

**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DO  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$  VISANDO SUA  
UTILIZAÇÃO COMO MEIO LASER ATIVO: ESTUDO DE  
SUAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E  
DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA**

**MARCOS DUARTE**

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

**Orientadora:** Dra. Martha Marques Ferreira Vieira

**São Paulo**

**1994**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES IPEN-CNEN/SP  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DO  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$  VISANDO SUA  
UTILIZAÇÃO COMO MEIO LASER ATIVO: ESTUDO  
DE SUAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E  
DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA**

**MARCOS DUARTE**

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

**Orientadora : Dra. Martha Marques Ferreira Vieira**

São Paulo

1994



## AGRADECIMENTOS

*Agradeço, especialmente, à Dra. Martha Marques Ferreira Vieira pela confiança, apoio, amizade e orientação durante todos estes anos;*

*Ao Dr. Spero Penha Morato, superintendente do IPEN, pelo apoio e ao IPEN pela infraestrutura;*

*Ao Dr. Nilson Dias Vieira Jr. pelo apoio, colaboração e discussões sempre constantes;*

*À Dra. Sônia Lícia Baldochi pelo crescimento dos cristais e pela colaboração;*

*Ao Dr. Laércio Gomes pelas discussões e pela utilização do seu laboratório;*

*À Dra. Evelyn Martins pelas discussões e colaboração ativa e ao Edson Puiç Maldonado pela colaboração;*

*Ao CNPq/RAAE pela bolsa de estudos;*

*A todos os amigos do ME/IPEN, do Laboratório de Biomecânica da EEFUSP, do Instituto de Física e àqueles que deixei.*

*Aos meus pais e irmãos*

# CARACTERIZAÇÃO DO $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ VISANDO SUA UTILIZAÇÃO COMO MEIO LASER ATIVO: ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA

MARCOS DUARTE

*Foi feito um estudo do cristal iônico  $\text{BaLiF}_3$  com duas concentrações do íon de metal de transição  $\text{Co}^{2+}$  : 0,05 e 0,44 mol%. Ambos os cristais apresentam propriedades espectroscópicas típicas do  $\text{Co}^{2+}$  em simetria octaédrica pura. O  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  possui duas bandas intensas de absorção, na região de  $20000\text{ cm}^{-1}$  (500 nm), correspondente à transição  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$  e na região de  $8264\text{ cm}^{-1}$  (1210 nm), correspondente à transição  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ , com larguras de banda da ordem de 20 %, e uma banda mais fraca em  $16667\text{ cm}^{-1}$  (600 nm), correspondente à transição  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ . Este sistema possui uma única emissão na região de  $6297\text{ cm}^{-1}$  (1588 nm), correspondente à transição  ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ , com largura espectral (FWHM) de 426 nm, à temperatura ambiente. O tempo de vida luminescente, a baixas temperaturas, é de  $600\text{ }\mu\text{s}$ , decaindo para cerca de  $1,0\pm 0,5\text{ }\mu\text{s}$ , à temperatura ambiente, devido a transições não radiativas decorrentes de processos de multifônons. A difusividade térmica do cristal de  $\text{BaLiF}_3$  puro, à temperatura ambiente, é  $0,037\pm 0,005\text{ cm}^2/\text{s}$ , semelhante à de cristais fluoretos. Em decorrência da baixa difusividade térmica e do grande decréscimo da eficiência quântica de luminescência com o aumento da temperatura, observou-se que o bombeamento ótico contínuo provoca uma diminuição da intensidade luminescente devido ao aquecimento local da amostra. O fato importante é que este cristal absorve a linha de emissão mais intensa do Nd:YAG, que seria então uma fonte bombeadora adequada a esse sistema. Devido aos problemas térmicos mencionados acima recomenda-se a operação laser com modulação do feixe de baixo ciclo útil.*

**SPECTROSCOPIC PROPERTIES AND THERMAL DIFFUSIVITY  
DETERMINATION OF BaLiF<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> CRYSTALS CONCERNING  
ITS USE AS LASER MATERIAL**

**MARCOS DUARTE**

*BaLiF<sub>3</sub> crystals doped with two different concentrations of the transition metal ion Co<sup>2+</sup>, nominally 0.05 and 0.44 mol %, were studied. The optical properties presented by both crystals are typical of the Co<sup>2+</sup> ion in a pure octahedral symmetry. Two intense bands were observed: one peaking at 20000 cm<sup>-1</sup> (500 nm), corresponding to the <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (<sup>4</sup>P) transition and other peaking at 8264 cm<sup>-1</sup> (1210 nm), corresponding to the <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>2</sub> (<sup>4</sup>F) transition, with bandwidths around 20 %. It was also observed a weaker band at 16667 cm<sup>-1</sup> (600 nm), corresponding to the <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>A<sub>2</sub> (<sup>4</sup>F) transition. Co<sup>2+</sup>:BaLiF<sub>3</sub> presents only one emission at 6297 cm<sup>-1</sup> (1588 nm), corresponding to the <sup>4</sup>T<sub>2</sub> (<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (<sup>4</sup>F) transition, with 426 nm of spectral width (FWHM), at room temperature. The luminescent lifetime observed at low temperature is 600 μs, lowering to 1,0±0,5 μs at room temperature, due to multiphonons originated nonradiative transitions. The thermal diffusivity determined for a pure crystal, at room temperature, is 0.037±0,005 cm<sup>2</sup>/s, similar to the values for other fluoride crystals. As a consequence of the low thermal diffusivity and of the large reduction of the luminescence quantum efficiency at high temperatures it was observed that, under continuous optical pumping, there is a reduction of the luminescent intensity due to the sample local heating. The main fact is that this crystal absorbs the Nd:YAG intense emission line, being then this laser a proper pump source for this system. Due to the above mentioned thermal problem, a low duty cycle at low temperature is recommended.*

# ÍNDICE

## Capítulo I. INTRODUÇÃO

	Página
<i>Introdução</i>	1
<i>Objetivos</i>	7

## Capítulo II. PROCESSOS ÓTICOS EM SÓLIDOS

<i>Processos óticos em sólidos</i>	9
<i>Interação da radiação com centros óticamente ativos</i>	11
<i>Intensidade de oscilador</i>	13
<i>Regras de seleção</i>	14
<i>Níveis de energia de íons de metais de transição em cristais isolantes</i>	15
<i>Aspectos gerais de teoria de grupos</i>	22
<i>Efeito Jahn-Teller</i>	24
<i>Transição vibrônica</i>	25

### Capítulo III. O CRISTAL DE BaLiF<sub>3</sub>

<i>O cristal de BaLiF<sub>3</sub></i>	<b>29</b>
<i>Obtenção dos cristais</i>	<b>33</b>
<i>Espectro de fônons dos cristais de BaLiF<sub>3</sub></i>	<b>36</b>

### Capítulo IV. DIFUSIVIDADE TÉRMICA DO BaLiF<sub>3</sub>

<i>Difusividade térmica do BaLiF<sub>3</sub></i>	<b>39</b>
<i>O efeito fotoacústico</i>	<b>40</b>
<i>Fundamentos teóricos</i>	<b>41</b>
<i>Geração do sinal - modelo</i>	<b>44</b>
<i>Metodologia</i>	<b>45</b>
<i>Experimental</i>	<b>46</b>
<i>Resultados</i>	<b>48</b>
<i>Aquecimento da amostra devido ao bombeamento ótico</i>	<b>50</b>

### Capítulo V. ABSORÇÃO ÓTICA

<i>Absorção ótica</i>	<b>54</b>
-----------------------	-----------

<i>Aspectos gerais dos espectros de absorção</i>	<b>60</b>
<i>Transição <math>{}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P), {}^4A_2({}^4F)</math></i>	<b>69</b>
<i>Transição <math>{}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)</math></i>	<b>72</b>
<i>Origem das linhas adicionais</i>	<b>77</b>

## **Capítulo VI. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA**

<i>Espectroscopia de emissão</i>	<b>82</b>
<i>Espectroscopia de excitação</i>	<b>90</b>
<i>Medidas de tempo de decaimento luminescente</i>	<b>93</b>

## **Capítulo VII. CONDIÇÕES PARA AÇÃO LASER**

<i>Condições para ação laser</i>	<b>105</b>
<i>Condições para ação laser à temperatura ambiente</i>	<b>111</b>

## **Capítulo VIII. CONCLUSÕES**

<i>Conclusões</i>	<b>112</b>
-------------------	------------

## **Capítulo IX. REFERÊNCIAS**

<i>Referências</i>	<b>119</b>
--------------------	------------

## **APÊNDICE ÚNICO**

<i>Contantes Físicas e corolário</i>	<b>125</b>
--------------------------------------	------------

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
<b>Figura I.1.</b> <i>Projeção de aplicações de lasers para o ano de 1994 [1].</i>	2
<b>Figura I.2.</b> <i>Processos de excitação e emissão para um material hipotético com esquema de níveis de energia.</i>	5
<b>Figura II.1.</b> <i>Situação encontrada em fluoretos dopados com íons de metais de transição (M.T.), que são envolvidos por seis íons de Flúor equidistantes.</i>	16
<b>Figura II.2.</b> <i>Diagrama de Tanabe-Sugano para o íon <math>\text{Co}^{2+}</math> em simetria octaédrica, <math>B=918 \text{ cm}^{-1}</math>, <math>C=4,5B</math> [18].</i>	21
<b>Figura II.3.</b> <i>Diagrama de coordenadas de configuração para um sistema íon-rede hipotético e ciclo ótico.</i>	27
<b>Figura III.1.</b> <i>Estrutura da fluorperovskita clássica (esquerda) e do <math>\text{BaLiF}_3</math> (direita).</i>	31
<b>Figura III.2.</b> <i>Cristais de <math>\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math>.</i>	34
<b>Figura III.3.</b> <i>Espectro no infravermelho dos modos de fônons</i>	37

da rede do  $\text{BaLiF}_3$  puro [36]. Linha tracejada (TO) e linha contínua (LO).

- Figura IV.1.** *Possíveis consequências da absorção ótica. Os possíveis canais de desexcitação não térmica reduzem a geração de calor instantâneo, mas podem contribuir com atraso para a geração de calor pelos possíveis mecanismos indicados.* 42
- Figura IV.2.** *Esquema básico do efeito FA.* 43
- Figura IV.3.** *Esquema do arranjo experimental utilizado nas medidas de difusividade térmica.* 47
- Figura IV.4.** *Esquema da célula FA. A-amostra, J-janela, M-microfone.* 48
- Figura IV.5.** *Comportamento da intensidade luminescente em função do tempo de bombeamento para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%.* 52
- Figura V.1.** *Íon  $\text{Co}^{2+}$  em simetria octaédrica: (a) termo espectral do íon livre; (b) íon em um campo médio (sem acoplamento spin-órbita (LS)); (c) íon em um campo médio (acoplamento LS incluído) com energias típicas de separação [15,60].* 57
- Figura V.2.** *Espectro de absorção ótica do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,05 mol%, à temperatura ambiente.* 58
- Figura V.3.** *Espectro de absorção ótica do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, para as temperaturas indicadas.* 59

<b>Figura V.4.</b> <i>Bandas de absorção ótica na região do visível para o <math>\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math>, 0,44 mol%, a 11 e 291 K.</i>	<b>62</b>
<b>Figura V.5.</b> <i>Bandas de absorção ótica na região do infravermelho para o <math>\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math>, 0,44 mol%, a 11 e 291 K.</i>	<b>63</b>
<b>Figura V.6.</b> <i>Diagrama de Tanabe-Sugano para os termos quartetos do <math>\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math>.</i>	<b>67</b>
<b>Figura V.7.</b> <i>Espectro de absorção ótica do <math>\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math>, a 12K, resolução de <math>2\text{ cm}^{-1}</math>.</i>	<b>70</b>
<b>Figura V.8.</b> <i>Espectro de absorção ótica do <math>\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math>, 0,44 mol%, a 12K, resolução de <math>1\text{ cm}^{-1}</math>.</i>	<b>73</b>
<b>Figura V.9.</b> <i>Espectro de absorção ótica do <math>\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3</math>, 1,8 K [20].</i>	<b>74</b>
<b>Figura V.10.</b> <i>Espectro de absorção ótica do <math>\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math>, 0,44 mol%, a 12 K, resolução <math>1\text{ cm}^{-1}</math>.</i>	<b>75</b>
<b>Figura V.11.</b> <i>Figuras V.10 e V.11 sobrepostas.</i>	<b>77</b>
<b>Figura V.12.</b> <i>Diagrama de níveis de energia do <math>\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math> mostrando os níveis de energia das linhas extras (linha tracejada).</i>	<b>78</b>
<b>Figura VI.1.</b> <i>Arranjo experimental para espectroscopia de emissão.</i>	<b>83</b>
<b>Figura VI.2.</b> <i>Espectro de emissão luminescente do <math>\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math>, 0,44 mol%, a 300 K.</i>	<b>84</b>
<b>Figura VI.3.</b> <i>Diagrama de níveis de energia com splitting spin-</i>	<b>86</b>

órbita para a transição  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_1$  do  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$  [68].

**Figura VI.4.** Espectro de emissão luminescente do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, a 12K. **87**

**Figura VI.5.** Espectros de absorção e emissão, a 12K. **89**  
Resolução de  $1\text{ cm}^{-1}$  (absorção) e  $0,4\text{ cm}^{-1}$  (emissão).

**Figura VI.6.** Arranjo experimental para espectroscopia de excitação. **91**

**Figura VI.7.** Espectro de excitação ótica do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, a 12 K. **92**

**Figura VI.8.** Processos de desexcitação no diagrama de coordenadas de configuração. **94**

**Figura VI.9.** Tempo de vida e intensidade luminescente em função da temperatura do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,05 mol%. Linha tracejada: ajuste segundo a equação VI.5 (ver texto). **97**

**Figura VI.10.** Tempo de vida e intensidade luminescente em função da temperatura do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%. Linha tracejada: ajuste segundo a equação VI.5 (ver texto). **98**

**Figura VI.11.** Razão  $R(T)$  segundo a equação VI.4 para as concentrações de 0,05 e 0,44 mol% de  $\text{Co}^{2+}$  em  $\text{BaLiF}_3$  (ver texto). **99**

**Figura VI.12.** Tempo de vida luminescente para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, com excitação nas duas principais bandas, como indicado. **101**

<b>Figura VII.1.</b> <i>Cálculo da potência de saída laser para o</i> <i>Co<sup>2+</sup>:BaLiF<sub>3</sub>.</i>	<b>110</b>
<b>Figura VIII.1.</b> <i>Diagrama de níveis de energia para o</i> <i>Co<sup>2+</sup>:BaLiF<sub>3</sub></i>	<b>115</b>
<b>Figura VIII.2.</b> <i>Diagrama de coordenadas de configuração para</i> <i>o Co<sup>2+</sup>:BaLiF<sub>3</sub>.</i>	<b>116</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
<b>Tabela II.1.</b> <i>Configurações eletrônicas para os íons de metais de transição do grupo do Ferro e estados espectroscópicos [15].</i>	<b>11</b>
<b>Tabela II.2.</b> <i>Operações de simetria e representação para o grupo <math>O_h</math> [18].</i>	<b>22</b>
<b>Tabela II.3.</b> <i>Divisão dos níveis de energia com diferentes momentos angulares (L) em campo cúbico [18].</i>	<b>23</b>
<b>Tabela II.4.</b> <i>Representações irredutíveis para o produto direto <math>D_{1/2} \times \Gamma_i</math> e <math>D_{3/2} \times \Gamma_i</math> [18].</i>	<b>24</b>
<b>Tabela III.1.</b> <i>Propriedades físicas do Cristal <math>BaLiF_3</math>.</i>	<b>32</b>
<b>Tabela III.2.</b> <i>Concentração de Co nos cristais de <math>BaLiF_3</math> crescidos.</i>	<b>36</b>
<b>Tabela III.3.</b> <i>Frequência dos modos de fônons predominantes no infravermelho para o Cristal <math>BaLiF_3</math>, à temperatura ambiente, segundo a figura III.3 [36].</i>	<b>38</b>

<b>Tabela IV.1.</b> <i>Difusividade térmica de matrizes para meio laser ativo, à temperatura ambiente.</i>	<b>49</b>
<b>Tabela V.1.</b> <i>Posições do centro das bandas de absorção observadas para <math>\text{Co}^{2+}</math> em <math>\text{BaLiF}_3</math> (figura V.3), em <math>\text{KMgF}_3</math> e em <math>\text{MgO}</math>, à temperatura ambiente, com posições relativas ao primeiro estado excitado indicada entre parêntesis.</i>	<b>60</b>
<b>Tabela V.2.</b> <i>Posição, largura e secção de choque para as bandas da figura V.3, <math>\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math>, 0,44 mol% (<math>6,9 \cdot 10^{19} \text{Co/cm}^3</math>).</i>	<b>64</b>
<b>Tabela V.3.</b> <i>Intensidades de oscilador, <math>f</math>, para as transições do <math>\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math>.</i>	<b>65</b>
<b>Tabela V.4.</b> <i>Expressões para os níveis de energia de termos quartetos do <math>\text{Co}^{2+}</math> em simetria octaédrica (não considerando a interação spin-órbita) [18,61].</i>	<b>66</b>
<b>Tabela V.5.</b> <i>Valores dos parâmetros <math>Dq</math>, <math>B</math> e <math>C</math> para o íon <math>\text{Co}^{2+}</math> em cristais e para o íon livre.</i>	<b>68</b>
<b>Tabela V.6.</b> <i>Níveis de energia e atribuições para as bandas da figura V.7.</i>	<b>71</b>
<b>Tabela V.7.</b> <i>Níveis de energia e atribuições para as linhas do <math>\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math> e para as linhas correspondentes no <math>\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3</math> da transição <math>{}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)</math>.</i>	<b>74</b>
<b>Tabela V.8.</b> <i>Níveis de energia e atribuições para as linhas da transição <math>{}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)</math> da figura V.10.</i>	<b>76</b>

<b>Tabela VI.1.</b> <i>Valores para o ajuste do tempo de vida luminescente em função da temperatura, segundo o modelo de Mott-Seitz para as concentrações de 0,05 e 0,44 mol% de <math>\text{Co}^{2+}</math> em <math>\text{BaLiF}_3</math> (ver texto).</i>	<b>100</b>
<b>Tabela VI.2.</b> <i>Tempo de decaimento para fluoperovskitas dopadas com <math>\text{Co}^{2+}</math> e para o <math>\text{Ni}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math> (transição no infravermelho).</i>	<b>103</b>
<b>Tabela VII.1.</b> <i>Secção de choque de emissão estimulada para meios laser ativos.</i>	<b>107</b>
<b>Tabela VIII.1.</b> <i>Resultados obtidos para o <math>\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3</math></i>	<b>118</b>

## *INTRODUÇÃO*

**O** LASER, acrônimo para Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação, com pouco mais de três décadas de existência, é uma ferramenta única quanto às suas propriedades de intensidade, monocromaticidade e coerência. Há muito o laser deixou de ser “uma solução em busca de um problema” para ser uma ferramenta indispensável no dia a dia, seja no trabalho ou lazer. Na atualidade, inúmeras são suas aplicações na ciência e tecnologia. Quanto às áreas de aplicação, a projeção total no ano de 1994 se distribui principalmente em [1]: processamento de materiais (32%),

## Introdução

aplicações médicas (20%), telecomunicações (12%), pesquisa (12%), leitura ótica (CD-ROM, etc.) (8 %), como ilustrado na figura I.1.

Na área nuclear [2,3], em particular, os lasers são utilizados em separação isotópica, em fusão nuclear por confinamento inercial, para usinagem de materiais na indústria nuclear, em estudos de caracterização de materiais, etc. Na análise de materiais nucleares destacam-se, por exemplo, a espectroscopia de fluorescência por laser para determinação de elementos, incluindo Urânio vaporizado e ionizado por fonte de plasma e Plutônio numa matriz de Urânio, e espectrometria de massa por ionização, onde a fotoionização seletiva, feita por um laser, é aplicada à análise de amostras contendo misturas de Plutônio, Amerício e Urânio.

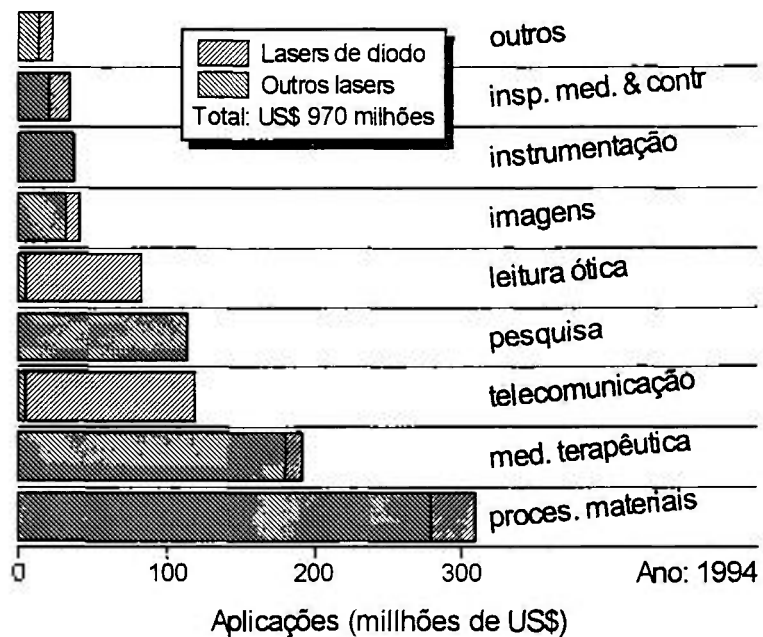


Figura I.1. Projeção de aplicação de lasers para o ano de 1994 [1].

A região do espectro eletromagnético em torno do comprimento de onda 1500 nm tem despertado o interesse de vários grupos no desenvolvimento de lasers, uma vez que nesta região há um vácuo de fontes lasers e este comprimento de onda é de vital importância em telecomunicações, já que as fibras óticas, feitas de sílica fundida, apresentam uma maior transmissão neste comprimento de onda. Na região de 1500 nm as fontes lasers de íons de metais de transição disponíveis são:  $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$  (1460 - 2110 nm) [4],  $\text{CAMGAR}:\text{Ni}$  (1380 - 1590) [5] e recentemente  $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$  (1340 - 1560 nm) [6].

Historicamente, grandes centros de pesquisas em Ótica e Lasers surgiram dentro de centros de pesquisa em energia nuclear, como por exemplo, os laboratórios *Lawrence Livermore* (Estados Unidos), o *ENEA* (Itália), e o próprio *IPEN*, onde o grupo de Ótica e Lasers foi criado pelo professor *Morato* em 1979, justamente devido ao potencial de aplicações dos lasers. Com o surgimento de diversas aplicações para o laser, não diretamente relacionadas à energia nuclear, estes grupos foram se desenvolvendo e ampliando suas áreas de pesquisa. Estes fatos não são exclusivos da área de Ótica e Laser, tendo ocorrido também na área de materiais, por exemplo. Tais grupos consolidaram-se como centros de excelência em suas respectivas áreas dentro de instituições de pesquisa nuclear.

Basicamente, dois elementos concorrem para o funcionamento de um laser: primeiro, é necessário um meio laser ativo, onde se processa a ação laser propriamente dita, ocorrendo a emissão de interesse, devido à inversão de população dos elétrons nos níveis de energia do meio ativo, e segundo, um

elemento para confinar a emissão estimulada por realimentação: um ressonador. Por sua vez, a conveniência de um cristal como meio laser ativo depende de muitos fatores. Estes podem ser divididos em características quanto ao crescimento do cristal; propriedades físicas da matriz hospedeira e propriedades espectroscópicas do cristal dopado [7].

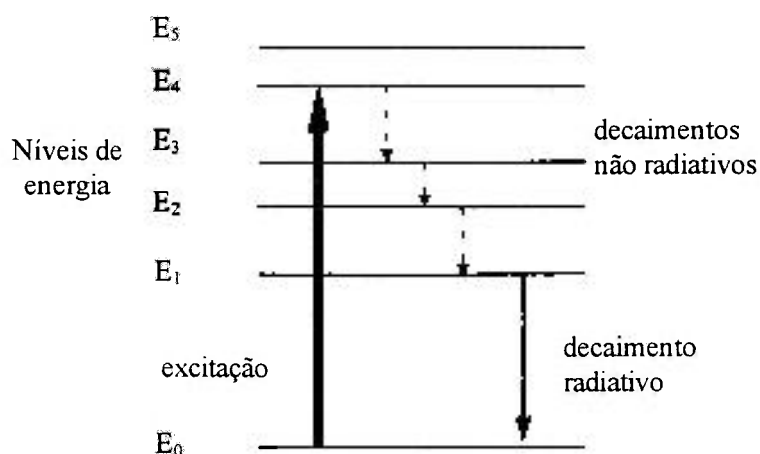
A necessidade de lasers com características específicas para cada aplicação, por exemplo, quanto à intensidade luminosa, região espectral de operação, largura de pulso, intervalo de sintonia e aplicabilidade, tem induzido a descoberta e o aperfeiçoamento de diferentes meios laser ativos.

Dentre os lasers em desenvolvimento, destacam-se os chamados lasers vibrônicos [8], onde a espécie laser ativa é um íon substitucional em um cristal hospedeiro, que apresenta forte interação com a rede cristalina. Devido a essa interação, as transições óticas apresentam bandas largas, podendo ser sintonizáveis e facilmente bombeadas por outros lasers ou por lâmpadas.

