weaker absorption band, at 16667 cm⁻¹ (600 nm), corresponding to the ⁴T₁(⁴F)→⁴A₂(⁴F) transition was also observed. Co²⁺:BaLiF₃ crystals present a single emission band at room temperature, at 6297 cm⁻¹ (1588 nm), corresponding to the ⁴T₂(⁴F)→⁴T₁(⁴F) transition, with a 426 nm spectral width (FWHM).

A necessidade de *lasers* com características específicas para cada aplicação, por exemplo, quanto à intensidade luminosa, região espectral de operação, largura de pulso, intervalo de sintonia e aplicabilidade, tem induzido a descoberta e o aperfeiçoamento de diferentes meios ativos. Dentre os *lasers* em desenvolvimento, destacam-se os chamados vibrônicos, onde a espécie *laser* ativa é um íon substitucional que apresenta forte interação com a rede cristalina do cristal hospedeiro. Devido a essa interação, as transições óticas apresentam bandas largas, podendo ser sintonizáveis e facilmente bombeadas por outros *lasers* ou por lâmpadas. Recentemente, tem sido estudado um novo candidato a meio *laser* ativo vibrônico: a matriz hospedeira BaLiF₃, dopada com o íon de metal de transição Ni^{#1}. O interesse especial por esse material deve-se ao fato de que sua ação *laser* ocorreria na região espectral de 1500 nm, com sintonia de centenas de nanômetros, com aplicações em telecomunicações, geração de pulsos curtos e também na área médica. Este trabalho teve por objetivo a caracterização espectroscópica do BaLiF₃ dopado com Co²⁺, tendo em vista o seu potencial como meio *laser* ativo.

O cristal BaLiF₃ é uma fluorperovskita invertida, por

apresentar os íons de Ba²⁺ e Li⁺ em posições trocadas em relação à perovskita clássica. Os espectros de absorção ótica obtidos para o BaLiF₃:Co²⁺ são típicos de íons Co²⁺ em sítio de simetria octaédrica, como reportado para o KMgF₃:Co²⁺#2, entre outros. Dos dois sítios possíveis para substituição pelo Co, o de Li⁺ e o de Ba²⁺, o único que apresenta simetria octaédrica é o de Li⁺. Pela semelhança dos raios iônicos, o íon de Co²⁺ (raio iônico 0,69 Å) entraria no lugar do íon de Li⁺ (raio iônico 0,68 Å), uma vez que o raio iônico do Ba²⁺ é de 1,34 Å. Também os espectros de absorção indicam que o Co²⁺ substitui o íon Li⁺. Há então a necessidade de um mecanismo de compensação de carga que poderia ser feita, por exemplo, por um íon de flúor intersticial. Os cristais de BaLiF₃ dopados com Co foram crescidos em nossos laboratórios pela técnica de Czochralski, com concentrações de 0,05% e 0,44% (mol) de Co, determinadas pela análise por ativação com nêutrons. Os espectros de absorção do cristal de BaLiF₃:Co²⁺ com 0,44% (mol) de Co, para as temperaturas de 10 K e 300 K, são mostrados na **Figura 1** e foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Cary 17D, Varian, e um criostato de circuito fechado de Hélio, Air Products. O BaLiF₃:Co²⁺ possui duas bandas

#1 E. Martins-N D Vieira Junior-S L Baldochi-S P Morato-J Y Gesland: *Optical properties of BaLiF₃ doped with Ni²⁺*. J Lumin 62, 281-289 (1994).

#2 J Fergusson-D I. Wood-K Knox: *Crystal-field of d³, d⁷ ions. II. KCoF₃, CoCl₂, CoBr₂, and CoWO₄*. J Chem Phys 39, 881-889 (1963).