Nesta linha de pesquisa o grupo de ótica aplicada do *IPEN*, desde o ano de 1990 [9-12] tem pesquisado novos candidatos a meios laser ativos vibrônicos, destacando-se como matriz hospedeira o cristal  $\text{BaLiF}_3$ , dopado com íons de metais de transição, Ni e Co em particular, envolvendo desde o crescimento do cristal, passando pela caracterização espectroscópica, até a obtenção da ação laser destes candidatos. O interesse especial por estes materiais 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.

Numa análise geral, o interesse central na caracterização espectroscópica de cristais para meio laser ativo é quanto à sua luminescência, isto é, a emissão de radiação eletromagnética, em excesso à radiação térmica do sólido [13]. A luminescência é uma transição radiativa entre os estados eletrônicos do cristal; deve-se então determinar primeiramente os níveis eletrônicos entre os quais os processos radiativos de emissão ocorrem e entender a natureza da luminescência em questão. É importante também, determinar os processos de excitação, isto é, como os níveis eletrônicos podem ser populados, já que a intensidade da luminescência depende do número de ocupação dos estados excitados envolvidos nas transições.

Os processos fundamentais de excitação e emissão para um material hipotético são ilustrados na figura I.2.



**Figura I.2.** Processos de excitação e emissão para um material hipotético com esquema de níveis de energia.

O estado fundamental tem energia  $E_0$  e os níveis  $E_n$  ( $n= 1$  a  $5$ ) são os níveis de energia dos estados excitados. Então, por um processo de excitação qualquer, como bombeamento ótico, o sistema é excitado passando a ocupar o estado com energia  $E_4$ . Se o *gap* entre o nível excitado e o adjacente de menor energia é pequeno, a espécie tende a decair não radiativamente por emissão de fônons, gerando energia térmica. O decaimento radiativo, a transição entre níveis eletrônicos que é acompanhada pela emissão de um fóton, somente ocorrerá quando o *gap* entre os níveis adjacentes for maior que um valor crítico, dadas as condições tais como natureza da transição, temperatura e energia dos fônons da rede, por exemplo.

É importante saber não somente a posição e a natureza dos níveis de energia envolvidos nos processos radiativos, mas também a posição e a natureza dos outros níveis que possam estar envolvidos no processo de excitação/emissão, e como os processos não radiativos podem ocorrer no cristal.

Quando um cristal é utilizado como meio laser ativo, temos que considerar suas propriedades térmicas na engenharia de lasers, já que qualquer laser de estado sólido, operando em modo *CW* ou pulsado, dissipa uma quantidade apreciável de calor [14]. O calor surge porque a diferença de energia entre a banda de absorção e a de emissão é transformada na matriz hospedeira, em desexcitação não radiativa e porque a eficiência quântica de luminescência (EQL) é menor que um, por conseguinte parte da energia absorvida é transformada em vibrações da rede. Em lasers, a variação da temperatura ao longo do cristal resulta numa distorção do feixe laser devido à

dependência do índice de refração com a temperatura e com as propriedades mecânicas (*stress*). Por isso, é importante o conhecimento das propriedades térmicas do cristal  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , principalmente a difusividade térmica (a taxa de transferência de calor).

## ***OBJETIVOS***

Dando continuidade à linha de pesquisa do grupo de ótica, este trabalho teve por objetivo a caracterização das propriedades térmicas do cristal  $\text{BaLiF}_3$  puro e das propriedades espectroscópicas do  $\text{BaLiF}_3$  dopado com  $\text{Co}^{2+}$ , com o intuito de entendermos a natureza dos processos óticos e térmicos do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  tendo em vista o seu potencial como meio laser ativo. Quanto às propriedades térmicas, determinamos a difusividade térmica do  $\text{BaLiF}_3$  puro. Na caracterização espectroscópica foram utilizadas técnicas convencionais de espectroscopia de absorção, emissão e excitação, tendo sido determinados os níveis de energia, a sua natureza espectroscópica e o tempo de vida luminescente em função da temperatura. Todas estas medidas experimentais possibilitaram, juntamente com um modelo teórico, um grande entendimento do cristal  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ , a partir do qual pôde-se discutir suas potencialidades como meio laser ativo.


Nos próximos capítulos, são descritas as experiências realizadas e os resultados obtidos. Antes porém, são apresentados, no capítulo II, os

## Introdução

---

fundamentos teóricos que embasam estes experimentos. A preparação das amostras e as propriedades físicas do cristal de  $\text{BaLiF}_3$  são descritas no capítulo III e a caracterização das propriedades térmicas para o  $\text{BaLiF}_3$  é descrita no capítulo IV. No capítulo V, são descritos os experimentos de absorção ótica, a identificação dos níveis de energia para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  e suas propriedades espectroscópicas relacionadas com a absorção. A espectroscopia de luminescência, envolvendo emissão e excitação e as medidas de tempo de vida luminescente são descritas no capítulo VI. No capítulo VII são mostradas as condições para ação laser, a partir dos resultados obtidos neste trabalho, para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  ; finalmente, as conclusões gerais deste trabalho são mostradas no capítulo VIII.

# *PROCESSOS ÓTICOS EM SÓLIDOS*

tomos isolados são os sistemas mais simples para emitirem luz. Estes encontram-se, por exemplo, em tubos de gás à baixa pressão, onde os átomos são excitados por meio de uma descarga elétrica, e então perdem energia por emissão de fótons. Em baixas pressões, cada átomo pode ser considerado como isolado. Assim, a luminescência do gás pode ser entendida como a emissão dos vários átomos estatisticamente distribuídos. Um sólido emitindo é um sistema eletrônico muito mais complexo, pois é constituído por um número muito grande de átomos (ou íons), cada um

interagindo com muitos vizinhos. Os níveis de energia do sólido são característicos não apenas dos átomos ou íons, mas também do modo como se interagem no sólido. A primeira consideração sobre a inclusão de impureza (dopante), particularmente um íon de metal de transição, em materiais iônicos isolantes (matriz hospedeira) é que suas principais propriedades óticas são devidas ao dopante. As matrizes hospedeiras puras são caracterizadas por um grande *gap* de energia entre a banda de elétrons mais energética preenchida e a próxima banda de elétrons menos energética não preenchida. Este *band gap* corresponde, em geral, a um fóton de radiação ultravioleta. Estes materiais aparecem como cristais transparentes, uma vez que eles não são afetados por radiação visível, e são considerados óticamente inertes.

Particularmente, estamos interessados nas propriedades óticas do íon de metal de transição  $\text{Co}^{2+}$  da 1ª série (grupo do Ferro) que pode ser entendida considerando-se as configurações eletrônicas do estado fundamental, listadas na tabela II.1, juntamente com os estados espectroscópicos do íon livre.

Como a camada 3d requer 10 elétrons para ser preenchida, vemos que os íons listados apresentam uma camada semi preenchida. Em consequência, eles possuem níveis eletrônicos próximos ao estado fundamental, apresentando então transições óticas na região espectral do visível e em suas proximidades.

Tabela II.1. Configurações eletrônicas para os íons de metais de transição do grupo do Ferro e estados espectroscópicos [15].

Íon Livre	Configuração	Estado espectroscópico
Ti <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d	<sup>2</sup> D
Cu <sup>2+</sup>	Ar(18) 3d <sup>9</sup>	
V <sup>3+</sup>	Ar(18) 3d <sup>2</sup>	<sup>3</sup> F, <sup>2</sup> P, <sup>1</sup> G, <sup>1</sup> D, <sup>1</sup> S
Ni <sup>2+</sup>	Ar(18) 3d <sup>8</sup>	
Mn <sup>4+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	Ar(18) 3d <sup>3</sup>	<sup>4</sup> F, <sup>4</sup> P, <sup>2</sup> H, <sup>2</sup> G, <sup>2</sup> F, <sup>2</sup> D (2 vezes), <sup>2</sup> F
Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>3+</sup>	Ar(18) 3d <sup>7</sup>	
Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	Ar(18) 3d <sup>4</sup>	<sup>5</sup> D, <sup>3</sup> H, <sup>3</sup> G, <sup>2</sup> F (2 vezes), <sup>3</sup> D, <sup>3</sup> P (2
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	Ar(18) 3d <sup>6</sup>	vezes), <sup>2</sup> I, <sup>1</sup> G (2 vezes), <sup>1</sup> F, <sup>1</sup> D (2 vezes), <sup>1</sup> S (2 vezes)
Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Ar(18) 3d <sup>5</sup>	<sup>6</sup> S, <sup>4</sup> G, <sup>4</sup> F, <sup>4</sup> D, <sup>4</sup> P, <sup>2</sup> I, <sup>2</sup> H, <sup>2</sup> G (2 vezes), <sup>2</sup> F (2 vezes), <sup>2</sup> D, (3 vezes), <sup>2</sup> P, <sup>2</sup> S

### Interação da radiação com centros óticamente ativos

A radiação eletromagnética pode interagir com o centro, principalmente, através do campo elétrico da radiação (processo de dipolo elétrico) ou através do seu campo magnético (processo de dipolo magnético) ou ainda por processos de ordem superiores. Devido a esta interação, o centro

pode mudar de um estado inicial  $i$  para um estado final  $f$  com a absorção ou emissão de um fóton de luz, onde a diferença entre as energias dos estados  $i$  e  $f$  é igual à energia do fóton.

A probabilidade de uma transição do estado  $i$  para o estado  $f$ , onde é absorvido um fóton de energia  $h\nu$ , é dada por [13]:

$$P_{if} = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right)^2 |V_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (\text{II.1})$$

onde  $V_{fi}$  é o elemento de matriz,  $\langle f | V | i \rangle$  da transição, e  $V$  é o operador de interação multipolar. Quando a transição é um processo de dipolo elétrico, o termo da interação é  $V = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$ , onde  $\mathbf{p}$  é o operador momento de dipolo elétrico e  $\mathbf{E}$  é a intensidade do campo elétrico da radiação. O momento de dipolo elétrico é dado por  $\mathbf{p} = \sum_i e \mathbf{r}_i$ , onde a somatória é sobre todos os elétrons do centro. Na transição ótica considera-se que somente um elétron muda de estado, então é necessário somente o cálculo do elemento de matriz para um simples elétron,  $e \langle f | \mathbf{r} | i \rangle$ . No caso em que o elemento de matriz  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$  entre os estados  $i$  e  $f$  é zero, o processo de dipolo elétrico é proibido. A transição pode ainda ocorrer por um processo de dipolo magnético devido à interação do centro com o campo magnético da radiação. Neste caso o termo da interação é  $V = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ , onde  $\boldsymbol{\mu}$  é o operador momento de dipolo magnético e  $\mathbf{B}$  é a intensidade do campo magnético da radiação. O processo de dipolo magnético é várias ordens de grandeza mais fraco que o processo de dipolo elétrico, e tem sua importância

quando uma transição ótica é proibida por dipolo elétrico, e então pode ocorrer por um processo mais fraco de dipolo magnético.

### Intensidade de oscilador [13]

Um conceito útil para quantificarmos as transições é a intensidade de oscilador,  $f$ , desenvolvido por Lorentz e outros na teoria clássica da interação da radiação com a matéria. Nesta teoria, a intensidade de oscilador é proporcional ao número de osciladores de dipolo elétrico no átomo (ou íon) que poderiam ser estimulados pelo campo da radiação. É uma quantidade adimensional, e para transições fortemente permitidas seu valor é próximo da unidade. A intensidade de oscilador, redefinida na mecânica quântica, para uma transição de dipolo elétrico é dada por:

$$f(\text{d. e.}) = 1,5 \cdot 10^4 \cdot \frac{\lambda_0^2}{\left[\frac{1}{3}(n^2 + 2)\right]^2 n} \cdot \frac{1}{\tau} \quad (\text{II.2})$$

onde  $\lambda_0$  é o comprimento de onda da radiação,  $n$  é o índice de refração e  $\tau$  o tempo de vida radiativo do centro excitado ( $A_{ji} = 1/\tau$ , é a probabilidade de transição espontânea), em unidades SI.

Para uma transição de dipolo magnético, a intensidade de oscilador pode ser dada por uma fórmula similar:

$$f(\text{d.m.}) = 1,5 \cdot 10^4 \cdot \left( \frac{\lambda_0^2}{n^3} \right) \cdot \frac{1}{\tau} \quad (11.3)$$

Outras transições, como quadrupolo elétrico, também são possíveis embora sejam muito fracas. As intensidades relativas das transições de dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico são dadas respectivamente por  $1:10^{-4}:10^{-5}$ .

### Regras de seleção [13,16]

A parte angular dos elementos de matriz de  $\mathbf{r}$  e  $\boldsymbol{\mu}$  entre os estados  $i$  e  $f$  determinam as condições em que esses elementos não são nulos, e então regras de seleção são obtidas. Elementos de matriz de  $\mathbf{r}$  e de  $\boldsymbol{\mu}$  entre estados de diferentes spin total ( $S$ ) são zero. Esta é a regra de seleção por spin, a qual diz que  $\Delta S=0$  para uma transição ótica. Esta regra só é rigorosamente mantida se o spin total é um bom número quântico. Por exemplo, o acoplamento spin-órbita pode relaxar esta regra de seleção, mas a transição ótica entre estados de diferentes spin total é ordens de magnitude mais fraca.

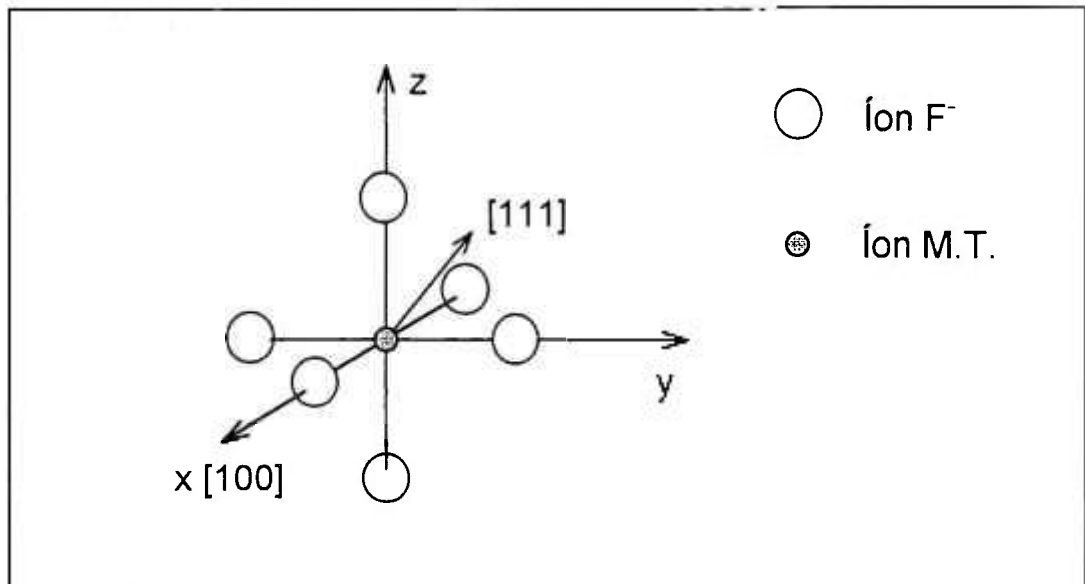
O operador para processos de dipolo elétrico,  $\mathbf{r}$ , têm paridade ímpar. Consequentemente, se as funções de onda para os estados  $i$  e  $f$  tem a mesma paridade (ambos com paridade par ou ambos com paridade ímpar), o elemento de matriz,  $\langle f | \mathbf{r} | i \rangle$ , é zero. Esta é a regra de seleção de paridade, a qual diz

que para uma transição permitida por dipolo elétrico os estados inicial e final devem ter paridades opostas. O operador de dipolo magnético,  $\mu$ , tem paridade par, então, analogamente, a regra de seleção para transições permitidas por dipolo magnético, os estados inicial e final devem ter a mesma paridade.

As transições dos íons de metais de transição em sólidos são condicionadas pela natureza dos estados de energia dos íons no sólido; é necessário então, uma abordagem da teoria que descreve o comportamento de um íon em um cristal.

### **Níveis de energia de íons de metais de transição em cristais isolantes**

Os íons de metais de transição são incorporados na rede cristalina substituindo os íons positivos, em várias matrizes hospedeiras. Em particular, nos cristais de fluoretos, os íons de metal de transição estão em sítios envoltos de íons negativos de flúor. Um arranjo comum tem seis íons de flúor dispostos equidistantes do íon de metal de transição nas direções  $\pm x$ ,  $\pm y$  e  $\pm z$ , como mostrado na figura II.1.



**Figura II.1.** Situação encontrada em fluoretos dopados com íons de metais de transição (M.T.), que são envolvidos por seis íons de Flúor equidistantes.

Quando as distâncias dos seis íons de Flúor são exatamente as mesmas, o íon de metal de transição está numa simetria perfeitamente octaédrica, apresentando simetria de grupo  $O_h$ . Para a determinação dos níveis de energia e funções de onda dos íons de metais de transição no sítio, deve-se levar em conta o efeito do campo eletrostático do cristal devido aos íons vizinhos. Algumas vezes, é possível que o arranjo formado pelos seis íons de Flúor seja distorcido da simetria octaédrica perfeita. Se a distorção ocorre na forma de uma compressão ou tração ao longo da direção [100], a simetria resultante é tetragonal (simetria  $D_{4h}$ ); a distorção ao longo da direção [111] resulta numa simetria trigonal (simetria  $C_{3h}$ ). Em muitos casos, no entanto, a distorção da simetria octaédrica perfeita é pequena, e a principal parte do campo eletrostático do cristal tem simetria octaédrica. Os níveis de energia de

todos os íons de metais de transição em simetria octaédrica numa aproximação decargas pontuais, já foram calculados e concordam, em primeira ordem, com os espectros observados para estes íons de metais de transição em cristais iônicos. Teoricamente, o campo cristalino é considerado uma perturbação do potencial central eletrostático do íon. Assim, é necessário o conhecimento das funções de onda e energia atômicos.

Para os íons de metais de transição todos as camadas eletrônicas até a camada 3d estão preenchidas e a camada externa 3d é parcialmente preenchida, conforme a tabela II.1. As camadas internas preenchidas não participam da transição ótica e podem ser desconsideradas. Os elétrons da camada externa apresentam uma configuração  $3d^n$ , n variando de 1 a 9. As funções de onda para os elétrons 3d são calculadas primeiro para cada eletron no campo central do núcleo mais a camada interna de elétrons, não considerando a interação entre os elétrons 3d. Depois, as interações entre os elétrons 3d são consideradas e os estados de muitos elétrons são classificados pelo seus valores de spin total (S) e momento angular total (L) como  $^{2S+1}L$ . A separação em energia dos vários  $^{2S+1}L$  estados é expressa em termos dos parâmetros de *Racah* (A,B,C), os quais descrevem a intensidade da interação eletrostática entre os elétrons. Todos estes estados do íon livre são formados a partir do estado 3d, que apresentam paridade par, e então as transições de dipolo elétrico são proibidas entre eles. Os estados espectroscópicos para o íon livre podem ser vistos na tabela II.1.

Vamos analisar agora os níveis de energia e funções de onda dos elétrons da camada externa quando o íon está em um sólido isolante. Há duas teorias bem desenvolvidas para tanto. A **teoria de campo cristalino**, desenvolvida por *Bethe* [17], considera que os elétrons do íon de metal de transição ocupam orbitais que são altamente localizados, de tal modo que qualquer elétron ainda pode ser associado com um íon particular. Cada elétron, no entanto, sente a influência dos elétrons de outros íons (repulsão) e dos núcleos (atração). Pode-se levar em conta esta influência considerando-se que os elétrons dos íons (individuais) estão sujeitos à ação de um campo cristalino. O campo cristalino é completamente externo ao íon e tem uma simetria definida. A **teoria de campo ligante** [18] admite a possibilidade de uma covalência e transferência virtual de elétrons entre o íon de metal de transição e os ligantes (íons da rede), ao contrário do modelo de *Bethe*, sendo a distância metal-ligante um parâmetro ajustável. Embora as duas teorias se assemelhem, a teoria de campo ligante é mais geral que a teoria de campo cristalino, sendo a grande vantagem da teoria de campo ligante a previsão dos níveis de energia em função da intensidade do campo cristalino, dando origem aos chamados de diagramas de *Tanabe-Sugano* [18].

A interação dos elétrons 3d com o campo cristalino é denotada por  $V_c$ , e agora é necessário encontrar os autoestados de  $\mathcal{H}_{\text{ion livre}} + V_c$ . Para os íons de metais de transição, a interação com o campo cristalino é da mesma ordem de energia que a interação eletrostática entre os elétrons, e ambas são muito maiores que a energia de interação spin-órbita. Há duas aproximações

possíveis para a solução do problema segundo a **teoria de campo ligante**. Nas duas, o acoplamento spin-órbita é desprezado em primeira ordem. Na aproximação de campo fraco, considera-se primeiro a interação eletrostática na solução dos autoestados e depois leva-se em conta a interação com o campo cristalino, a segunda aproximação, o esquema de campo forte, considera que a interação com o campo cristalino é maior que a interação eletrostática. Por fim, o acoplamento spin-órbita é levado em conta nos dois esquemas.

O caso mais simples de se analisar é o do íon de metal de transição com apenas um elétron na camada semi preenchida 3d, que é o caso do  $Ti^{3+}$ . Então devemos simplesmente considerar o efeito do campo cristalino sobre o elétron 3d. Na falta do campo cristalino as funções de onda apresentam simetria esférica e como o estado 3d tem momento angular  $L=2$ , há cinco funções de onda degeneradas com a parte angular dada pelos harmônicos esféricos,  $Y_2^m$ , com a mesma energia. Na presença de um campo octaédrico, no entanto, a simetria esférica é quebrada e os cinco orbitais 3d não são mais degenerados. O campo octaédrico divide os estados 3d em dois, um três vezes degenerado,  $t_{2g}$ , e um mais energético duas vezes degenerado,  $e_g$ . A diferença de energia entre os dois estados é definida como  $10 Dq$ , sendo  $Dq$  uma medida da intensidade do campo cristalino.

A situação é mais complicada quando o íon tem mais que um elétron. Agora, há interação eletrostática entre os elétrons 3d além do campo cristalino. Para o íon de Cobalto ( $3d^7$ ), desconsiderando o campo cristalino

(esquema de campo fraco), os  $2s+1L$  estados dos elétrons 3d são [15]:  ${}^4F$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^2H$ ,  ${}^2G$ ,  ${}^2F$ ,  ${}^2D$  (duas vezes) e  ${}^2F$ . Da regra de *Hund*, sobre a ocupação dos elétrons nos orbitais, o estado  ${}^4F$  é o estado fundamental. Os níveis de energia para estes orbitais são ilustrados no lado esquerdo da figura II.2. Por outro lado, desconsiderando a interação eletrostática entre os elétrons e considerando apenas o efeito do campo cristalino (esquema de campo forte), nós temos sete elétrons para preencherem o orbital  $t_{2g}$  e o orbital  $e_g$ . Há quatro possibilidades :  $t_{2g}^6e_g$  ;  $t_{2g}^5e_g^2$  ;  $t_{2g}^4e_g^3$  ;  $t_{2g}^3e_g^4$  ; destas, a de menor energia é  $t_{2g}^6e_g$ . No caso intermediário entre os dois esquemas, a situação é mais complexa e os níveis de energia são ilustrados na figura II.2, onde é ilustrado o comportamento da divisão dos níveis de energia à medida que a razão da interação do campo cristalino e da interação eletrostática,  $Dq/B$ , aumenta [18]. As curvas mostradas na figura II.2 para os níveis de energia são representações das equações seculares obtidas da diagonalização das matrizes de energia para os estados  $3d^n$  em um campo de simetria cúbica [18]. As equações para um estado  $d^n$  aplicam-se também para um sistema  $d^{10-n}$  quando o sinal de  $Dq$  é trocado. A razão é que os elétrons são equivalentes a buracos exceto pela carga, e  $Dq$  depende da primeira potência da carga eletrônica. Os elementos de matriz para a interação eletrostática dependem da segunda potência da carga eletrônica, e por conseguinte os parâmetros de *Racah* não mudam de sinal. Para determinarmos o papel da simetria no desdobramento dos níveis de energia, uma maneira prática é utilizarmos a teoria de grupos de representações.

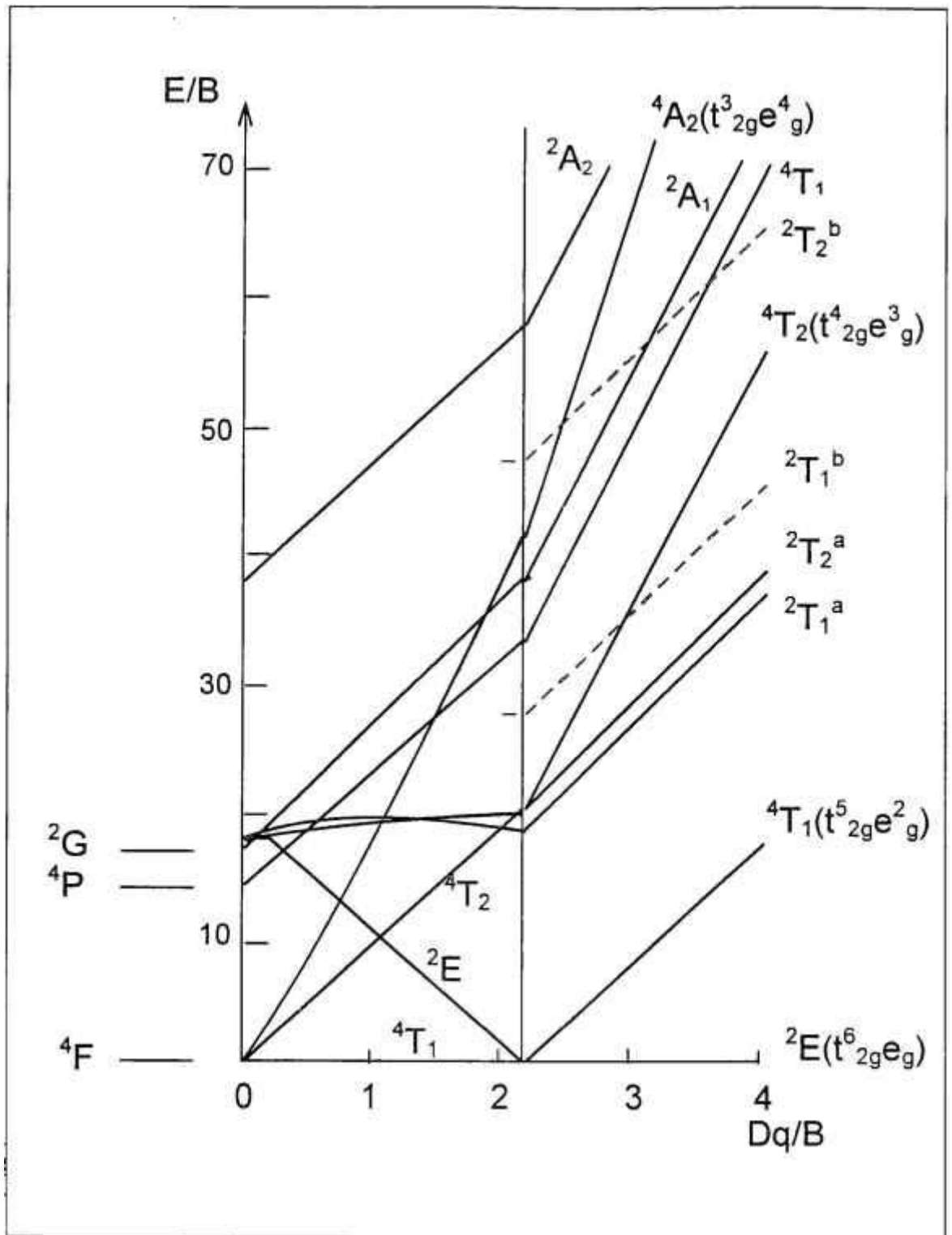


Figura II.2. Diagrama de Tanabe-Sugano para o ion de Co<sup>2+</sup> em simetria octaédrica,

$$B=918 \text{ cm}^{-1}, C=4,5B [18].$$

## Aspectos gerais de teoria de grupos

As operações de simetria do grupo  $O_h$ , são apresentadas na tabela II.2.

**Tabela II.2.** Operações de simetria e representação para o grupo  $O_h$  [18].

Representação irredutível		Carácter				
Mulliken	Bethe	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$
$A_1$	$\Gamma_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	$\Gamma_2$	1	-1	1	1	-1
E	$\Gamma_3$	2	0	2	-1	0
$T_1$	$\Gamma_4$	3	1	-1	0	-1
$T_2$	$\Gamma_5$	3	-1	-1	0	1

Quando em um campo cúbico, a interação eletrostática quebra a degenerescência dos níveis de energia, que são apresentadas na tabela II.3.

**Tabela II.3.** Divisão dos níveis de energia com diferentes momentos angulares ( $L$ ) em campo cúbico [18].

$L$		Divisão do campo cúbico
0	S	$A_1$
1	P	$T_1$
2	D	$E + T_2$
3	F	$A_2 + T_1 + T_2$
4	G	$A_1 + E + T_1 + T_2$
5	H	$E + 2T_1 + T_2$
6	I	$A_1 + A_2 + E + T_1 + 2T_2$

A previsão do número máximo de níveis de energia esperado, devido ao *splitting* causado pela interação spin-órbita de um campo médio de simetria octaédrica, pode ser obtida considerando-se as propriedades de transformação do spin e momento angular em teoria de grupos. Numa simetria cúbica  $O_h$ , a representação correspondente para os termos dubletos,  $D_{1/2}$ , ( $S=1/2$ ,  $2S+1=2$ ) é  $\Gamma_6$  e para os termos quartetos,  $D_{3/2}$ , ( $S=3/2$ ,  $2S+1=4$ ) é  $\Gamma_8$ . Os produtos diretos das representações  $D_{1/2} \times \Gamma_i$  e  $D_{3/2} \times \Gamma_i$  são mostrados na tabela II.4.

**Tabela II.4.** Representações para o produto direto  $D_{1/2} \times \Gamma_i$  e  $D_{3/2} \times \Gamma_i$  [18].

$D_{1/2} \times \Gamma_1 = \Gamma_6$	$D_{3/2} \times \Gamma_1 = \Gamma_8$
$D_{1/2} \times \Gamma_2 = \Gamma_7$	$D_{3/2} \times \Gamma_2 = \Gamma_8$
$D_{1/2} \times \Gamma_3 = \Gamma_8$	$D_{3/2} \times \Gamma_3 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$
$D_{1/2} \times \Gamma_4 = \Gamma_6 + \Gamma_8$	$D_{3/2} \times \Gamma_4 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$
$D_{1/2} \times \Gamma_5 = \Gamma_7 + \Gamma_8$	$D_{3/2} \times \Gamma_5 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$

### Efeito *Jahn-Teller* [19]

Como *Jahn e Teller* [20] demonstraram, um estado eletronicamente degenerado de um sistema não linear é instável (exceto no caso de simples degenerescência de *Kramers*) com respeito a deslocamentos nucleares assimétricos os quais quebram a degenerescência do estado. Se o acoplamento entre os elétrons e tais deslocamentos é suficientemente forte relativo à energia de ponto zero dos modos vibracionais associados, o sistema sofre uma distorção estática para uma nova configuração de energia mínima, que é o efeito *Jahn-Teller* estático. Se o acoplamento não é tão forte, ou se a energia vibracional de ponto zero é comparável com a barreira de energia separando as configurações equivalentes, nenhuma distorção estática ocorre, mas o sistema exibe um movimento acoplado dos elétrons e modos vibracionais. Esta situação é conhecida como efeito *Jahn-Teller* dinâmico e

tem sido relatado este efeito para os íons de metais de transição em diversas matrizes iônicas, como por exemplo  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$  [21],  $\text{V}^{2+}:\text{KMgF}_3$  [22] e  $\text{Cr}^{3+}:\text{KZnF}_3$  [23].

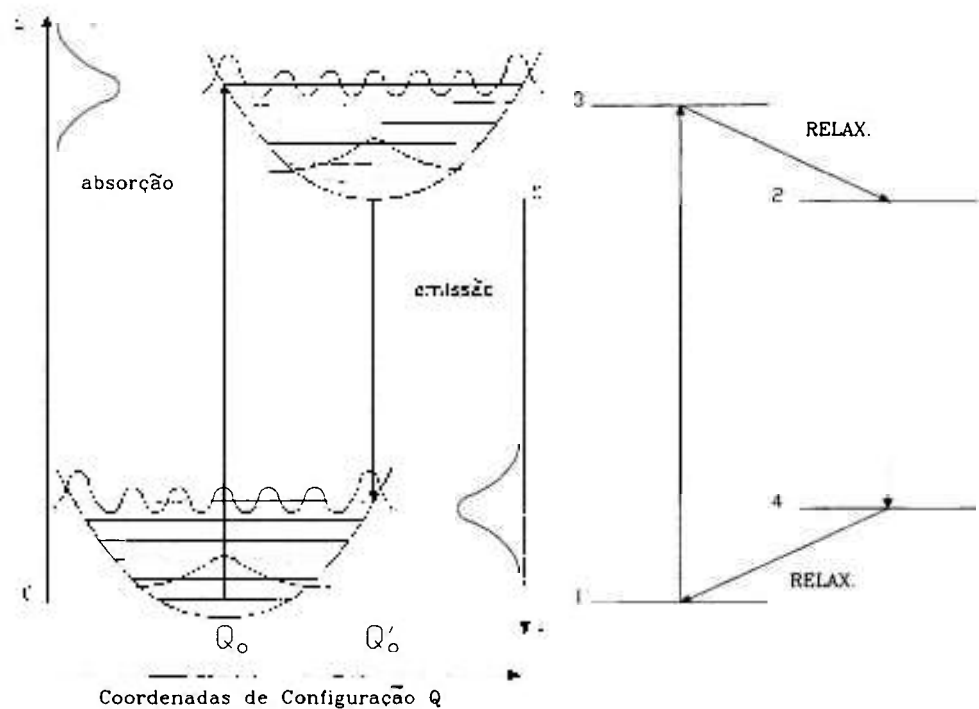
### **Transição vibrônica**

As bandas largas observadas nos espectros de íons de metais de transição e de centros de cor são devidas a transições óticas nas quais muitos fônons são gerados junto com a transição eletrônica da impureza [16]. Estas transições são chamadas de transições vibrônicas e são caracterizadas pela forte dependência com a temperatura e a frequência da emissão não corresponde a qualquer diferença entre os níveis eletrônicos de energia.

Nesta situação, a impureza e a rede são fortemente acoplados e não podem mais ser considerados independentes. Para descrever as transições óticas nestes sistemas fortemente ligados é introduzida a aproximação de que o movimento vibracional do íon (ou defeito) é lento em comparação com o movimento dos elétrons dentro do íon, de modo que durante a transição eletrônica a rede não se move fornecendo apenas um potencial atrativo que é função da distância dos íons vizinhos; esta aproximação é conhecida como a aproximação de *Born-Oppenheimer*. A função de onda do íon dopante depende então das distâncias  $R_1, R_2, \dots$  do íon dopante aos íons vizinhos, e considera-se que estas distâncias variem muito

pouco devido às vibrações da rede. Devido ao largo espectro de vibrações da rede nos cristais, é impossível levar em conta todos os valores de  $R$  para calcularmos a função de onda do íon dopante. Então é introduzida a segunda aproximação. Somente é necessário considerar um modo de vibração, o modo de respiro da rede no qual a rede vizinha pulsa em torno do íon dopante. Então utiliza-se o modelo de oscilador harmônico para descrever tal vibração em função de um único parâmetro: a distância do íon dopante aos íons vizinhos, chamada de coordenada de configuração,  $Q$ . É também assumido que a vibração ocorra em uma única frequência,  $\omega$ . O modelo de oscilador harmônico de um parâmetro ( $Q$ ) e de uma frequência ( $\omega$ ) é uma representação muito simplificada do sistema íon-rede, e apresenta a vantagem de mostrar os estados da rede e os estados eletrônicos em um único diagrama de níveis de energia, chamado de modelo de coordenada configuracional, ilustrado na figura II.3.

O diagrama de coordenadas de configuração mostra os estados fundamental e excitado para um sistema íon-rede hipotético. A energia é mostrada no eixo vertical, e o valor de  $Q$  no eixo horizontal. Uma transição ótica ocorre tão rapidamente que o arranjo da rede não muda durante a transição. No diagrama, as transições óticas são representadas por linhas verticais, indicando que o estado inicial e final de  $Q$  são os mesmos. Este é conhecido como o princípio de *Franck-Condon*.



**Figura II.3.** Diagrama de coordenadas de configuração para um sistema íon-rede hipotético e ciclo ótico [8].

A cada ponto da parábola correspondente um estado vibrônico, isto é, uma estado eletrônico + um estado vibracional, bem definido. Cada parábola pode ser deslocada em relação à outra na medida em que a impureza interage diferentemente com a rede, encontrando diferentes pontos de equilíbrio no estado fundamental ou nos estados excitados. O ciclo ótico para o íon nesta situação é representado no lado direito da figura II.3. A transição ótica é representada por um seta vertical 1→3 (estado excitado não relaxado), e então os níveis vibracionais transferem energia para a rede, representada pela seta 3→2 (estado excitado relaxado). O sistema decai por emissão luminescente atingindo o estado fundamental não relaxado, seta

2→4, e o ciclo ótico é completado com o relaxamento deste estado, representado pela seta 4→1. Do ponto de vista de ação laser, o ciclo ótico descrito acima constitui um sistema de 4 níveis, ideal para ação laser e encontrado na maioria dos sistemas laser. Caso os níveis 1 e 4 sejam muito próximos, de modo que haja uma população térmica não desprezível no estado 4, o ciclo é chamado de sistema de 3 níveis, situação encontrada no laser de rubi, por exemplo.

As transições largas são frequentemente interpretadas a partir do modelo de coordenadas de configuração. Um importante parâmetro que correlaciona o deslocamento lateral das bandas, o deslocamento *Stokes*,  $\Delta E$ , com a energia do modo vibracional dominante da rede,  $\hbar\omega$ , é o **parâmetro de Huang-Rhys, S**, dado por [4]:

$$S = \frac{\Delta E}{2\hbar\omega} \quad (\text{II.4})$$

O parâmetro de *Huang-Rhys* representa o número médio de fônons gerado no processo de absorção e é aproximadamente igual ao número de fônons gerado no processo de emissão.

### *O CRISTAL DE BaLiF<sub>3</sub>*

**S**ólidos luminescentes inorgânicos apresentam um grande *gap* de energia e são semicondutores ou isolantes, uma vez que ambos são caracterizados por uma camada de elétrons preenchida separada por um suficiente *gap* de energia da camada de elétrons não preenchida. No caso de um isolante, o *gap* corresponde à energia de um fóton no ultravioleta, e a luminescência no visível não é esperada do material puro. Átomos de impurezas e defeitos, no entanto, se presentes no material, podem possuir níveis de energia separados por um *gap* que corresponde a um fóton no

visível. A luminescência de materiais isolantes quase sempre está associada com tais impurezas ou defeitos [13].

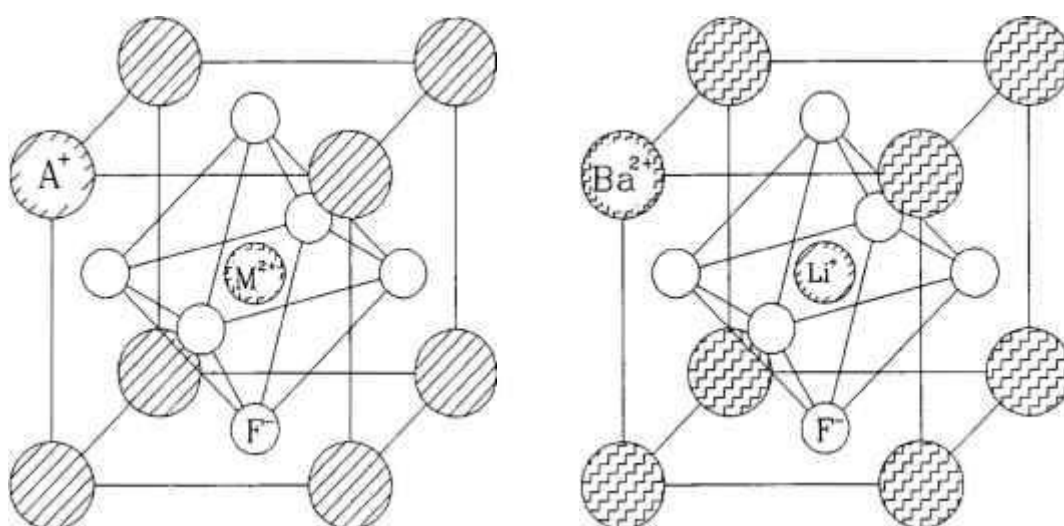
Um cristal pode ser definido como um conjunto de átomos mantidos juntos por ligações químicas. Estas ligações podem ser: iônica, covalente, metálica e de *Van der Waals*. O tipo e a intensidade destas ligações tem influência direta nas propriedades do cristal tais como dureza, coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica e elétrica e também sobre os níveis de energia de íons ativados opticamente no cristal. Cerca de 90% dos minerais na natureza têm ligação iônica [16], e todos os cristais estudados em nosso departamento no *IPEN* para meio laser ativo são cristais iônicos. Quando adicionamos um íon como impureza a um cristal, devido ao parcial preenchimento da sua camada eletrônica, ele apresenta um momento magnético que pode ser orientado pelo uso de um campo magnético externo, sendo assim chamado de íon magnético.

O cristal de  $BaLiF_3$  é um exemplo de material isolante: os átomos são mantidos por uma forte ligação iônica e no estado fundamental,  $Ba^{2+}$ ,  $Li^+$  e  $F^-$  apresentam camadas eletrônicas preenchidas; conseqüentemente não absorvem luz no visível, e os cristais puros de  $BaLiF_3$  são transparentes. O intervalo de transparência, ou *band gap*, para o  $BaLiF_3$  é de 8,7 eV [24].

O cristal  $BaLiF_3$  é uma perovskita, especificamente da família das fluorperovskitas, do tipo  $AMF_3$ , onde A e M são íons mono e divalentes respectivamente. Por apresentar os íons de  $Ba^{2+}$  e  $Li^+$  em posições trocadas em relação à perovskita clássica, o  $BaLiF_3$  é uma fluorperovskita inversa, como ilustrado na figura III.1. A família  $AMF_3$  possibilita a troca dos íons A e M por

uma gama de elementos químicos sem que suas propriedades fundamentais sejam alteradas.

O  $BaLiF_3$  apresenta estrutura cúbica (grupo espacial  $O_h - Pm3m$ ), onde o íon  $Li^+$  está no centro de um octaedro formado por seis íons de Flúor e o íon  $Ba^{2+}$  no centro de um duododecaedro de 12 íons de Flúor (números de coordenação 6 e 12, respectivamente).



**Figura III.1.** Estruturas da fluorperovskita clássica (esquerda) e do  $BaLiF_3$  (direita).

Algumas das propriedades físicas do cristal  $BaLiF_3$  são mostradas na tabela III.1. O cristal não é higroscópico e apresenta alta estabilidade química em CNTP. Quanto à fase de lapidação e polimento, os cristais de  $BaLiF_3$  apresentam propriedades semelhantes às do cristal de  $LiF$ , podendo ser considerado de mesma dureza.

**Tabela III.1.** *Propriedades físicas do cristal BaLiF<sub>3</sub>.*

Peso atômico	201,2662 g
Densidade	5,243 g/cm <sup>3</sup> [25]
Parâmetro de rede	3,995 Å [26]
índice de refração	1,544 (em 589 nm) [26]
Temperatura de fusão	826 °C [27]
Difusividade térmica	0,037(5) cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> [12]

Embora cristais de BaLiF<sub>3</sub> dopados com a terra rara Eu [27] e com o próprio íon Co<sup>2+</sup> já tenham sido crescidos e estudada a sua absorção ótica [27], o recente interesse por este cristal se deve ao fato de que, quando dopado com íons de metais de transição, como Co ou Ni, apresentem emissão vibrônica no infravermelho próximo, sendo um potencial meio laser ativo. Além disso, cristais com estrutura fluorperovskita têm sido extensivamente estudados [28-30], e cristais como KZnF<sub>3</sub> e KMgF<sub>3</sub> dopados com íons de metais de transição apresentam ação laser [31,32]. Quando dopados com impurezas de átomos (o BaLiF<sub>3</sub> é chamado de matriz hospedeira e a impureza de dopante) como o íon de metal de transição Co<sup>2+</sup>, apresentam uma coloração rosa forte.

Os espectros de absorção ótica obtidos para o Co:BaLiF<sub>3</sub> são típicos de íons Co<sup>2+</sup> em sítio de simetria octaédrica, como reportado para o Co<sup>2+</sup>:KMgF<sub>3</sub> [28], Co<sup>2+</sup>:MgO [29] e para o próprio Co<sup>2+</sup>:BaLiF<sub>3</sub> [27] entre outros.

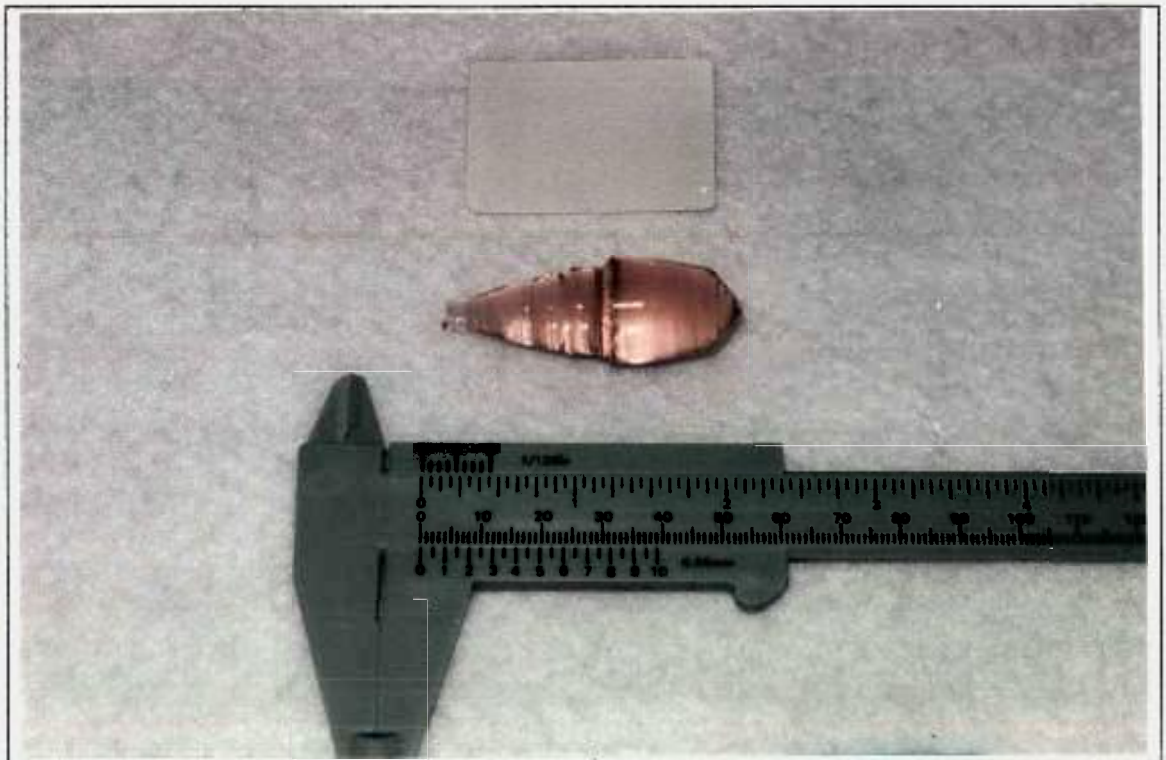
Dos dois possíveis sítios para substituição pelo Co, o sítio de Li<sup>+</sup> e o sítio de Ba<sup>2+</sup>, o único que apresenta simetria octaédrica é o sítio de Li<sup>+</sup>. Pela semelhança dos raios iônicos, o íon de Co<sup>2+</sup> (raio iônico 0,69 Å) entra no lugar do íon de Li<sup>+</sup> (raio iônico 0,68 Å) enquanto que o raio iônico do Ba<sup>2+</sup> é de 1,34 Å, e cálculos teóricos para a energia de coesão da impureza no cristal e para a configuração de energia mínima [33], também indicam que o Co<sup>2+</sup> substitui o íon Li<sup>+</sup>. Há então, a necessidade de compensação de carga, não sendo claro qual o mecanismo envolvido nesta compensação, mas a hipótese de impurezas como O<sup>2-</sup> como mecanismo de compensação é descartada, uma vez que a contaminação pelo O<sup>2-</sup> é muito menor que a concentração de íons Co<sup>2+</sup>.

## Obtenção dos cristais

Os cristais de BaLiF<sub>3</sub> puros ou dopados foram crescidos no laboratório de crescimento de cristais da *Divisão de Materiais Optoeletrônicos - MMO/IPEN*, pela técnica de *Czochralski* [9]. Basicamente, o material de partida para o crescimento é sintetizado a partir de BaF<sub>2</sub> e LiF, e purificado pela técnica de refino por zona sob atmosfera reativa de HF. O crescimento é feito num forno onde o material sintetizado é misturado com CoF<sub>2</sub>, em forma de pó. A mistura é aquecida até a temperatura de fusão dos componentes, em atmosfera inerte de Ar, e a partir de uma semente cristalina, o cristal de Co<sup>2+</sup>:BaLiF<sub>3</sub> é puxado do *melt*. A impureza pode também ser adicionada já no refino por zona.

Embora o processo de crescimento tenha sido descrito simplificadaamente, este processo, sem dúvida, é um gargalo tecnológico, dada a dificuldade de obtenção destes cristais. A etapa de refino por zona, além de extremamente cara, demora tipicamente cerca de meses para obtenção de material para o crescimento de alguns cristais, sendo o processo de refino por zona de fluoretos em atmosfera de HF, único no Brasil e um dos poucos no mundo.

Tipicamente, os cristais de  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  apresentam dimensões cilíndricas de 5 cm de comprimento por 2 cm de diâmetro, como ilustrado na figura III.2.



**Figura III.2.** *Cristais de  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ .*

Nos cristais iônicos dopados com somente um tipo de metal de transição, para utilização como meio laser ativo, é interessante que o cristal tenha a máxima absorção possível, para maximizar o ganho do meio ativo, uma vez que, metais de transição em cristais iônicos apresentam transições de baixa secção de choque. O limite é que, para altas concentrações surgem efeitos espectroscópicos indesejáveis, tais como a interação de pares da impureza, provocando a extinção da emissão de interesse e o aparecimento de outras absorções e emissões. Então, para cristais com um único tipo de impureza, é interessante o estudo das propriedades espectroscópicas em função da concentração da impureza para determinar-se a máxima concentração, sem efeitos de pares, e a mínima concentração para a ação laser, dados os parâmetros do ressonador laser, tais como o comprimento do cristal e a intensidade de bombeamento, por exemplo. A dificuldade experimental é obter cristais com concentrações elevadas de Co, sendo que até o presente momento a máxima concentração obtida foi 0,44 mol% de Co em  $BaLiF_3$ , conforme a tabela III.2, que reporta as concentrações de Co em  $BaLiF_3$  nos cristais estudados. No cristal de  $Ni^{2+}:BaLiF_3$ , com propriedades óticas semelhantes às do  $Co^{2+}:BaLiF_3$ , determinou-se que a máxima concentração sem efeitos de pares é 1 mol% de Ni no  $BaLiF_3$  [34]. Por apresentar propriedades físicas semelhantes espera-se que a máxima concentração para o  $Co^{2+}:BaLiF_3$  seja também da ordem de 1 mol%.