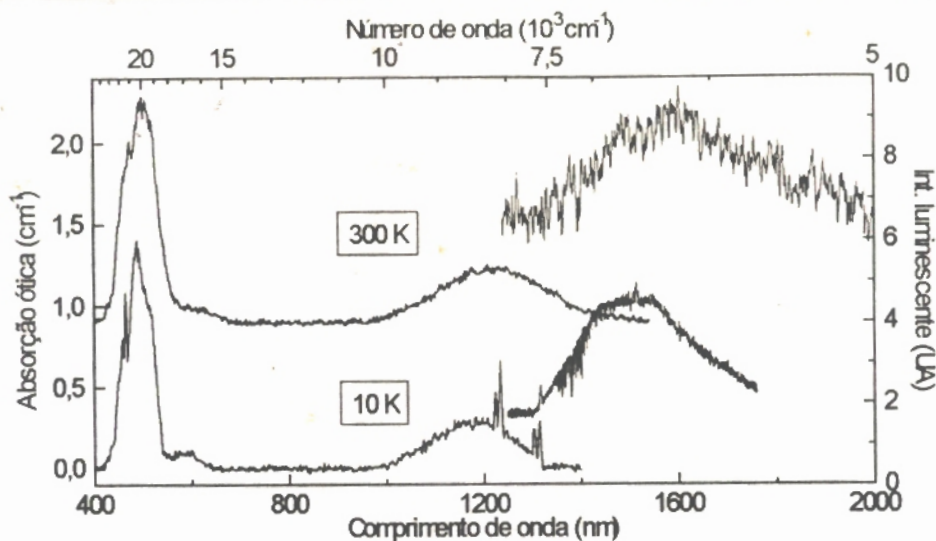


Figura 1: Espectro de absorção e emissão para o cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$, 0,44% (mol), a 10 K e a 300 K.

Absorções principais	Centro em cm^{-1} (nm)	Largura	σ_a em cm^2
${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$	2000 (500)	21,4 %	$0,44 \cdot 10^{-20}$
${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$	16667 (600)	16,8 %	$0,13 \cdot 10^{-20}$
${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$	8264 (1210)	17,6 %	$2 \cdot 10^{-20}$
Parâmetro de campo cristalino: $D_q = 936 \text{ cm}^{-1}$		Parâmetro de Racah: $B = 875 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3850 \text{ cm}^{-1}$ ($C=4,4B$)	
Emissão (única)	Centro em cm^{-1} (nm)	Largura FWHM	σ_a em cm^2
${}^4\text{T}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$	6297 (1588)	426 nm	$1,7 \cdot 10^{-20}$

Tabela 1: Principais parâmetros determinados para o $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$

intensas de absorção, com larguras de banda da ordem de 20%, uma região de 20000 cm^{-1} (500 nm), correspondente à transição ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$, e outra na região de 8264 cm^{-1} (1210 nm), correspondente à transição ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$. Apresenta ainda uma terceira banda, mais fraca, em 16667 cm^{-1} (600 nm), correspondente à transição ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$. A partir da atribuição inicial das bandas de absorção às transições, os parâmetros de Racah, B e C , e a intensidade do campo cristalino, Dq , podem ser calculados, diagonalizando-se as matrizes de energia no modelo de Tanabe-Sugano^{#3}. Em baixas temperaturas, é possível observarem-se linhas de fônon-zero das transições correspondentes, e um grupo de linhas de fônon-zero, na região de 1310 nm. Esse fato que não é previsto teoricamente, sendo

então atribuído a um outro sítio perturbado com intensidade de campo cristalino ligeiramente diferente, provavelmente provocado pelo mecanismo de compensação de carga. Na Tabela 1 são listadas as transições óticas, a seção de choque de absorção, a intensidade de campo cristalino e os parâmetros de Racah determinados para o $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$. Os espectros de emissão foram obtidos numa aparelhagem convencional, onde se utilizaram geometria em ângulo reto e técnica lock-in (AC) para maximizar a relação sinal-ruído. Os espectros de emissão observados para o mesmo cristal, a 10 K e a 300 K, estão mostrados na Figura 1, e suas características listadas na Tabela 1.

O material estudado possui uma única emissão à temperatura ambiente, na região de 6297 cm^{-1} (1588 nm), correspondente à transição ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$, com largura espectral à meia altura (FWHM) de 426 nm. O problema experimental da obtenção do espectro de emissão em função da temperatura é que a intensidade luminescente para o $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$, à temperatura ambiente, é 600 vezes menor do que em baixas temperaturas. Portanto, à temperatura ambiente, o sinal de luminescência apresenta uma baixa relação sinal-ruído, resultando em espectros extremamente ruidosos, como mostrado na Figura 1.

Os resultados obtidos até o momento mostram que o $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ é um cristal interessante para obtenção de ação laser, pois pode ser bombeado por lâmpada ou por um laser de Nd:YAG, por exemplo, e apresenta uma única emissão, na região de 1500 nm, com a expressiva largura FWHM de 426 nm.

#3 S Sugano-Y Tanabe-H Kamimura: *Multiplets of transition metal ions in crystals*. New York-NY: Academic, 1970.