As concentrações da impureza Co na matriz  $BaLiF_3$  foram determinadas pelo método de análise por ativação com nêutrons [35]. Neste método, as amostras são irradiadas por nêutrons durante 8 horas juntamente

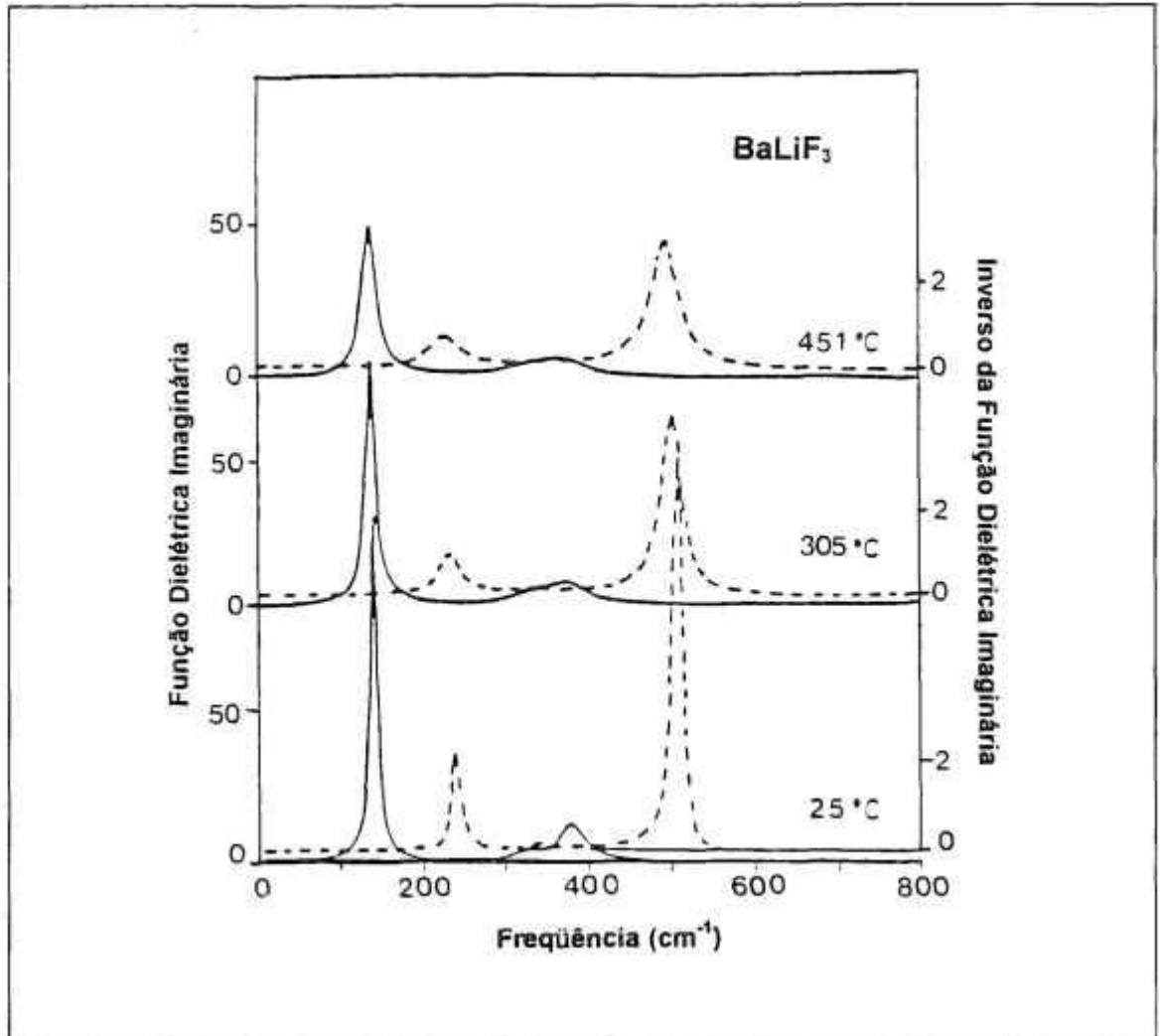
com os padrões de Co e, após 15 dias, o Cobalto é identificado pela medida da intensidade de raios gama do  $^{60}\text{Co}$ , sendo a precisão das análises feitas da ordem de 1%.

**Tabela III.2.** *Concentração de Co nos cristais de  $BaLiF_3$  crescidos.*

<b>Concentração no melt</b>	<b>Concentração no cristal</b>
1 (mol%)	0,05 (mol%)
5 (mol%)	0,44 (mol%)

### **Espectro de fônons dos cristais de $BaLiF_3$**

A forte interação do dopante com a matriz hospedeira causa espectros de absorção e emissão alargados, compostos de transições vibrônicas, como citado no capítulo II. É importante o conhecimento dos modos de vibração da rede, o espectro de fônons, para um entendimento das transições vibrônicas. Na figura III.3 é mostrado o espectro de reflexão no infravermelho do  $BaLiF_3$  onde podemos ver a estrutura dos modos de fônons da rede, longitudinal ótico (LO) e transversal ótico (TO) [36].



**Figura III.3.** Espectro no infravermelho dos modos de fônons da rede do BaLiF<sub>3</sub> puro [36]. Linha contínua (TO) e linha tracejada (LO).

Observa-se quatro modos dominantes, dois LO e dois TO. As posições destes modos são indicadas na tabela III.3, e estes modos devem ser os predominantes na interação com os íons Co<sup>2+</sup> na rede.

**Tabela III.3.** *Frequência dos modos de fônons predominantes no infravermelho para o cristal BaLiF<sub>3</sub>, à temperatura ambiente, segundo a figura III.3 [36].*

Modo LO (cm <sup>-1</sup> )	Modo TO (cm <sup>-1</sup> )
240	142
509	382

### *DIFUSIVIDADE TÉRMICA DO BaLiF<sub>3</sub>*



difusividade térmica ( $\alpha$ ) é o parâmetro que fornece a taxa de transferência de calor através de um meio. O conhecimento desse parâmetro é de grande importância para o crescimento do cristal, em engenharia de lasers e em espectroscopia fotoacústica, entre outras áreas. Particularmente, a determinação das propriedades térmicas de cristais iônicos, puros ou dopados, para aplicações em lasers, é tão antiga quanto a descoberta do laser [37]. A difusividade térmica está relacionada com a condutividade térmica  $k$  pela expressão

$\alpha = k / (\rho C)$  onde  $\rho$  é a densidade e  $C$  é o calor específico à pressão constante. Neste estudo foi feita a determinação da difusividade térmica do BaLiF<sub>3</sub>, à temperatura ambiente, por meio do efeito fotoacústico. Observou-se ainda o efeito de aquecimento da amostra de Co<sup>2+</sup>:BaLiF<sub>3</sub> durante o estudo espectroscópico devido ao bombeamento ótico causando uma diminuição da intensidade luminescente, que é relatado nesta seção.

### **O Efeito Fotoacústico**

O Efeito Fotoacústico (FA) refere-se à geração de ondas acústicas devido à radiação modulada absorvida por um material [38]. Foi descoberto por *A. G. Bell* em 1880 [39], que observou um som audível quando a luz do sol modulada incidia sobre um material. *Tyndall* [40] e *Roentgen* [41], que estudaram a descoberta de *Bell*, realizaram experimentos com o efeito FA em 1881. Somente 50 anos depois, com o advento do microfone, voltaram a ser realizados estudos sobre o efeito FA, com *Viengerov* em 1938 [42] estudando a concentração de CO<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>. Esses estudos se limitavam a amostras gasosas até que na década de 70 o efeito FA foi "redescoberto" para a matéria condensada por *Parker* [43], *Rosencwaig* e *Gersho* [44] e outros.

Algumas das principais aplicações do efeito FA são [38]:

- Espectroscopia FA: a amplitude do sinal FA é medida em uma região de comprimentos de onda de excitação, produzindo um espectro FA,

possibilitando, por exemplo, a obtenção de espectros de materiais muito pouco absorvedores e de materiais totalmente opacos;

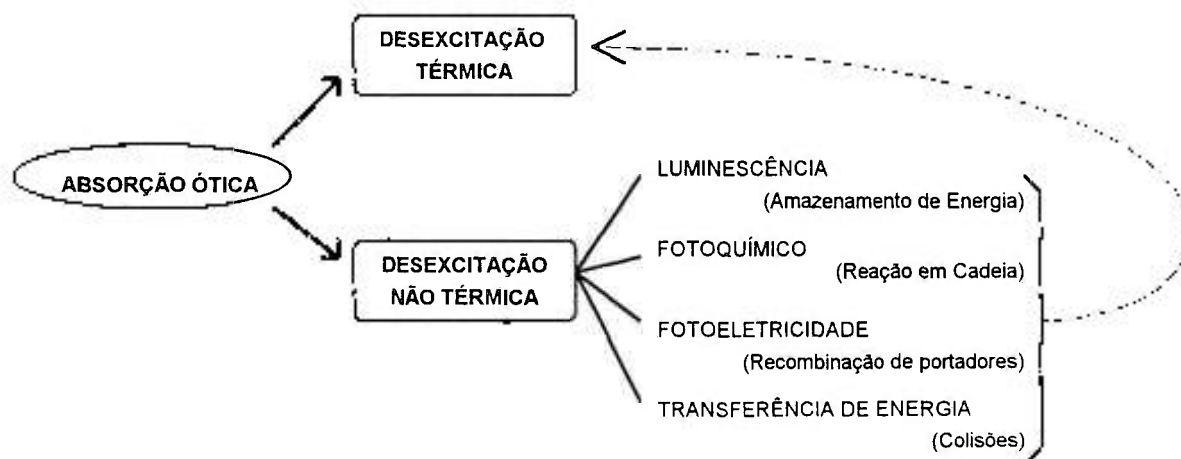
- Monitoramento FA de processos de desexcitação: o canal de decaimento térmico é monitorado para fornecer informações como, por exemplo, eficiência quântica de luminescência (EQL), definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos numa determinada excitação [45], tempo de decaimento não radiativo e transferência de energia;

- Estudos utilizando o efeito FA para determinação de propriedades físicas de materiais: várias informações podem ser obtidas com o estudo da geração ótica de ondas térmicas e acústicas como, por exemplo, velocidade do som, elasticidade, calor específico, difusividade térmica, espessura de filmes finos, etc.

## **Fundamentos teóricos**

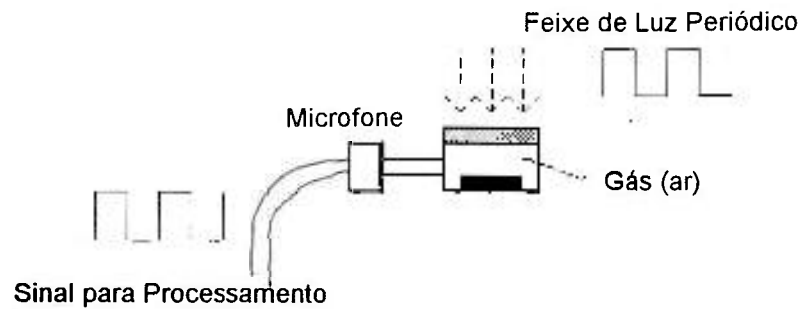
Quando um feixe de radiação, como a luz visível, é absorvido por um material, uma fração da espécie de elétrons do material pode interagir com os fótons e ser excitada do estado fundamental para níveis de energia mais altos. A diferença de energia entre estes estados é geralmente proporcional à energia da luz incidente. Os possíveis canais de desexcitação desta espécie podem ser reunidos em dois grupos: desexcitação térmica e desexcitação não

térmica. Esta última pode, por sua vez, gerar com atraso calor por algum outro mecanismo, como pode ser visto na figura IV.1.



**Fig. IV.1.** Possíveis conseqüências da absorção ótica. Os possíveis canais de desexcitação não térmica reduzem a geração de calor instantâneo, mas podem contribuir com atraso para a geração de calor pelos possíveis mecanismos indicados [38].

Por exemplo, se a luz de excitação for modulada periodicamente, a desexcitação térmica irá gerar um aumento periódico da temperatura da amostra, que por sua vez gerará uma onda de pressão no gás circundante, com a mesma frequência de modulação da luz, como esquematizado na figura IV.2. Basicamente este é o efeito fotoacústico.



**Fig. IV.2.** *Esquema básico do efeito FA.*

Fisicamente, o sinal FA depende do calor gerado na amostra, i.e., do coeficiente de absorção ótica da amostra, da eficiência de conversão da energia luminosa em térmica e também de como o calor se propaga na amostra. Basicamente, estes três parâmetros governam o efeito. Vemos então que a espectroscopia FA é uma técnica fotocalorimétrica, relacionando características óticas e térmicas.

Em sólidos, a geração do sinal FA é principalmente devida ao efeito fototérmico, i.e., expansão térmica, embora outros mecanismos também sejam possíveis [38]. A geração do sinal FA pode ser classificada como direta e indireta. Na geração direta, a onda acústica é produzida no material onde o feixe de excitação foi absorvido. Na indireta, a onda acústica é gerada num meio adjacente ao material, usualmente gás ou líquido, sendo esta considerada a espectroscopia FA convencional.

A geração do sinal FA pode também ser classificada quanto ao modo de excitação: excitação com onda contínua (*CW*) modulada, onde o feixe modulado é uma onda senoidal ou quadrada, e excitação pulsada, onde a excitação é feita por pulsos.

### **Geração do sinal - modelo**

Modelos teóricos para a descrição da geração do sinal FA podem ser divididos em: para a geração direta e para a geração indireta. Quanto à geração indireta do sinal FA em sólidos, foram desenvolvidos modelos por *Parker* [43] e por *Rosencwaig e Gersho (RG)* [46]. Os modelos para a geração direta foram desenvolvidos por *Patel e Tam* [47], *Jackson e Amer* [48] e outros. O modelo mais utilizado para a descrição do sinal FA em amostra sólida e geração indireta do sinal é o modelo *RG*. Neste, supõe-se que o fluxo de calor periódico entre a amostra e o gás na célula fechada seja o mecanismo básico responsável pelo sinal acústico. Assume-se que o gás e a base atrás da amostra não absorvem luz e a variação da pressão é unicamente determinada pela distribuição da temperatura no gás. Então, resolvendo-se as equações de difusão térmica para os três meios : base, amostra e gás, tem-se a distribuição da temperatura no espaço e no tempo, sendo possível então calcularmos a variação da pressão no gás contido na célula, isto é, o sinal acústico detectado pelo microfone.

## Metodologia

O método utilizado na determinação da difusividade térmica é o método fotoacústico da diferença de fase [49,50]. O método consiste na medida da diferença de fase entre os sinais fotoacústicos ao se iluminar pela frente e por trás a amostra em estudo, para uma mesma frequência de modulação. A geração do sinal fotoacústico é descrita usando o modelo de difusão térmica [46,51], com base na teoria *Rosencwaig-Gersho* dando a diferença de fase  $\Delta\phi$  em função da espessura  $l$  do cristal e do comprimento de difusividade térmica  $\mu$ :

$$\tan(\Delta\phi) = \tan\left(\frac{l}{\mu}\right)\tanh\left(\frac{l}{\mu}\right) \quad (\text{IV.1})$$

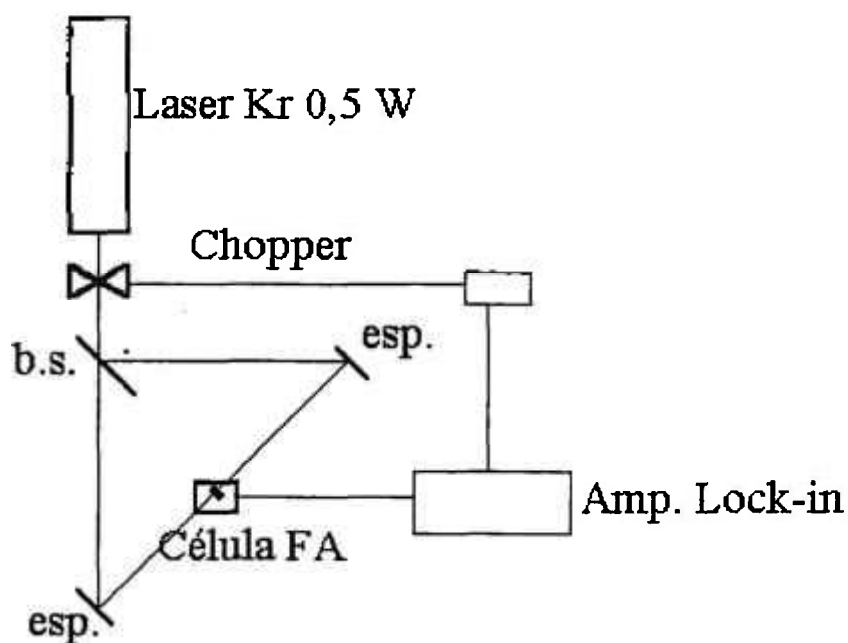
com  $(\mu = (2\alpha / \omega)^{1/2})$ , onde  $\omega$  é a frequência de modulação do feixe de iluminação.

Uma restrição importante que o modelo apresenta é o fato de considerar que a absorção do feixe e a consequente geração das oscilações térmicas ocorra inteiramente na superfície do cristal. É necessário então que sejam criadas camadas ópticamente absorvedoras nas superfícies do cristal, o que pode ser feito com a deposição de filmes metálicos sobre o cristal, por exemplo.

## Experimental

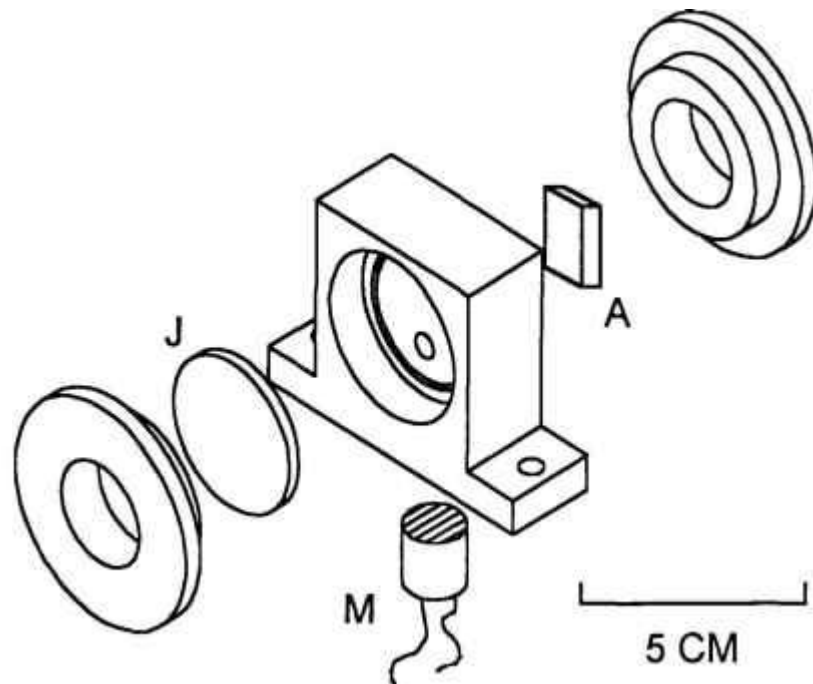
Os cristais puros de  $BaLiF_3$  [9] foram crescidos pelo método *Czochralski*. A amostra estudada era de  $1 \times 1 \times 0,03 \text{ cm}^3$ . A espessura da amostra foi escolhida para possibilitar que as magnitudes das oscilações térmicas devidas às iluminações frontal e traseira sejam da mesma ordem.

Para a determinação da difusividade térmica utilizamos o aparato experimental mostrado na figura IV.3. Como fonte de excitação foi utilizado um laser de Kr com 0,5 W, modulado em 40 Hz. A célula FA, elaborada e construída em nossos laboratórios, é mostrada na figura IV.4, é uma célula vazada feita de aço inox, numa configuração onde a amostra age como uma das janelas para a célula, com detecção indireta do sinal FA. O volume de ar na célula é de  $60 \text{ mm}^3$ , e a detecção é feita com um microfone de eletreto comercial, com sensibilidade  $-65 \pm 4 \text{ dB}$  (0 dB REF  $1 \text{ V}/\mu\text{bar}$  em 1 KHz), cujo sinal era processado por um amplificador lock-in [52].



**Figura IV.3.** *Esquema do arranjo experimental utilizado nas medidas de difusividade térmica.*

A amostra foi pintada com tinta prata (frente e atrás), com camadas opacas e espessuras da ordem de  $60\ \mu\text{m}$ . Como a difusividade térmica da tinta prata é consideravelmente maior que a de cristais iônicos, o atraso da fase devido a estas camadas pode ser desprezado.



**Figura IV.4.** Esquema da célula FA. A-amostra, J-janela, M-microfone.

## Resultados

Para uma avaliação do aparato experimental e do modelo utilizado na determinação da difusividade térmica, foi determinada a difusividade térmica de um cristal de LiF, que já é conhecida, nas mesmas condições utilizadas para o BaLiF<sub>3</sub>. O valor obtido foi de  $0,032 \pm 0,005 \text{ cm}^2/\text{s}$ , enquanto que o valor tabelado é de  $0,038 \text{ cm}^2/\text{s}$  [53].

Para a amostra de BaLiF<sub>3</sub> o valor determinado para a difusividade térmica foi :

$$\alpha = 0,037 \pm 0,005 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Não há valores disponíveis na literatura para comparação, mas era esperado que o valor obtido fosse próximo ao do LiF, uma vez que os cristais de BaLiF<sub>3</sub>, no seu processo de crescimento, são obtidos a partir do LiF. Para o LiYF<sub>4</sub> (YLF), outro fluoreto, a difusividade térmica é da mesma ordem, como ilustrado na tabela IV.1.

**Tabela IV.1.** Difusividade térmica de matrizes para meio laser ativo, à temperatura ambiente.

Material	Difusividade térmica (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
LiF	0,038 [53]
YLF	0,04 [14]
BaLiF <sub>3</sub>	0,037 [12]
YAG	0,046 [14]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (safira)	0,13 [14]
LiSAF	0,011 [54]

Para cristais iônicos, à temperatura ambiente, o principal mecanismo responsável pelo transporte de calor é o espalhamento "umklapp" (fônon-fônon), que independe das impurezas ou defeitos presentes no cristal [55]. Por esta razão, espera-se que a difusividade térmica seja a mesma para

ambos os cristais, puros ou dopados, à temperatura ambiente. A determinação da difusividade térmica a baixas temperaturas é importante para o Co<sup>2+</sup>:BaLiF<sub>3</sub>, uma vez que os resultados obtidos neste trabalho apontam para a viabilidade da ação laser apenas em baixas temperaturas, e tem sido uma preocupação do nosso grupo [56]. Os resultados obtidos nesta seção foram apresentados em congressos nacionais [57,58] e publicados em revista internacional [12].

### **Aquecimento da amostra devido ao bombeamento ótico**

Qualquer laser de estado sólido operando em modo *CW* ou pulsado dissipa uma quantidade apreciável de calor [14]. O calor surge porque : *a*) a diferença de energia entre a banda de absorção e a de emissão é perdida para a matriz hospedeira na forma de desexcitação não radiativa e *b*) a eficiência quântica de luminescência (EQL) é menor que um, por conseguinte alguns fótons perdem totalmente sua energia para a rede. Em lasers, a variação da temperatura ao longo do cristal resulta numa distorção do feixe laser devido à dependência do índice de refração com a temperatura e o *stress*. Devido à alta taxa de geração de calor no cristal é possível ainda ocorrer choques mecânicos no cristal, e caso este calor não seja dissipado, o cristal pode estourar.

O comportamento do material excitado, quanto aos processos térmicos envolvidos, dependerá, simplificadamente, da quantidade de energia

térmica gerada e das propriedades térmicas do material. A energia térmica gerada depende da energia absorvida que, por sua vez, depende da energia incidente e da absorção ótica do material, e da eficiência de conversão da energia luminosa em energia térmica. No capítulo VI, é mostrado que as propriedades óticas como luminescência e tempo de vida para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  dependem fortemente da temperatura (a intensidade luminescente e o tempo de vida decrescem cerca de 600 vezes à temperatura ambiente em relação a 77 K, por exemplo), devido ao aumento da componente não radiativa na desexcitação. Com um bombeamento ótico intenso sobre o cristal, a energia térmica gerada provoca um aquecimento local do cristal, fazendo com que a luminescência gerada, agora numa temperatura mais alta, seja parcialmente extinguida. Este efeito foi observado para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , nas medidas de luminescência (descritas no capítulo VI) e pode ser visto na figura IV.5. Foi utilizado um laser de Argônio para excitação, com potência de 2,5 W e diâmetro do feixe de 3 mm na amostra, sendo o feixe modulado por um *chopper* com frequência de modulação de 100 Hz, e monitorou-se a emissão em 1540 nm para as temperaturas de 15 e 77 K. Como o bombeamento na banda do visível ou na banda do infravermelho produz a mesma emissão, o bombeamento na banda do visível evidencia ainda mais o efeito de extinção da luminescência, uma vez que o cristal absorve 1 fóton em 514,5 nm para emitir 1 fóton em 1540 nm e muito mais energia térmica é gerada do que se a excitação fosse feita na banda do infravermelho (1200nm).

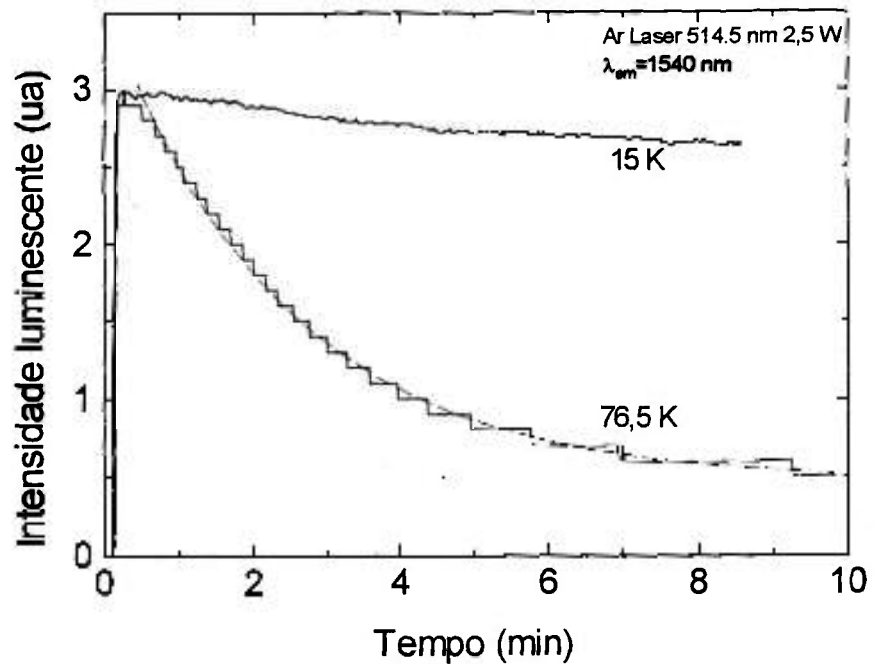


Figura IV.5. Comportamento da intensidade luminescente em função do tempo de bombeamento para o  $Co^{2+} :BaLiF_3$ , 0,44 mol%.

Estas medidas pretendem apenas evidenciar o problema de bombeamento ótico com altas intensidades, sem no entanto analisar estes problemas quantitativamente. O aquecimento local da amostra é devido à baixa difusividade térmica do cristal, fazendo com que o cristal não consiga dissipar o calor. Analisando-se a figura IV.5 e comparando-a com a figura VI.10 para a intensidade luminescente em função da temperatura, é esperado que a 15 K o aumento da temperatura local não afete muito a intensidade luminescente, pois nesta região a intensidade é constante. Já para a temperatura de 77 K, o aumento da temperatura local no cristal provoca uma

grande diminuição da intensidade, como pode ser observado nas duas figuras. A 15 K a extinção é cerca de 10 %, e cerca de 80 % a 77 K, após 8 minutos de monitoração da luminescência.

Estes resultados qualitativos mostram que o bombeamento ótico com alta intensidade, como necessário para a ação laser ou mesmo para estudos espectroscópicos, é inviável se utilizarmos um feixe contínuo ou uma onda quadrada, devido ao aquecimento local da amostra. Portanto, a ação laser neste cristal deve ser tentada com excitação pulsada ou com uma onda de pequeno ciclo útil. Quanto à determinação do espectro luminescente, por exemplo, limitamos a potência de excitação em 0,5 W, com o feixe modulado pelo *chopper*. Resultados semelhantes foram reportados para o  $Co^{2+}:KZnF_3$  [59], onde é sugerido a minimização deste problema utilizando-se excitação pulsada.

Para o  $Ni^{2+}:BaLiF_3$ , embora seja a mesma matriz, este efeito não é pronunciado devido à pouca dependência da intensidade luminescente com a temperatura (a intensidade luminescente a 10 K é decrescida apenas de duas vezes à temperatura ambiente) [34].

# *ABSORÇÃO ÓTICA*



s propriedades óticas de metais de transição em cristais iônicos têm sido extensivamente estudadas ao longo de décadas. Analogamente aos centros de cor [8], os metais de transição quando em cristais iônicos, apresentam propriedades óticas, como absorção e emissão, muito largas no espectro eletromagnético; bandas com largura à meia altura de centenas de nanômetros são comuns na absorção e emissão que estes cristais apresentam. A absorção ótica é a técnica espectroscópica

mais simples; ela permite determinar a posição dos níveis de energia dos orbitais eletrônicos na nova configuração: a matriz hospedeira.

Como a interação do íon dopante com a matriz hospedeira é dependente da temperatura, é interessante estudar o comportamento das transições óticas em função desta última e assim determinar como as energias de interação se comportam com a temperatura do cristal. A menor temperatura estudada deve ser aquela que possibilite o estudo numa situação em que os espectros obtidos sejam minimamente influenciados pela matriz. Para metais de transição estas temperaturas são de alguns *Kelvin*; neste trabalho, a menor temperatura utilizada foi de 10 K, limitada pelo equipamento utilizado (descrito adiante).

A espectroscopia de absorção ótica foi feita num espectrofotômetro comercial modelo *Cary 17D*, da *Varian*. Para as medidas em função da temperatura as amostras foram colocadas em um criostato comercial de circuito fechado de Hélio, próprio para espectroscopia, da *Air Products*, que possibilita a variação gradual da temperatura no intervalo de 10 a 300 K.

Para o íon de Cobalto ( $3d^7$ ), como ilustrado nas tabelas II.2 e II.3, a simetria octaédrica do  $BaLiF_3$  ocasiona a divisão do estado fundamental  $^4F$  ( $L=3, S=3/2$ ), em:

$$^4\Gamma_2 (^4A_2), \quad ^4\Gamma_4 (^4T_1), \quad ^4\Gamma_5 (^4T_2),$$

com degenerescência total  $4 \times 1$ ,  $4 \times 3$ , e  $4 \times 3$ . A introdução do acoplamento spin-órbita, por sua vez, provoca as divisões, segundo a tabela II.4 :

$$\Gamma_2 (^4A_2) \Rightarrow \Gamma_8 ,$$

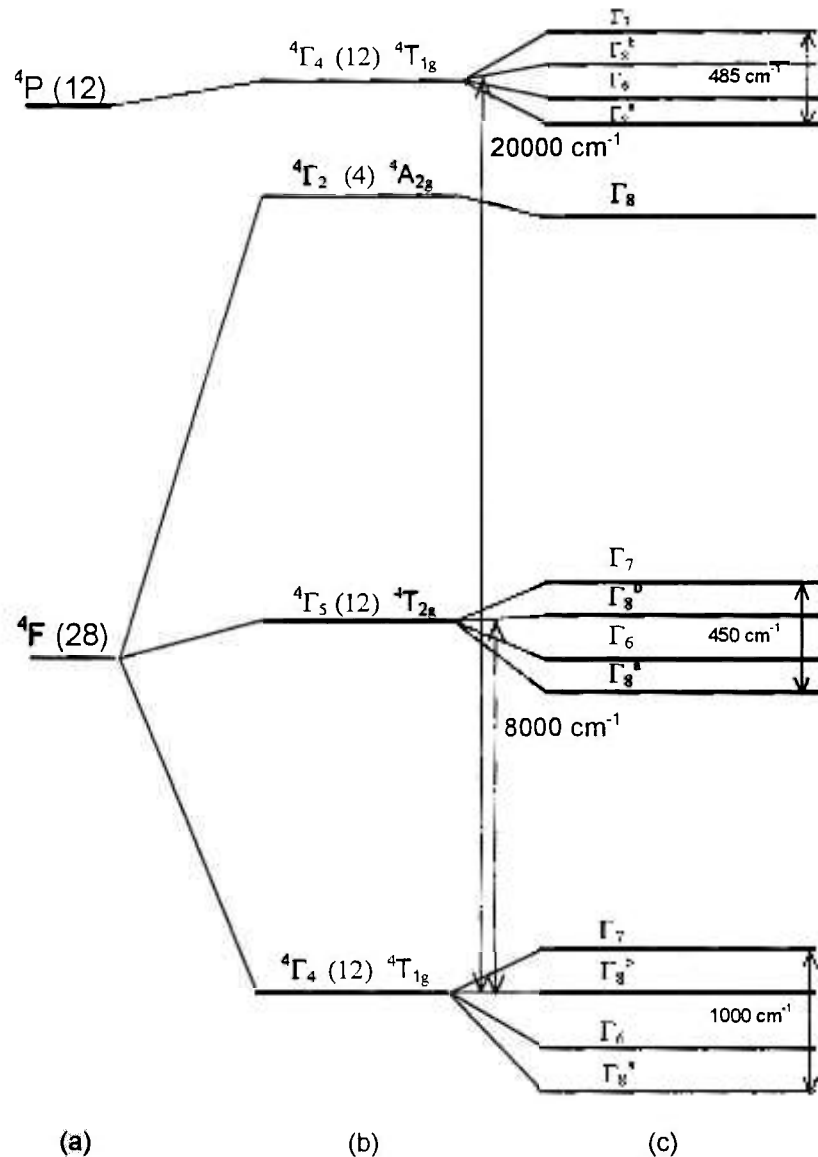
$$\Gamma_4 (^4T_1) \Rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

$$\Gamma_5 (^4T_2) \Rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

O primeiro estado excitado para o íon livre  $d^7$  é o  $^4P$  ( $L=1, S=3/2$ ), que na presença de um campo octaédrico se reduz a  $\Gamma_4(^4T_1)$ . A introdução do acoplamento spin-órbita ocasiona a divisão em:

$$\Gamma_4(^4T_1) \Rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

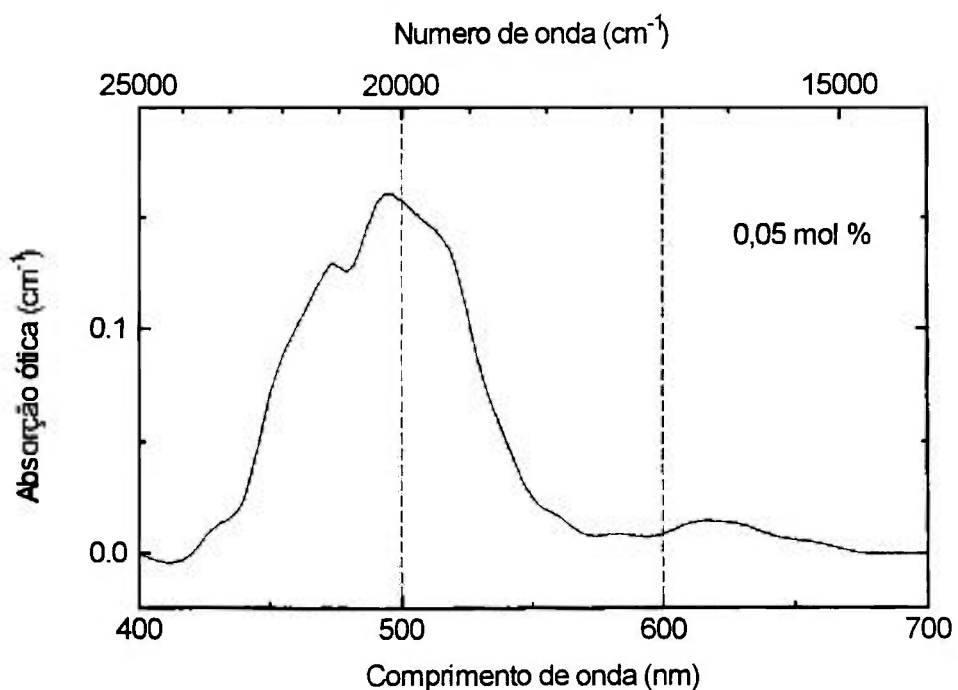
O estado  $^4T_1(^4P)$  apresenta degenerescência 12. Os *splittings* são ilustrados na figura V.I. Para os demais estados as representações podem ser obtidas a partir das tabela II.2 - II.4.



**Figura V.1.** Íon  $\text{Co}^{2+}$  em simetria octaédrica : (a) termo espectral do íon livre; (b) íon em um campo médio (sem acoplamento spin-órbita (LS)); (c) íon em um campo médio (acoplamento LS incluído) com energias típicas de separação [15,60].

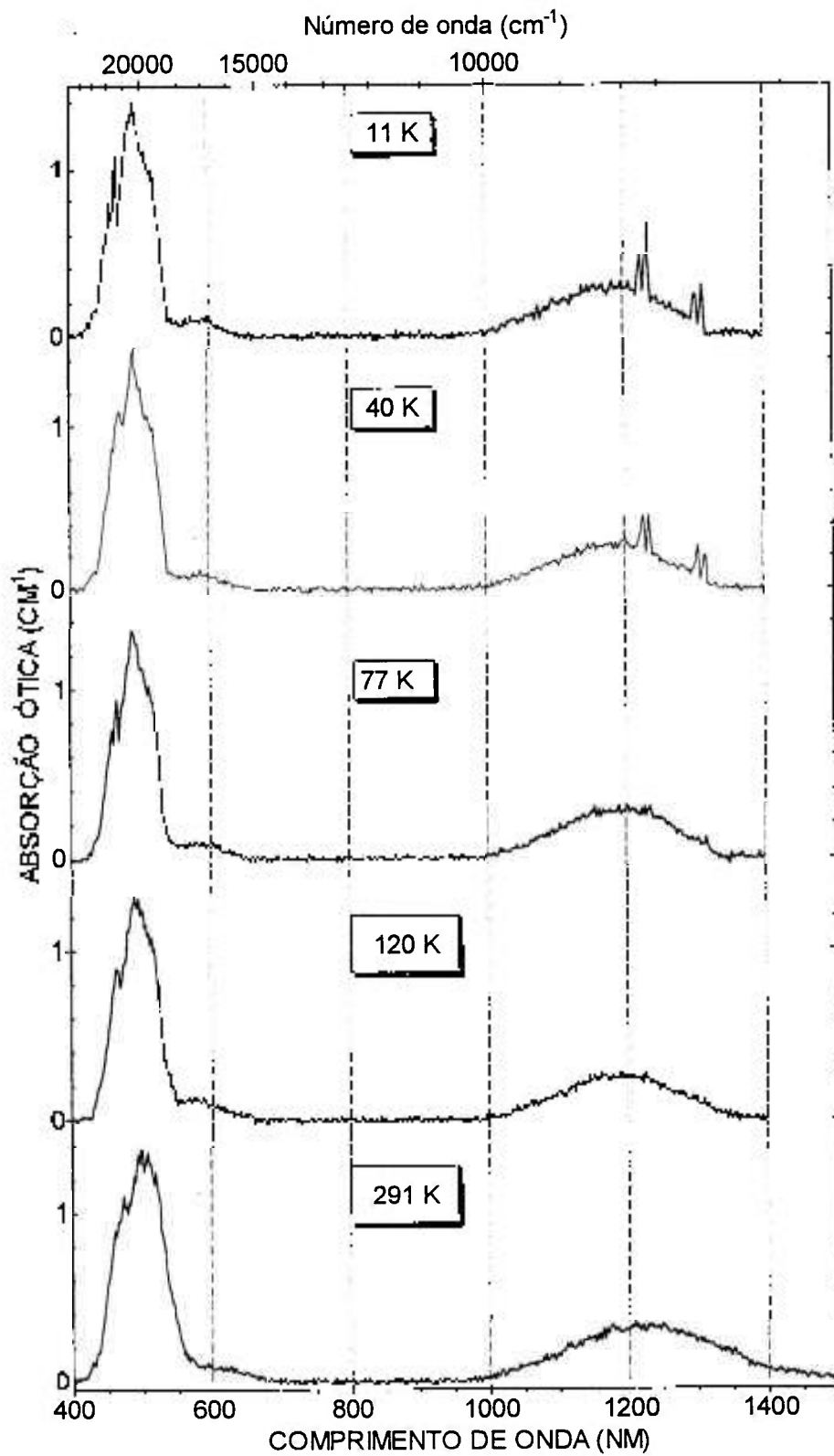
O espectro de absorção ótica para a amostra de  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  com 0,05 mol% de Co, à temperatura ambiente, pode ser observado na figura V.2, apenas para a região espectral do visível. A baixa concentração de Co nesta

amostra dificultou a obtenção dos espectros de absorção. O estudo da intensidade luminescente e do tempo de vida para os cristais de  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  com concentrações de 0,05 e 0,44 mol% (capítulo VI) mostra que não há efeitos de pares na amostra de maior concentração. Por isto optou-se por determinar as propriedades espectroscópicas apenas para a amostra com 0,44 mol%, que apresenta uma maior absorção.



**Figura V.2.** Espectro de absorção ótica do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,05 mol %, à temperatura ambiente.

Os espectros de absorção ótica obtidos para a amostra de 0,44 mol % de  $\text{Co}^{2+}$  em  $\text{BaLiF}_3$ , na região espectral de 400 a 1500 nm podem ser observados na figura V.3 para diversas temperaturas.



**Figura V.3.** Espectro de absorção ótica do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol %, para as temperaturas indicadas.

### Aspectos gerais dos espectros de absorção

Podemos observar na figura V.3 que o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  possui três bandas de absorção principais no espectro eletromagnético, à temperatura ambiente, centradas em  $20000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $16667 \text{ cm}^{-1}$  e em  $8264 \text{ cm}^{-1}$ . Estes resultados são muito semelhantes aos encontrados para o íon  $\text{Co}^{2+}$  em simetria octaédrica em outros cristais iônicos como  $\text{MgO}$  [60] e  $\text{KMgF}_3$  [28]. Este último, em particular, também é uma fluorperovskita e apresenta as maiores semelhanças com  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , e as propriedades espectroscópicas do cristal de  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$  serão apontadas neste trabalho para comparação. As posições do centro das bandas de absorção observadas para  $\text{Co}^{2+}$  em  $\text{BaLiF}_3$  (figura V.2), em  $\text{KMgF}_3$  [28] e em  $\text{MgO}$  [60], à temperatura ambiente, são mostradas na tabela V.1.

**Tabela V.1.** Posições do centro das bandas de absorção observadas para  $\text{Co}^{2+}$  em  $\text{BaLiF}_3$  (figura V.3), em  $\text{KMgF}_3$  e em  $\text{MgO}$ , à temperatura ambiente, com posições relativas ao primeiro estado excitado indicadas entre parêntesis.

$\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$	$\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$ [28]	$\text{Co}^{2+}:\text{MgO}$ [60]
20000 (2,4:1)	19400 (2,7:1)	19700 (2,4:1)
16667 (2:1)	15000 (2,1:1)	-- (--)
8264 (1:1)	7200 (1:1)	8150 (1:1)

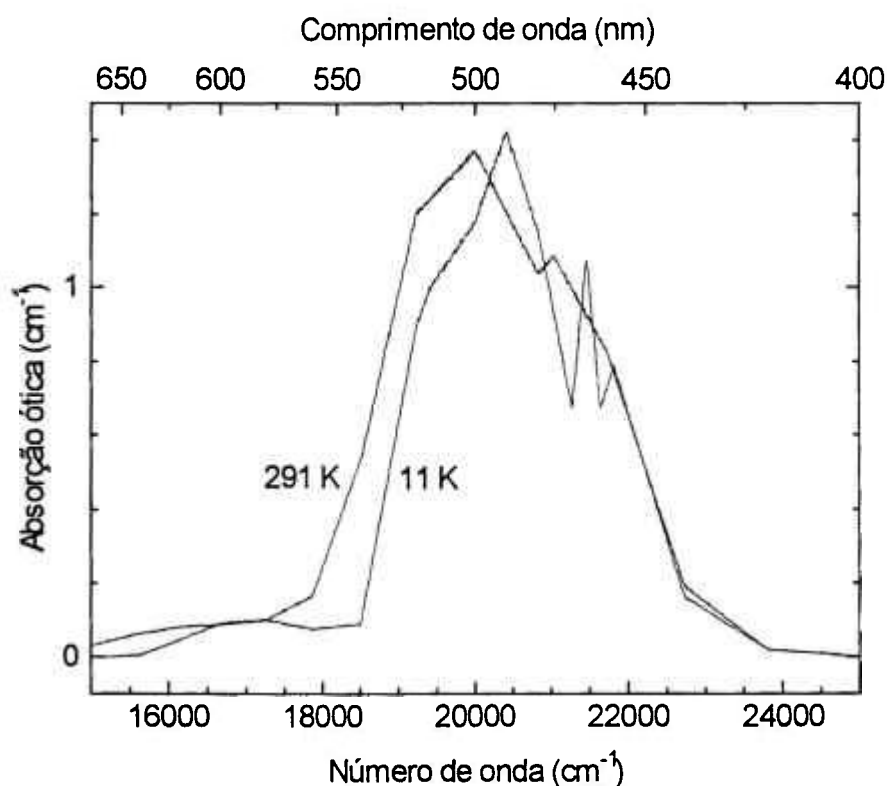
Não só as posições das bandas de absorção são semelhantes, mas também as intensidades relativas (não mostradas). Com base nesta comparação inicial é possível inferirmos que o íon  $\text{Co}^{2+}$  entra em um sítio de simetria octaédrica (sítio do Lítio). Se o íon  $\text{Co}^{2+}$  entrasse no sítio do Bário, apresentaria simetria cúbica com doze vizinhos e as relações das posições dos máximos das bandas seriam outras, uma vez que a intensidade do campo cristalino, caracterizada por  $Dq$ , guarda a seguinte relação entre as simetrias octaédrica, tetraédrica e duodecaédrica [60]:

$$Dq_{\text{oct}} = 9/4 Dq_{\text{tet}} = 9/8 Dq_{\text{duo}}$$

As posições relativas das bandas seriam diferentes. Comparando-se com os cálculos para o MgO em simetria duodecaédrica [60], esperaríamos as seguintes posições relativas: 2,85:1; 1,65:1 e 1:1. Isto é, se o íon  $\text{Co}^{2+}$  estivesse em um sítio de simetria duodecaédrica no  $\text{BaLiF}_3$ , e se é observada uma banda em  $8264 \text{ cm}^{-1}$ , deveria-se observar bandas em  $13636 \text{ cm}^{-1}$  e em  $26947 \text{ cm}^{-1}$ .

A primeira banda no visível, centrada em  $20000 \text{ cm}^{-1}$  (500 nm), corresponde à transição  ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ , conforme o diagrama de níveis de energia da figura V.1 e o diagrama de Tanabe-Sugano da figura II.2. A segunda banda é pouco pronunciada e é centrada em  $16667 \text{ cm}^{-1}$  (600 nm), correspondendo à transição  ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ . As duas bandas apresentam um alargamento e um deslocamento para energias menores (*red shift*) com o

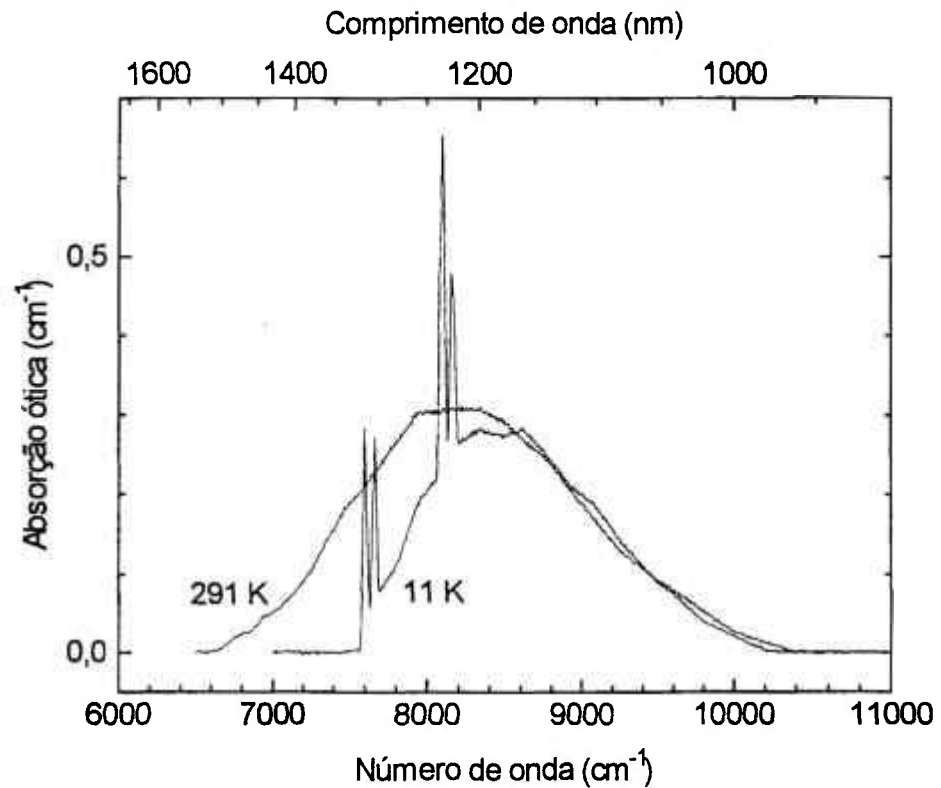
aumento da temperatura. Observa-se ainda o aparecimento de uma estrutura (banda  ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2H)$ ), conforme figura V.4.



**Figura V.4.** Bandas de absorção ótica na região do visível para o  $Co^{2+}:BaLiF_3$ , 0,44 mol%, a 11 e 291 K.

A banda no infravermelho centrada em  $8264\text{ cm}^{-1}$  (1210 nm) corresponde à transição  ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$  e é mostrada na figura V.5. Com a diminuição da temperatura a banda não sofre mudança considerável na absorção ótica; observa-se um estreitamento da largura à meia altura e também um deslocamento para energias menores. Observa-se ainda dois

grupos de linhas finas intensas atribuídas a componentes spin-órbita da transição.



**Figura V.5.** Bandas de absorção ótica na região do infravermelho para o  $\text{Co}^{2+}$ :

*$\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, a 11 e 291 K.*

As intensidades das bandas são melhor representadas pelas secções de choque de absorção, calculadas a partir da expressão (ver Apêndice único):

$$\sigma_a = \frac{\alpha}{N} \quad (\text{V.I})$$

onde  $\alpha$  é a absorção ótica do material, em  $\text{cm}^{-1}$ , e  $N$  é a concentração de átomos de Co no  $\text{BaLiF}_3$ , em  $\text{cm}^{-3}$ . A posição do centro da banda, largura ( $\Delta E/E$ ) e a secção de choque de absorção ( $\sigma_a$  para o máximo da banda) em função da temperatura, para as três bandas são mostradas na tabela V.2.

**Tabela V.2.** Posição, largura e secção de choque para as bandas da figura V.3,

$\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol% ( $6,9 \cdot 10^{19} \text{ Co/cm}^3$ ).

Transição	Temperatura (K)	Posição ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta E/E$ (%)	$\sigma_a$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )
${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	11	20408 $\pm$ 50	13,3 $\pm$ 0,1	2,1 $\pm$ 0,1
	40	20333	13,1	2,1
	77	20408	14,2	1,9
	120	20408	13,7	1,9
	291	20000	17,6	2,0
${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	11	17094	11,0	0,15 $\pm$ 0,01
	40	17094	11,9	0,14
	77	17240	11,9	0,13
	120	16950	13,6	0,15
	291	16667	16,8	0,13
${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	11	8333	16,8	0,41 $\pm$ 0,02
	40	8333	16,9	0,41
	77	8333	16,1	0,40
	120	8403	17,9	0,36
	291	8264	21,4	0,44

As intensidades de oscilador,  $f$ , para as três transições, a 11 e 291 K, são mostradas na tabela V.3.

**Tabela V.3.** Intensidades de oscilador,  $f$ , para as transições do  $Co^{2+}:BaLiF_3$ .

	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$
$f(11\text{ K})$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$
$f(291\text{ K})$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$

As três bandas de absorção observadas, segundo as regras de transição (ver capítulo II) são proibidas por dipolo elétrico ( as transições são entre estados do mesmo nível 3d,  $\Delta L=0$ ), permitidas por dipolo magnético e permitidas por spin ( $\Delta S=0$ ). As intensidades de oscilador obtidas ratificam estas considerações, já que são típicas deste tipo de transição, da ordem de  $10^{-6}$ .

A partir da atribuição inicial das bandas de absorção com as transições, o parâmetro de Racah, B, e a intensidade do campo cristalino, Dq, podem ser calculados, diagonalizando-se as matrizes de energia no modelo de Tanabe-Sugano. Para os íons de metais de transição, estas matrizes já foram diagonalizadas e foram obtidas as expressões que relacionam os níveis de energia e os parâmetros B e Dq. Para o íon  $Co^{2+}$ , somente os termos quartetos apresentam expressões que podem ser prontamente calculadas, pois para os termos dubletos a alta mistura de configurações eletrônicas exige

simulações computacionais mais complexas. Por isto nós calculamos, até o momento, apenas para os termos quartetos os níveis de energia com as expressões dadas na tabela V.4.

**Tabela V.4.** Expressões para os níveis de energia de termos quartetos do  $Co^{2+}$  em simetria octaédrica (não considerando a interação spin-órbita) [18,61].

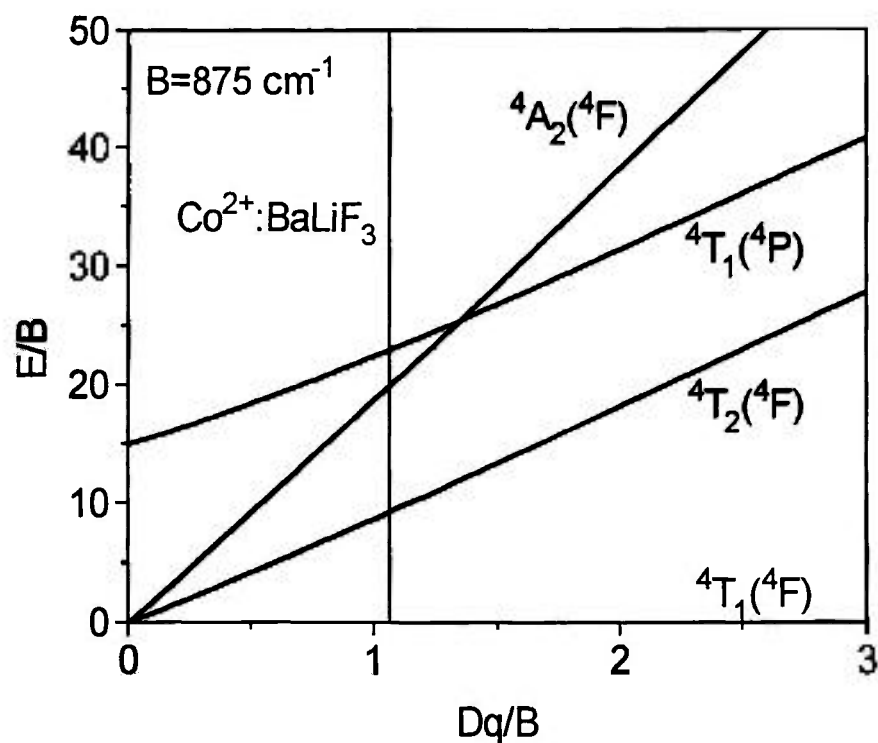
Estado	config. eletrônica	Energia
${}^4T_{1g}({}^4F)$	principal $t^5e^2$	0
${}^4T_{2g}({}^4F)$	$t^4e^3$	$1/2[10Dq-15B+(225B^2+180BDq+100Dq^2)^{1/2}]$
${}^4A_{2g}({}^4F)$	principal $t^3e^4$	$(225B^2+180BDq+100Dq^2)^{1/2}$
${}^4T_{1g}({}^4P)$	$t^4e^3$	$1/2[30Dq-15B+(225B^2+180BDq+100Dq^2)^{1/2}]$

Obtivemos os seguintes valores para os parâmetros B e Dq:

$$B = 875 \text{ cm}^{-1}$$

$$Dq = 936 \text{ cm}^{-1}$$

Então, de posse destes valores e das expressões da tabela V.4, obtivemos o diagrama de Tanabe-Sugano para o  $Co^{2+}:BaLiF_3$ , que é mostrado na figura V.6 .



**Figura V.6.** Diagrama de Tanabe-Sugano para os termos quartetos do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ .

A obtenção dos parâmetros  $B$  e  $Dq$  é feita do seguinte modo: as expressões para os níveis de energia das transições são igualadas às posições observadas no espectro de absorção para as transições correspondentes; resolvendo-se o sistema de equações obtém-se os parâmetros  $B$  e  $Dq$ . Como só há duas incógnitas o sistema de equações é resolvido de modo a possibilitar o melhor ajuste com os dados experimentais.

O parâmetro  $Dq$  obtido ( $936 \text{ cm}^{-1}$ ) é ligeiramente superior ao encontrado para o  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$  ( $800 \text{ cm}^{-1}$ ) [28], como esperado, já que o parâmetro  $Dq$  é inversamente proporcional à quinta potência da distância entre

o íon e os ligantes [63]. Para o  $\text{BaLiF}_3$ , a constante de rede ( $3,995 \text{ \AA}$ ) é menor que para o  $\text{KMgF}_3$  ( $4,00 \text{ \AA}$ ). O valor obtido para o parâmetro  $B$  ( $875 \text{ cm}^{-1}$ ) é da mesma ordem que para o  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$  ( $880 \text{ cm}^{-1}$ ), e a redução do parâmetro  $B$  do íon livre ( $972 \text{ cm}^{-1}$ ), para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , é de 10%. O parâmetro  $C$  pode ser obtido pela relação bem estabelecida na literatura,  $C = 4,4B$ , resultando em  $C = 3850 \text{ cm}^{-1}$ . Os parâmetros  $Dq$ ,  $B$  e  $C$  para o íon  $\text{Co}^{2+}$  em alguns cristais podem ser vistos na tabela V.5.

**Tabela V.5 . Valores dos parâmetros  $Dq$ ,  $B$  e  $C$  para o íon  $\text{Co}^{2+}$  em cristais e para o íon livre.**

matriz	$Dq$	$B$	$C$	$C/B$
$\text{KMgF}_3$ [28]	800	880	3872	4,40
$\text{KCoF}_3$ [28]	770	880	3872	4,40
$\text{MgO}$ [60]	927	845	3802	4,5
$\text{ZnO}^a$ [60]	390	700	3150	4,5
$\text{BaLiF}_3^b$	936	875	3850	4,40
íon livre [28]	-	972	4277	4.40

<sup>a</sup> Simetria tetraédrica

<sup>b</sup> Valores obtidos neste trabalho

A constante de acoplamento spin-órbita,  $\xi$ , pode ser calculada pelo mesmo valor que é reduzida a constante B do íon livre. Para o íon livre  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\xi$  é  $550 \text{ cm}^{-1}$ , então para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  a constante de acoplamento spin-órbita é:

$$\xi = 495 \text{ cm}^{-1}$$

A seguir analisaremos as bandas de absorção em mais detalhes.

### Transição ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P}), {}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$

Na figura V.7 pode-se ver as bandas de absorção do visível com maior resolução, a 10 K. Ela é composta por uma banda menos intensa na região de  $17000 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente à transição  ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$ , e por uma banda mais intensa, correspondente à transição  ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$ , onde são visíveis 5 picos identificados na tabela V.6.

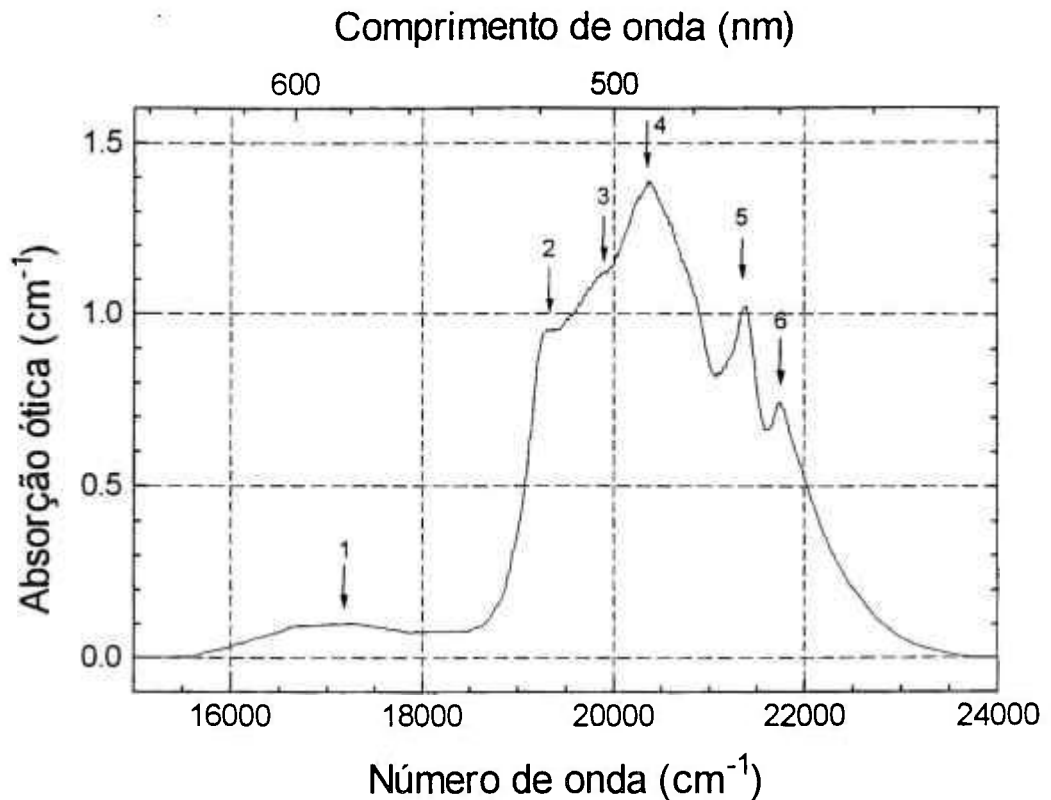


Figura V.7. Espectro de absorção ótica do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , a 12 K, resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Era esperado que a transição  ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}({}^4\text{F})$  fosse mais fraca porque envolve, na aproximação de campo forte, a promoção de dois elétrons ( $t^5e^2 \rightarrow t^3e^4$ ) e, por conseguinte, a probabilidade de transição é menor [29]. A absorção representada pela seta 2 não foi identificada, mas pode ter sua origem explicada como sendo uma perturbação do acoplamento spin-órbita.

**Tabela V.6.** Níveis de energia e atribuições para as bandas da figura V.7.

PICO	POSIÇÃO (cm <sup>-1</sup> )	TRANSIÇÃO
1	17094±100	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$
2	19250±20	$\rightarrow$ --
3	19900±20	$\rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P) \Gamma_7, \Gamma_8^a$
4	20350±20	$\rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P) \Gamma_8^b, \Gamma_6$
5	21385±10	$\rightarrow {}^2T_{1g}({}^2H) \Gamma_8$
6	21760±10	$\rightarrow {}^2T_{1g}({}^2H) \Gamma_6$

As atribuições para as componentes spin-órbita das transições nos espectros de maior resolução foram feitas a partir de comparação dos espectros do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  com o espectros para o  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$ , onde os níveis de energia das componentes spin-órbita já foram calculados [28].

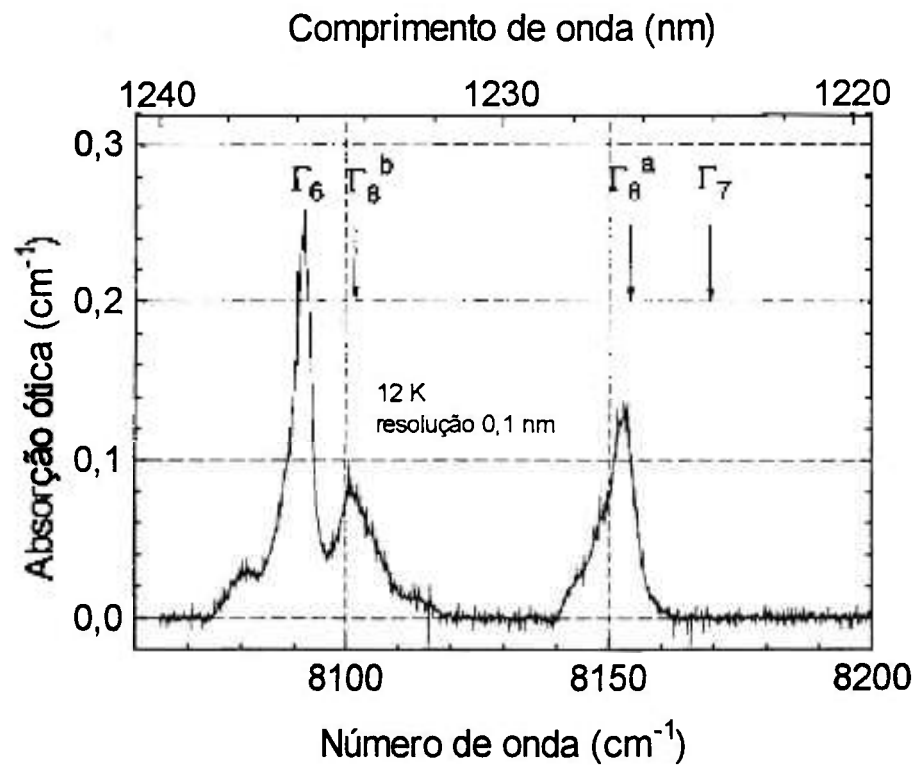
Observa-se duas linhas estreitas (picos 5 e 6 na figura V.7), em baixas temperaturas. Como calculado para o  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$  [28] o pico 5 é atribuído à transição  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2H) \Gamma_8$ , o pico 6 é atribuído à transição  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2H) \Gamma_6$ . Estas transições são proibidas por spin, mas o estado  ${}^2T_1({}^2H)$  é composto de orbitais altamente misturados com o estado excitado  ${}^4T_1$

(<sup>4</sup>P), relaxando assim a regra de transição. O *splitting* spin-órbita observado para o estado <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) é 450 cm<sup>-1</sup>, semelhante ao observado para o Co<sup>2+</sup>:KMgF<sub>3</sub>, que é 485 cm<sup>-1</sup>.

### Transição <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>(<sup>4</sup>F)

A transição <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>(<sup>4</sup>F) é permitida por dipolo magnético e por spin, e na aproximação de campo forte, envolve a promoção de um elétron (t<sup>5</sup>e<sup>2</sup> → t<sup>4</sup>e<sup>3</sup>). Pelo diagrama de níveis de energia da figura V.1, é esperado observarmos, a baixas temperaturas, 4 linhas finas eletrônicas puras correspondentes às transições spin-órbita <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(Γ<sub>6</sub>) → <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>(Γ<sub>6</sub>, Γ<sub>8</sub><sup>a</sup>, Γ<sub>8</sub><sup>b</sup>, Γ<sub>7</sub>), somadas à componente vibrônica da transição.

No entanto, observamos dois grupos de linhas com estas características. O espectro, em detalhes, da região de 8100 cm<sup>-1</sup> pode ser visto na figura V.8, com resolução de 1 cm<sup>-1</sup>. Há três linhas finas correspondentes às transições de dipolo magnético de <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(Γ<sub>6</sub>) para os níveis Γ<sub>6</sub>, Γ<sub>8</sub><sup>b</sup> e Γ<sub>8</sub><sup>a</sup> do <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>(<sup>4</sup>F). A transição para o quarto nível Γ<sub>7</sub> é proibida na simetria cúbica mas torna-se permitida quando a simetria é reduzida por stress [21]. A separação spin-órbita observada (60 cm<sup>-1</sup>), é muito menor que a previsão teórica (450 cm<sup>-1</sup>) entre os extremos, sendo esta extinção atribuída ao efeito *Jahn-Teller* [18].



**Figura V.8.** Espectro de absorção ótica do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, a 12 K, resolução  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Estas três linhas são muito semelhantes às encontradas em  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$  [21] quanto às posições relativas e intensidades, ilustradas na tabela V.7 e figura V.9.

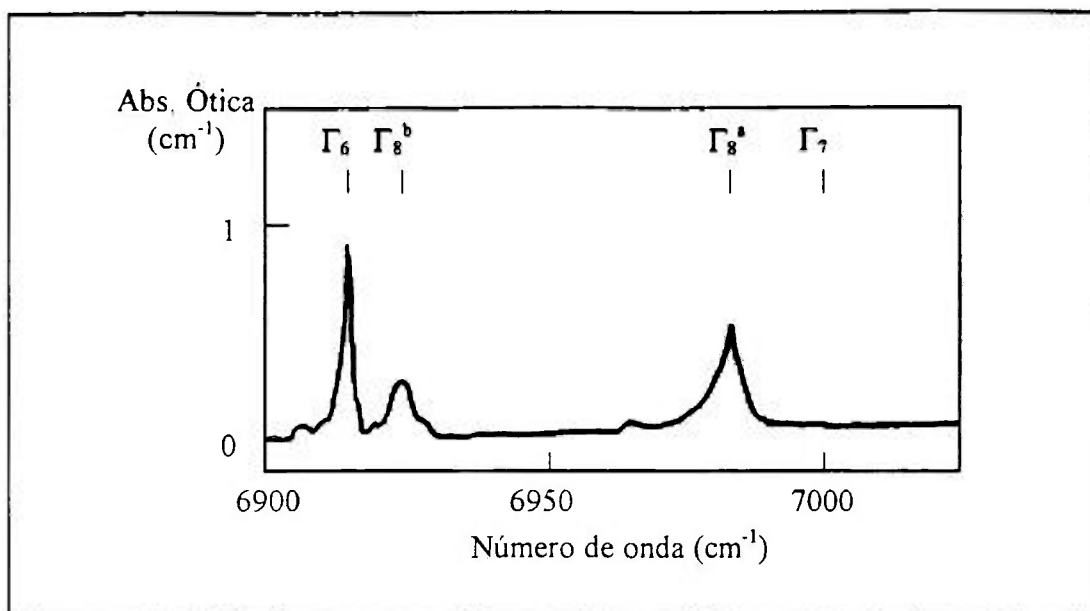


Figura V.9. Espectro de absorção ótica do  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$ , 1,8 K [21].

Tabela V.7. Níveis de energia e atribuições para as linhas do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , e para as linhas correspondentes no  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$  da transição  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ .

TRANSIÇÃO	$\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$		$\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$ [21]	
	Nº DE ONDA ( $\text{cm}^{-1}$ )	LARGURA ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nº DE ONDA ( $\text{cm}^{-1}$ )	LARGURA ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\Gamma_6$	8092±1	4,7	6914±2	4
$\Gamma_8^b$	8101,5±2	11	6924±2	7
$\Gamma_8^a$	8152,7±1	6,8	6984±2	8
$\Gamma_7$	--	--	--	--

O *splitting* observado para os níveis spin-órbita do primeiro estado excitado de íons de  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  é muito menor do que o esperado. Esta extinção do *splitting* é causada pelo efeito *Jahn-Teller* dinâmico [19], também reportado para o  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$  [21] e  $\text{V}^{2+}:\text{KMgF}_3$  [22], entre outros.

As linhas finas observadas na região de  $7610\text{ cm}^{-1}$  na figura V.5 podem ser observadas em detalhe na figura V.10 e tabela V.8, com resolução de  $1\text{ cm}^{-1}$ . Estas linhas não são previstas no diagrama de níveis de energia da figura V.1, e apresentam separação da mesma ordem que o grupo de linhas em  $8100\text{ cm}^{-1}$ .

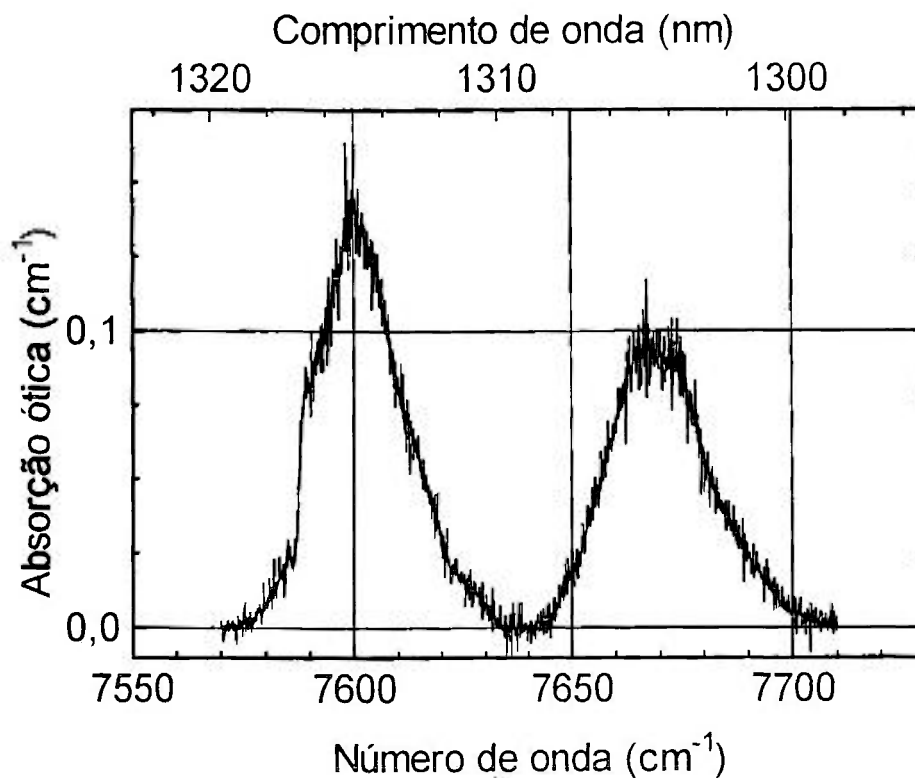


Figura V.10. Espectro de absorção ótica do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, a 12 K, resolução  $1\text{ cm}^{-1}$ .

Estas linhas apresentam largura a meia altura muito maior que as linhas em  $8100\text{ cm}^{-1}$ , como mostrado na tabela V.8.

**Tabela V.8.** Níveis de energia e atribuições para as linhas da transição  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ .

TRANSIÇÃO	N°. DE ONDA ( $\text{cm}^{-1}$ )	LARGURA ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\Gamma_6^*, \Gamma_8^{b*}$	$7600 \pm 2$	23.7
$\Gamma_8^{a*}, \Gamma_7^*$	$7668 \pm 2$	24

A semelhança entre os dois grupos de linhas pode ser observada na figura V.11, onde são mostrados sobrepostos. A separação entre os dois grupos é de  $490 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ . Pela coincidência da posição dos dois grupos de linhas, supomos que os dois grupos representem a mesma transição para os níveis  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_8^b$  e  $\Gamma_8^a$  do  ${}^4T_{2g}({}^4F)$  mas deslocados de  $490\text{ cm}^{-1}$ , apresentando então a atribuição:  ${}^4T_{1g}(\Gamma_6) \rightarrow \Gamma_6^*, \Gamma_8^{b*}$  e  $\Gamma_8^{a*}$  do  ${}^4T_{2g}({}^4F)$ .

As linhas na região de  $8100\text{ cm}^{-1}$ , são correspondentes às transições spin-órbita do íon  $\text{Co}^{2+}$  em simetria octaédrica pura, porque apresentam maior intensidade que as outras linhas na região de  $7610\text{ cm}^{-1}$ , e por apresentarem largura a meia altura e formato semelhantes às encontradas em  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$ . Então, o grupo de linhas em  $7610\text{ cm}^{-1}$  seria uma réplica das transições spin-órbita, originadas por algum processo de perturbação.

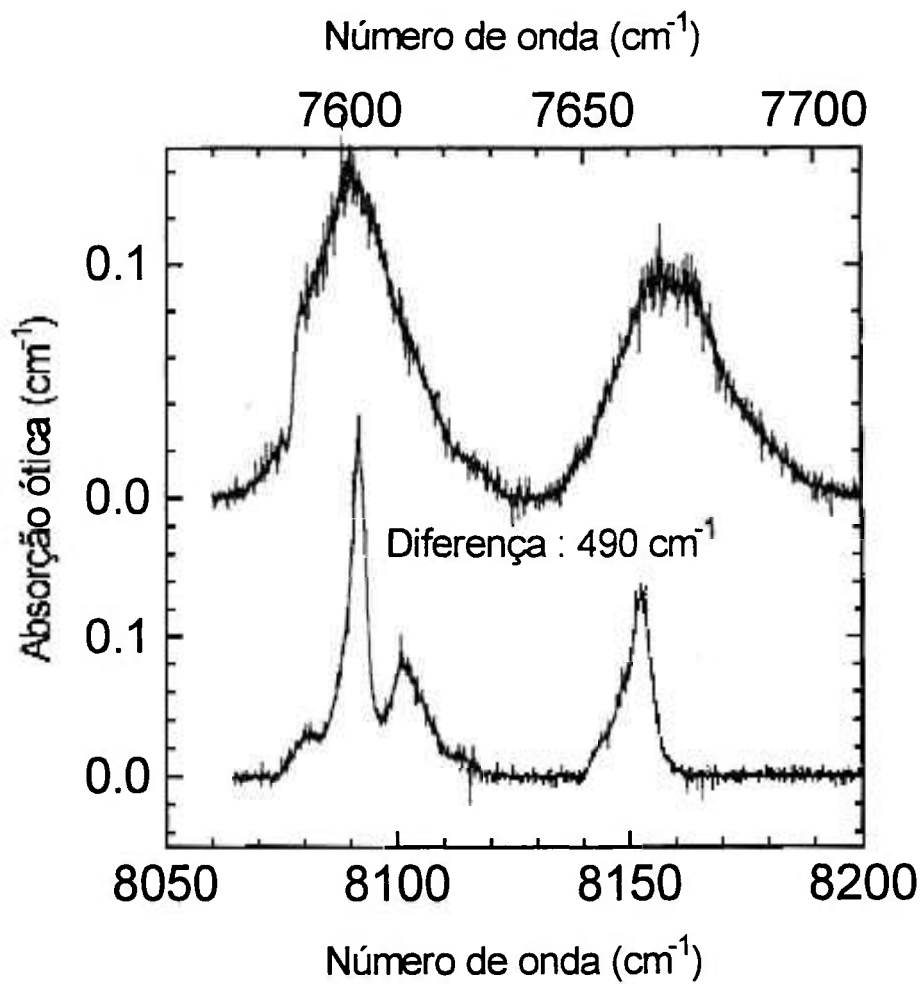
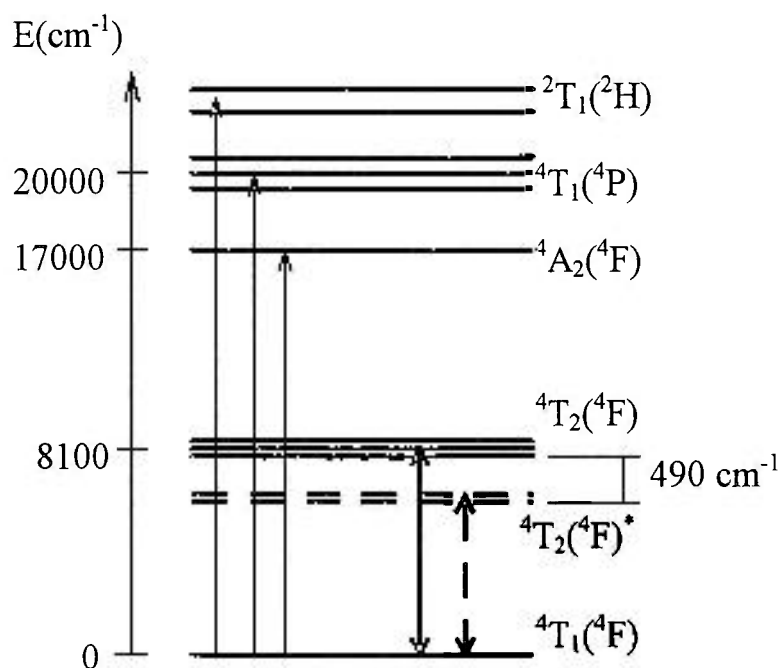


Figura V.11. Figuras V.8 e V.10 sobrepostas.

## Origem das linhas adicionais

A origem destas duas linhas adicionais na região de  $7600\text{ cm}^{-1}$ , com largura espectral *FWHM* (*Full width Half Maximum*) da ordem de  $25\text{ cm}^{-1}$  e metade da intensidade das linhas principais em  $8100\text{ cm}^{-1}$ , no  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  não está bem definida, mas foram observadas também para cristais de  $\text{Co}^{2+}:\text{MgO}$  [60],  $\text{Ni}^{2+}:\text{MgO}$  [63] e  $\text{Ni}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  [11]. o diagrama de níveis de energia para as transições observadas, incluindo estas linhas extras, pode ser observado na figura V.12.



**Figura V.12.** Diagrama de níveis de energia do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  mostrando os níveis de energia das linhas extras (linha tracejada).

A seguir são descritas e analisadas as hipóteses para a explicação destas linhas extras:

1. Estas linhas seriam decorrentes do íon  $\text{Co}^{2+}$  em outro sítio com simetria diferente do sítio principal (octaédrica). Este sítio poderia surgir de:

**1.1 O íon  $\text{Co}^{2+}$  poderia substituir o íon de  $\text{Ba}^{2+}$  (sítio de simetria duodecaédrica),** que em primeira aproximação é um sítio de simetria cúbica.

Para estas duas simetrias, a intensidade do campo cristalino obedece a relação:  $Dq_{\text{duod}} = 8/9 Dq_{\text{oct}}$ . Esta hipótese apresenta algumas falhas:

- Em primeira aproximação, a transição em questão apresentaria então a energia de  $8/9(8100 \text{ cm}^{-1})$ , isto é,  $7200 \text{ cm}^{-1}$ , o que não está de acordo com observado.

- Deveriam ser observadas outras transições do íon  $\text{Co}^{2+}$  em simetria duodecaédrica, as quais não se sobrepõem às do íon em simetria octaédrica, o que não é observado.

**1.2 O íon  $\text{Co}^{2+}$  estaria num sítio de simetria local reduzida devido à perturbação introduzida pelo mecanismo de compensação de carga,** mecanismo este que ainda não está bem compreendido.

Linhas extras muito semelhantes também foram observadas em cristais de  $\text{Ni}:\text{BaLiF}_3$  [11], com o grupo de linhas deslocados de  $500 \text{ cm}^{-1}$ , sendo sugerido duas hipóteses para o aparecimento destas linhas extras:

- Linhas eletrônicas puras (*no-phonon*) de componentes spin-órbita do  $\text{Ni}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ ;

- Linhas eletrônicas puras (*no-phonon*) de componentes spin-órbita de outro sítio no  $\text{Ni}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  ; este sítio, ligeiramente diferente, poderia ter surgido da necessidade de compensação de carga devido à substituição do  $\text{Li}^+$  pelo  $\text{Ni}^{2+}$ , podendo ocorrer a compensação de carga de mais de uma forma, produzindo uma perturbação de 2ª ordem.

2. As linhas extras observadas seriam réplicas fonônicas das transições eletrônicas puras (linhas *no-phonon*). A separação entre estes grupos de linhas corresponderia à energia do fônion dominante da rede,  $509 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  (capítulo III), que coincide com a separação destes grupos de linhas,  $490 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ . As réplicas fonônicas são naturalmente mais largas que as linhas *no-phonon* devido à energia do fônion dominante apresentar uma largura também, como observado para as linhas perturbadas do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ .

No  $\text{Co}^{2+}:\text{MgO}$  observou-se, além das componentes spin-órbita, dois grupos de linhas deslocados  $275$  e  $620 \text{ cm}^{-1}$  do grupo de linhas principais. Estas linhas são mais fracas e mais largas, sendo porém observadas no espectro de absorção em comprimentos de onda menores que as linhas principais, ao contrário do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ . No trabalho sobre  $\text{Co}:\text{MgO}$  [60] é sugerida a hipótese destas linhas adicionais serem réplicas fonônicas ou componentes spin-órbita. Este é um trabalho antigo, onde não foi confirmada a origem nem foi feita a espectroscopia de emissão para verificar a existência destas linhas na emissão. A mesma observação de linhas extras foi feita para o  $\text{Ni}^{2+}:\text{MgO}$  [63].

O problema desta hipótese é que na emissão só é observada a suposta réplica fonônica e não as linhas originais *no-phonon*.

### 3. Outras hipóteses:

**3.1.** A hipótese de outra impureza presente, foi levantada como explicação do surgimento de linhas extras em [28], onde a análise química mostrou a presença de Níquel na amostra, que mesmo numa concentração 50 vezes menor que a de Cobalto, era responsável por linhas extras. Na análise química das amostras utilizadas neste trabalho, não foram encontradas impurezas com concentrações maiores que 1 centésimo da concentração de Co. A mesma hipótese foi descartada nos trabalhos para as amostras  $\text{Ni}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  [11].

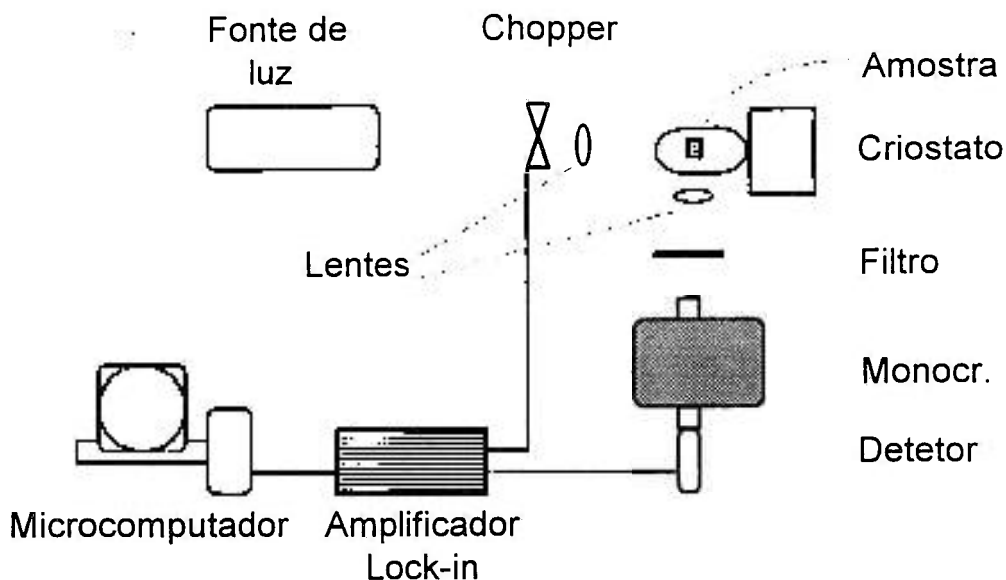
**3.2.** O efeito de pares surge com o aumento da concentração da impureza, para os íons de metais de transição em matrizes iônicas, sendo que concentrações de até 1 mol% não são suficientes para provocar tais efeitos. A mesma hipótese foi descartada nos trabalhos para as amostras de  $\text{Ni}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ .

Portanto, a hipótese mais provável para a explicação destas linhas extras, é que sejam devidas ao íon  $\text{Co}^{2+}$  em um sítio de simetria octaédrica perturbado, muito provavelmente devido ao mecanismo de compensação de carga, que não é muito claro. A causa exata destas linhas permanece, no entanto, desconhecida.

# *ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA*

### **Espectroscopia de emissão**

**O**s espectros de emissão foram obtidos num arranjo onde o feixe de excitação é proveniente de um laser de Argônio (*Spectra Physics 171*, com linhas em 488 e 514,5 nm, 3 W) ou de um laser de Nd:YAG (Quantronix, 1064 nm, 0,5 W). Um único monocromador analisa a emissão do cristal. O esquema do arranjo pode ser visto na figura VI.1.

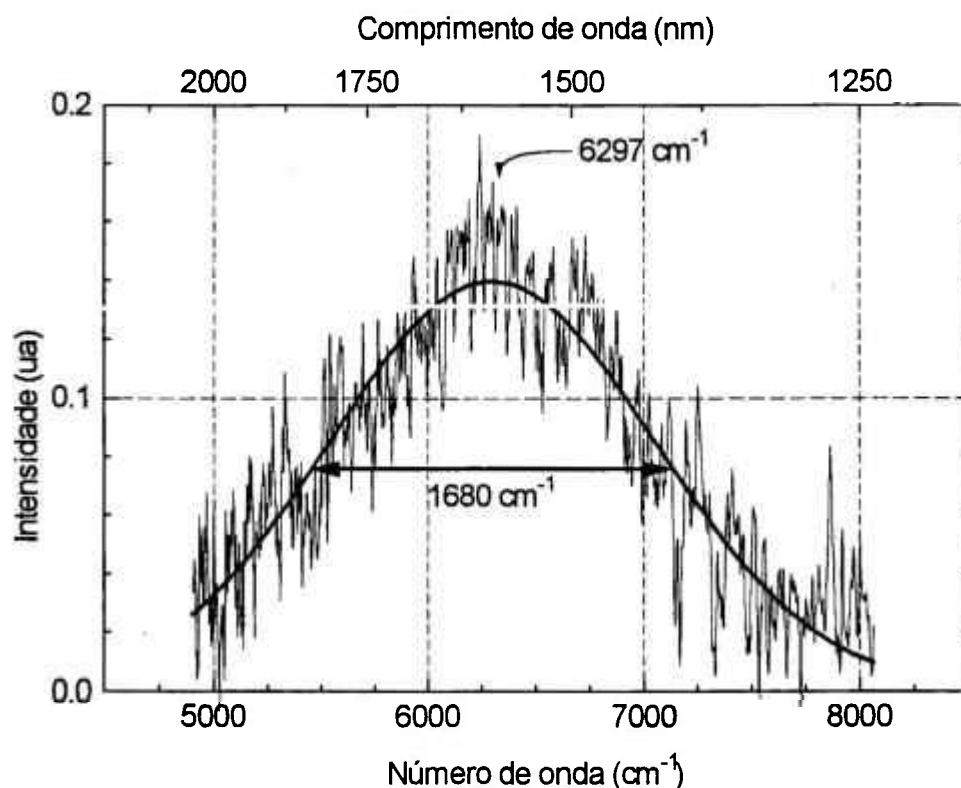


**Figura VI.1.** Arranjo experimental para espectroscopia de emissão.

O íon  $\text{Co}^{2+}$  em cristais iônicos com simetria octaédrica possui uma única emissão na região do infravermelho, sendo que a excitação desta emissão pode ser feita por qualquer uma das bandas de absorção. Quando em simetria tetraédrica ou duodecaédrica, o íon de  $\text{Co}^{2+}$  apresenta emissão também no visível [64-66]. Para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  observamos uma única banda na região de 1500 nm indicando também que o  $\text{Co}^{2+}$  está numa simetria octaédrica onde não há perturbação tetraédrica ou duodecaédrica no limite de detecção do arranjo utilizado.

O problema experimental da obtenção do espectro de emissão em função da temperatura é que para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  a intensidade luminescente à temperatura ambiente é 600 vezes menor que a baixas temperaturas. Portanto, à temperatura ambiente o sinal de luminescência apresenta uma

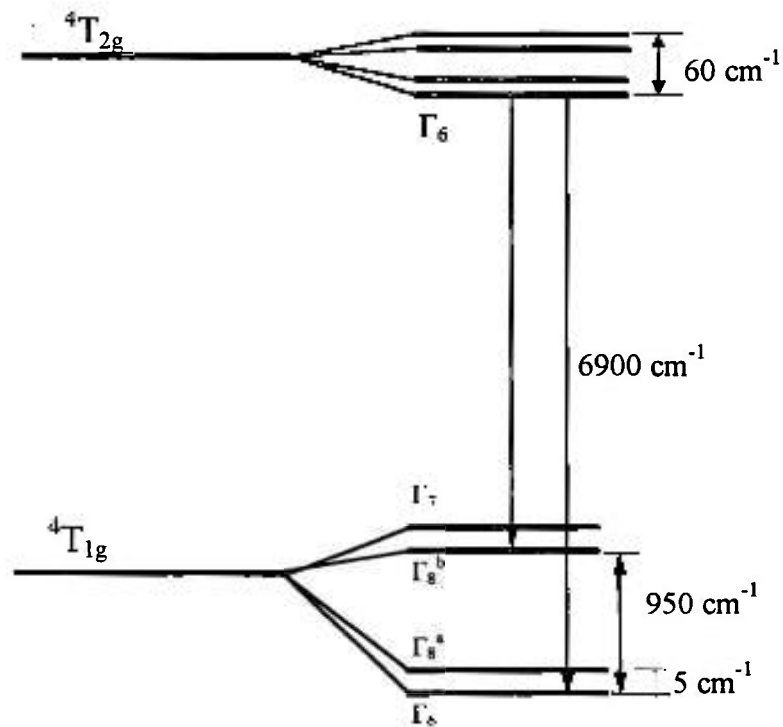
baixa relação sinal-ruído, resultando em espectros extremamente ruidosos como mostrado na figura VI.2. Outro efeito importante, é que devido à alta dependência da luminescência com a temperatura, observa-se um decréscimo da intensidade luminescente em função do tempo de bombeamento por causa do aquecimento local da amostra. É necessário então utilizar-se intensidades de bombeamento que diminuam este efeito, limitando ainda mais a relação sinal-ruído. A emissão do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , à temperatura ambiente, é centrada em  $6297 \text{ cm}^{-1}$  ( $1588 \text{ nm}$ ) com largura espectral ( $FWHM$ ) de  $1680 \text{ cm}^{-1}$  ( $426 \text{ nm}$ ).



**Figura VI.2.** Espectro de emissão luminescente do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, a 300 K,

$$\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm.}$$

Em baixas temperaturas, é possível observar-se as linhas de transição spin-órbita, uma vez que há menos níveis vibrônicos populados. Para a transição investigada,  ${}^4T_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4F)$  do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , o diagrama de níveis de energia com o *splitting* spin-órbita para o íon  $\text{Co}^{2+}$  em  $\text{KMgF}_3$  [67] é mostrado na figura VI.3. Estes valores são muito semelhantes aos encontrados para o  $\text{Co}^{2+}:\text{KZnF}_3$  [59] e espera-se serem próximos aos do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , uma vez que o único fator influente na separação spin-órbita é a constante de acoplamento spin-órbita,  $\zeta$ , que provoca uma variação muito pequena na posição dos níveis de energia (alguns  $\text{cm}^{-1}$ ) para o caso do  $\text{Co}^{2+}$  em simetria octaédrica. O espectro de emissão do íon  $\text{Co}^{2+}$  em simetria octaédrica é constituído tipicamente de duas linhas intensas eletrônicas puras separadas por cerca de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (figura VI.4) e uma banda vibrônica larga e fortemente estruturada. As linhas eletrônicas puras são geralmente mais intensas que a banda vibrônica e apresentam uma largura de cerca de poucos números de onda.

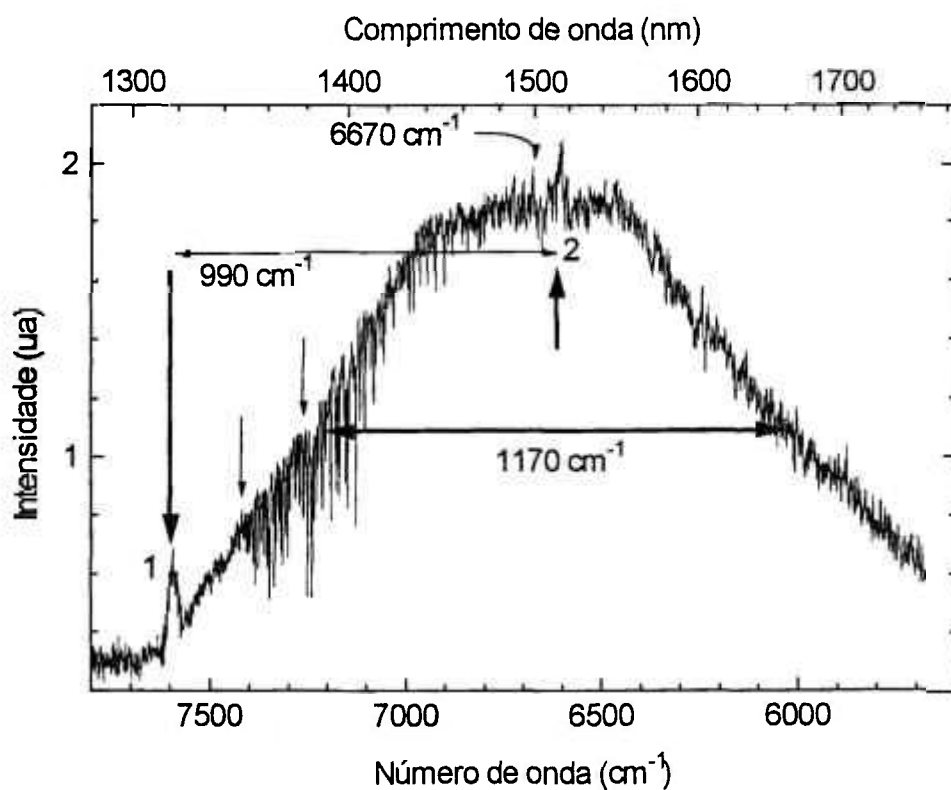


**Figura VI.3.** Diagrama de níveis de energia com *splitting spin-órbita* para a transição

${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_1$  do  $\text{Co}^{2+}$ :  $\text{KMgF}_3$  [67].

Na figura VI.4 pode-se observar o espectro de emissão, a 12 K, para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol % com resolução de  $0,4 \text{ cm}^{-1}$ . O espectro apresenta uma baixa relação sinal-ruído. O espectro consiste de duas linhas eletrônicas puras (linhas *no-phonon*), uma em  $6603 \text{ cm}^{-1}$  atribuída à transição  ${}^4T_2 (\Gamma_6) \rightarrow {}^4T_1 (\Gamma_8)$  e outra em  $7593 \text{ cm}^{-1}$  atribuída à transição  ${}^4T_2 (\Gamma_6) \rightarrow {}^4T_1 (\Gamma_6)$ . Para as duas linhas eletrônicas puras observamos uma largura espectral *FWHM* de  $20 \text{ cm}^{-1}$ . A baixa intensidade e a grande largura espectral *FWHM* das linhas eletrônicas puras observadas evidenciam que estas linhas não foram isoladas dos níveis vibracionais e na verdade não estamos observando

linhas eletrônicas puras, mas misturadas com outros modos vibracionais. É importante ressaltar que estas linhas deveriam apresentar largura espectral *FWHM* da ordem de  $5 \text{ cm}^{-1}$ , como obtido no estudo de absorção ótica, e mesmo com uma resolução do arranjo experimental de  $0,4 \text{ cm}^{-1}$  não foi possível medirmos estas linhas isoladamente.



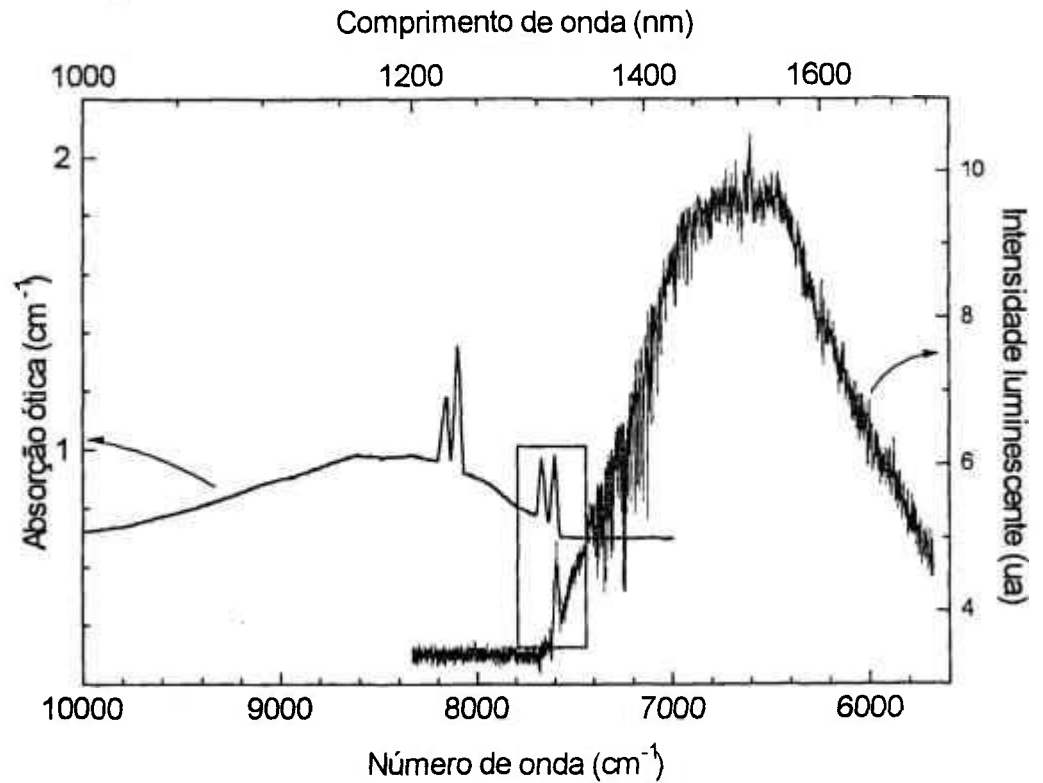
**Figura VI.4.** *Espectro de emissão luminescente do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, a 12 K.*

A banda de emissão a 12 K é centrada em  $6670 \text{ cm}^{-1}$  ( $1500 \text{ nm}$ ) com largura espectral *FWHM* de  $1170 \text{ cm}^{-1}$  ( $260 \text{ nm}$ ). O espectro largo mesmo em temperaturas baixas é devido ao grande *splitting* spin-órbita do estado

fundamental. Para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  obtivemos uma separação spin-órbita entre os níveis  $\Gamma_6$  e  $\Gamma_8$  do estado fundamental de  $990\text{ cm}^{-1}$ , que apresenta uma boa concordância com o valor obtido para o  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$ ,  $950\text{ cm}^{-1}$  [67].

Entre  $7000\text{ cm}^{-1}$  e  $7500\text{ cm}^{-1}$  é possível observarmos a estrutura correspondente à banda vibrônica (nesta região a estruturação do espectro é maior que o nível de ruído observado ao longo de todo o espectro).

Na figura VI.5 pode-se ver os espectros de absorção e emissão sobrepostos e podendo-se observar a sobreposição entre a linha eletrônica pura  ${}^4T_1(\Gamma_6) \leftrightarrow {}^4T_2(\Gamma_6)$  do espectro de absorção e a linha do espectro de emissão, mostrando uma coincidência entre as origens dos espectros, fato este que permite considerarmos que a banda de emissão é uma transição permitida por dipolo magnético. Nos espectros de emissão, deveria-se observar os dois grupos de linhas, como observado para a absorção, na hipótese de estes grupos de linhas se tratarem de dois sítios diferentes. Mas, a baixa resolução dos espectros de emissão, não permite afirmar que a observação de apenas um grupo de linhas esteja em contradição com a hipótese de dois sítios. Deve-se obter espectros em temperaturas menores ainda, para separar-se melhor as transições eletrônicas puras, e então concluir-se melhor sobre o sítio do íon  $\text{Co}^{2+}$ .



**Figura VI.5.** Espectros de absorção e emissão, a 12 K, resolução  $1 \text{ cm}^{-1}$  (absorção) e  $0,4 \text{ cm}^{-1}$  (emissão).

Utilizando-se a fórmula  $S = \Delta E / \hbar\omega$  (capítulo II) e com os dados até então obtidos:  $\Delta E = 2036 \text{ cm}^{-1}$  (diferença entre os centros das bandas de absorção e emissão da transição  ${}^4T_1({}^4F) \leftrightarrow {}^4T_2({}^4F)$ ) e  $\hbar\omega = 509 \text{ cm}^{-1}$  (capítulo III), obtém-se para o fator de *Huang-Rhys*, à temperatura ambiente:

$$S = 4$$

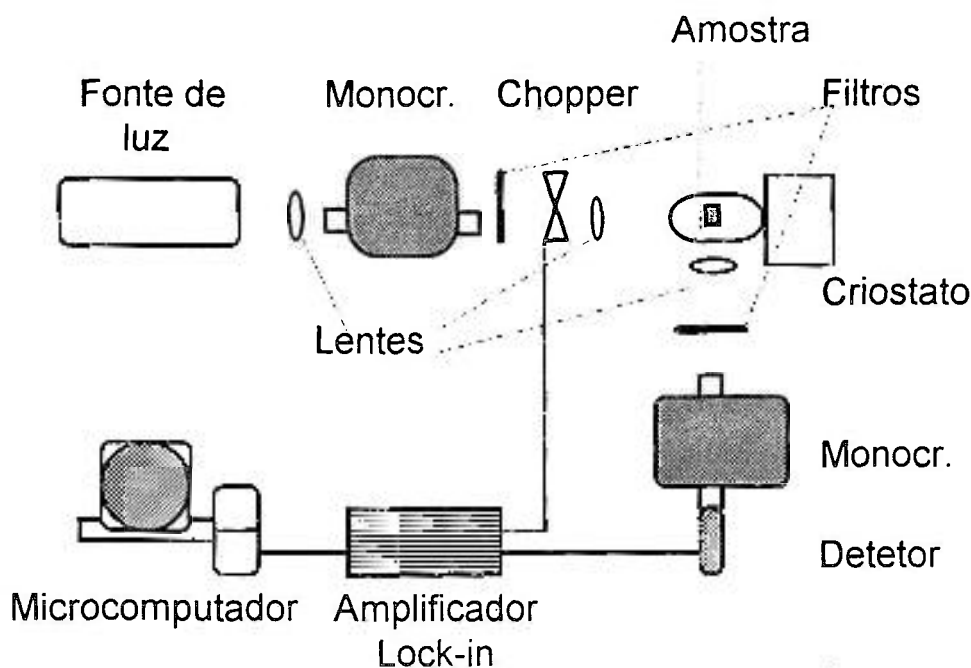
O valor encontrado para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  concorda com os valores obtidos para o íon  $\text{Co}^{2+}$  em cristais iônicos, como o  $\text{KZnF}_3$  e outros, que é  $S = 4$  a 5 [59].

## **Espectroscopia de excitação**

A espectroscopia de excitação é útil para sabermos como os estados excitados contribuem para uma determinada emissão. No caso de sistemas simples, onde há apenas um canal de emissão e poucos níveis de energia, como o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , o espectro de excitação não adiciona muita informação e é esperado que ele reproduza a forma do espectro de absorção (todas as bandas participam da mesma forma para o canal de luminescência).

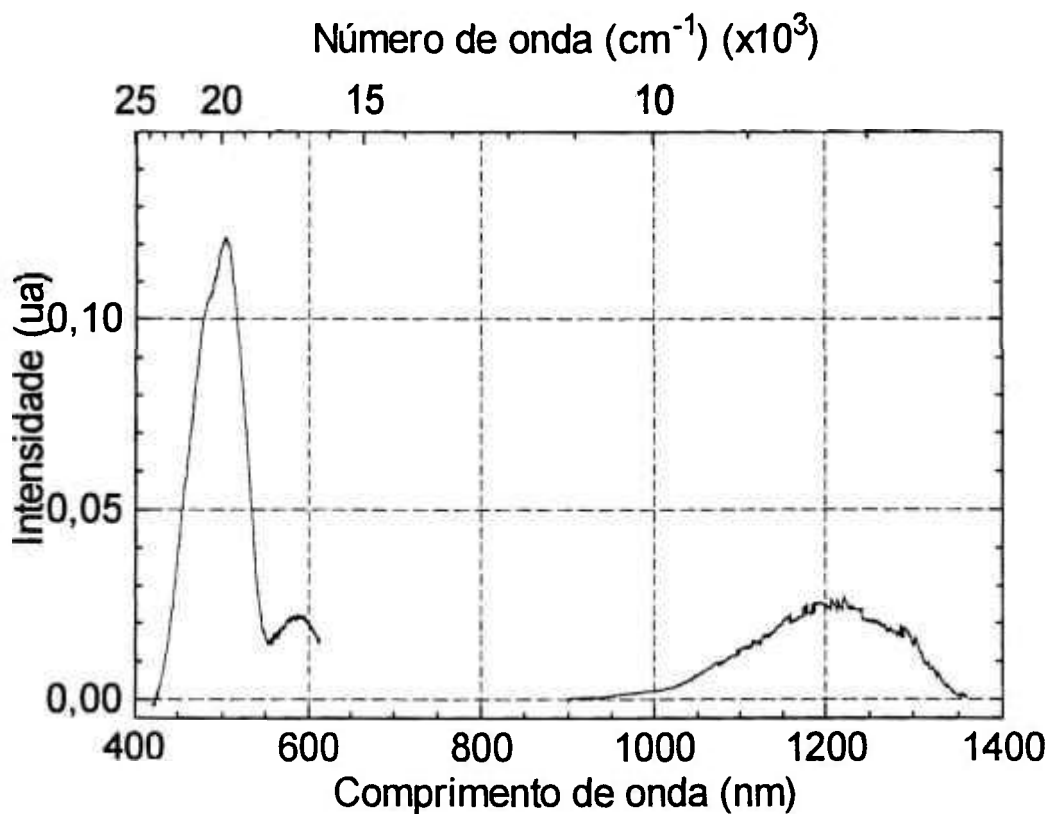
Os espectros de excitação foram obtidos utilizando-se a técnica *lock-in* (AC) e geometria perpendicular entre a luz incidente e a luz emitida, o que diminui a contribuição da luz espalhada pelo cristal e efeitos de auto-absorção. O feixe de excitação proveniente de uma lâmpada (*Cermax* 250 W de Xe) é analisado por um monocromador (*Jarrell-Ash* 0,25 m com grades para o visível e infravermelho próximo), sendo o feixe de excitação emergente modulado por um *chopper* (*Stanford SR540*) e então focalizado sobre a amostra. A emissão passa por um outro monocromador (*Kratos* 0,25 m) que seleciona o comprimento de onda fixo do máximo da banda de emissão (1550 nm para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ ) ou é coletada a emissão integrada que incide sobre o detetor (Detetor de InSb, refrigerado a 77 K, da *Judson Infrared*). O sinal produzido é processado por um amplificador *lock-in* (*Stanford SR 510* interfaciado com um microcomputador padrão PC via porta de comunicação RS 232). O esquema do arranjo pode ser visto na figura VI.6.

Em muitas medidas espectroscópicas é necessário o conhecimento da intensidade luminosa do feixe de excitação, se não em termos absolutos ao menos relativamente ao longo do espectro de emissão de uma lâmpada, por exemplo. Na espectroscopia de excitação utilizamos para a normalização do sinal medido devido à variação da intensidade espectral da fonte de excitação, um medidor de intensidade luminosa baseado no efeito fotoacústico, desenvolvido em nossos laboratórios em trabalho anterior [52]. O medidor se baseia no mesmo tipo de célula FA utilizada para as medidas de difusividade térmica, mas agora utiliza-se como amostra um absorvedor total, *carbon black* (carvão em pó), por exemplo. Quando *carbon black* é usado como absorvedor total na célula FA, a sensibilidade do sistema é de 0,5 V/W para uma frequência de modulação de 40 Hz.



**Figura VI.6.** Arranjo experimental para espectroscopia de excitação.

O espectro obtido para a amostra de  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, pode ser observado na figura VI.7 e, como esperado, reproduz o espectro de absorção.



**Figura VI.7.** Espectro de excitação ótica do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, a 12 K.

## **Medidas de tempo de decaimento luminescente**

Nas medidas de tempo de decaimento luminescente utiliza-se o mesmo arranjo da espectroscopia de emissão, mas com o segundo monocromador fixo em um comprimento de onda da banda de emissão ou detectando-se a emissão integrada. Para a medida com resolução temporal utilizou-se como processador de sinais um amplificador *Box Car (PAR 4402)*.

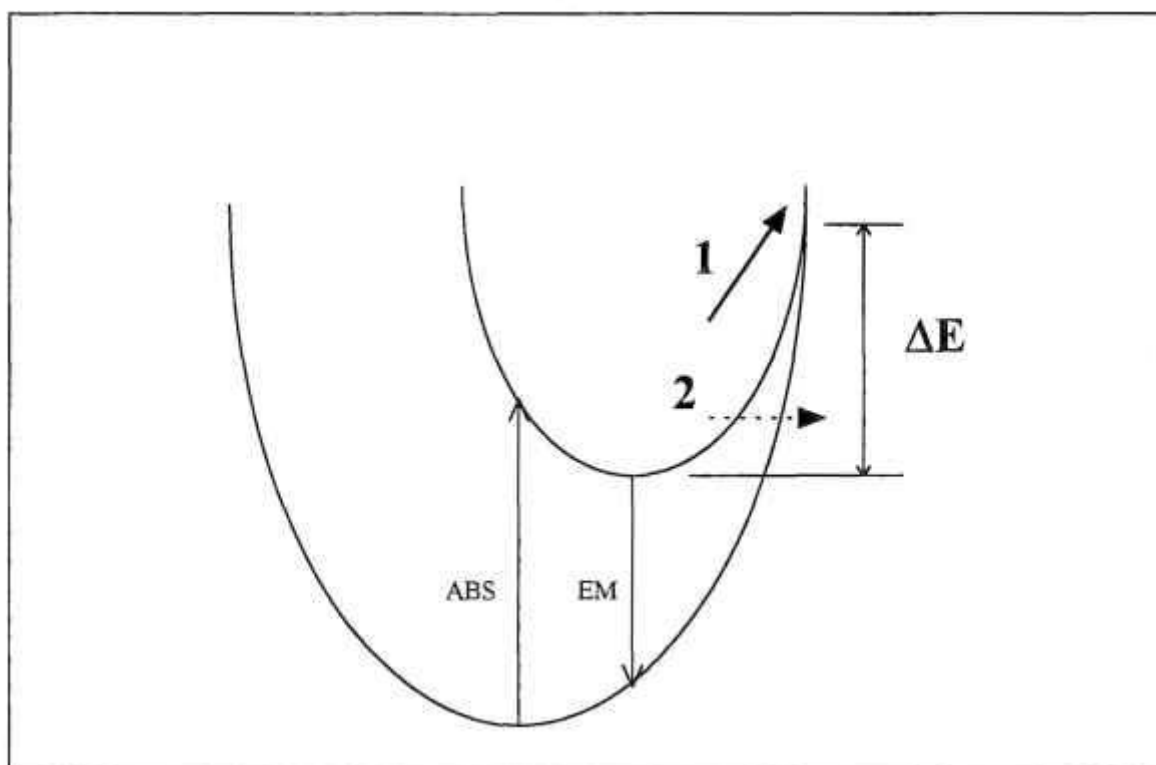
A dependência com a temperatura do tempo de vida luminescente,  $\tau$ , de um íon em um cristal pode ser dada por [68]:

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_R(T)} + \frac{1}{\tau_{NR}(T)} \quad (\text{VI.1})$$

onde  $\tau_R(T)$  é o tempo de vida radiativo e  $\tau_{NR}(T)$  o tempo de vida não radiativo do íon luminescente. Para o íon de metal de transição  $\text{Co}^{2+}$ , os processos não radiativos resultam de um processo de emissão de fônons em cascata do estado vibracional excitado do nível  ${}^4T_2$  ( ${}^4F$ ) para o estado vibracional altamente excitado do nível fundamental  ${}^4T_1$  ( ${}^4F$ ). A dependência do tempo de vida não radiativo em função da temperatura, segundo o modelo de *Mott-Seitz* [68], pode ser dada simplesmente por um fator de *Arrhenius* para a probabilidade de ocupação dos elétrons no estado excitado:

$$\frac{1}{\tau_{NR}(T)} = \frac{1}{\tau_{NR}^0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (\text{VI.2})$$

onde  $K$  é a constante de *Boltzmann* e  $\Delta E$  é a energia de ativação, i.e., a diferença entre a energia do estado fundamental do nível  ${}^4T_1$  e a energia na qual as parábolas de energia dos níveis  ${}^4T_1$  e  ${}^4T_2$  se cruzam (processo 1 na figura VI.8).



**Figura VI.8.** *Processos de desexcitação no diagrama de coordenadas de configuração.*

O modelo de *Mott-Seitz* para o mecanismo de desexcitação não radiativa envolve somente um processo clássico de transposição de uma barreira de potencial caracterizado pela energia de ativação  $\Delta E$ . Outros possíveis mecanismos, como o efeito de tunelamento (processo 2 na figura VI.8), não são considerados. Experimentalmente, os resultados obtidos são

ajustados pelo modelo de *Mott-Seitz*, e se um bom ajuste é conseguido, considera-se que o único mecanismo de desexcitação é dado pela transposição clássica da barreira de potencial. No entanto, mesmo após um bom ajuste, a energia de ativação envolvida na fórmula de *Mott-Seitz* não é necessariamente igual à altura do ponto de cruzamento no modelo de coordenadas de configuração porque o processo convencional de *Mott-Seitz*, na verdade, ocorre isoladamente somente para altas temperaturas, enquanto que para baixas temperaturas, os processos de tunelamento podem ocorrer.

Por sua vez, se o decaimento é uma exponencial simples e se a absorção ótica independe da temperatura do cristal, a intensidade luminescente integrada  $I(T)$  é dada por [69]:

$$I(T) = I_0 \frac{\tau(T)}{\tau_R(T)} \quad (\text{VI.3})$$

Então, a razão  $R(T)$ , do tempo de vida normalizado,  $\tau(T)/\tau(0)$ , para a intensidade normalizada,  $I(T)/I(0)$ , é dada por :

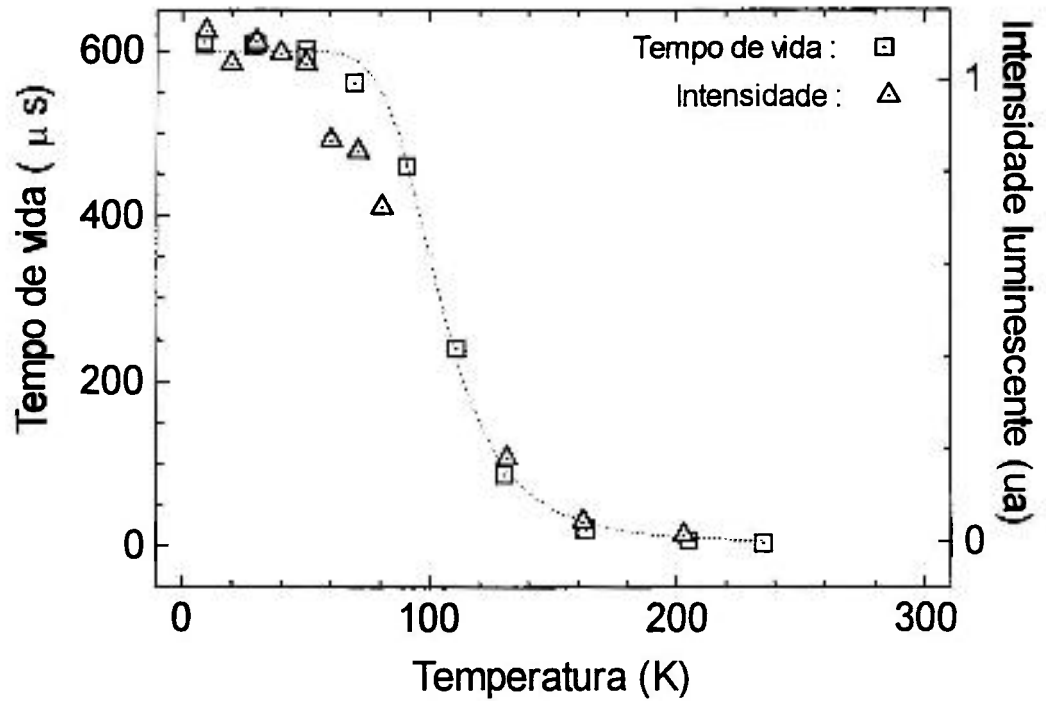
$$R(T) = \frac{\tau(T)/\tau(0)}{I(T)/I(0)} = \frac{\tau_R(T)}{\tau_R(0)} \quad (\text{VI.4})$$

A razão  $R(T)$  permite determinar a influência da temperatura no tempo de vida radiativo. Experimentalmente, se a razão  $R(T)$  independe da temperatura,  $\tau_R(T)$  também independe, então o decréscimo do tempo de vida

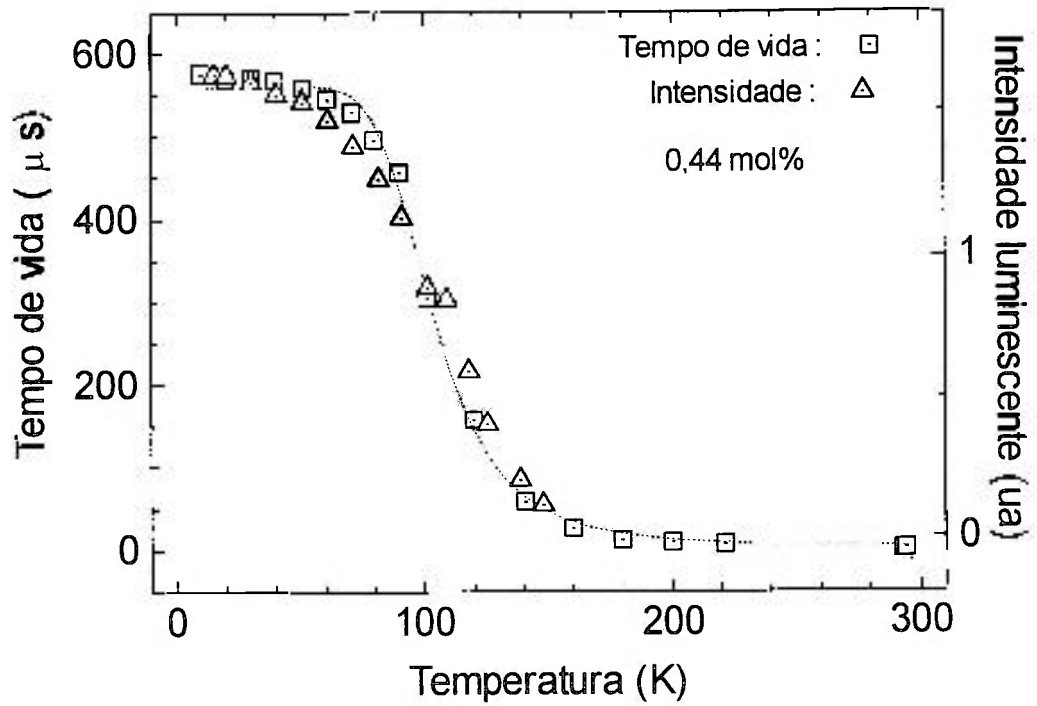
com a temperatura pode ser atribuído aos processos não radiativos. Experimentalmente, determina-se a razão  $R(T)$  e então é escolhida a função para o ajuste das curvas de tempo de vida em função da temperatura. No caso do  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$  a razão  $R(T)$  obtida independe da temperatura dentro de uma margem de 20% de variação, que pode ser explicada como erro experimental. Então, combinando-se as equações VI.1 e VI.2, o tempo de vida pode ser dado pela fórmula de *Mott-Seitz* [68]:

$$\tau(T) = \frac{\tau_R}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right)} \quad (\text{VI.5})$$

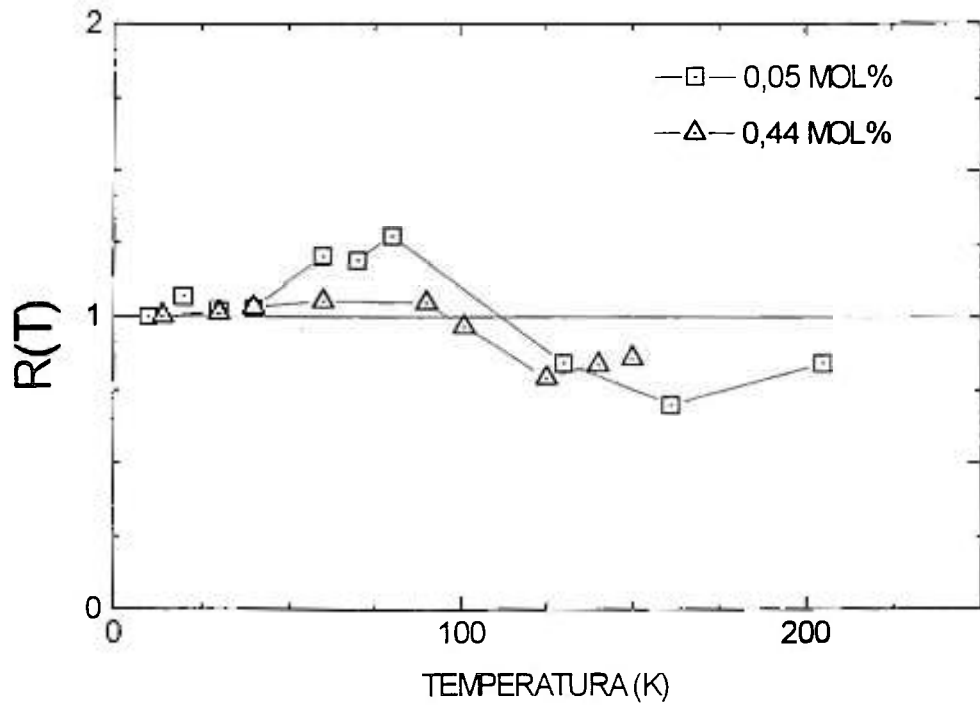
Nas figuras VI.9 e VI.10 podem-se ver as curvas de tempo de vida, a intensidade luminescente e o ajuste segundo a equação VI.4. As razões  $R(T)$  para as duas concentrações de  $\text{Co}^{2+}$  em  $\text{BaLiF}_3$  são dadas na figura VI.11.



**Figura VI.9.** Tempo de vida e intensidade luminescente em função da temperatura do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,05 mol%. Linha tracejada : ajuste segundo a equação VI.5 (ver texto).



**Figura VI.10.** Tempo de vida e intensidade luminescente em função da temperatura do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%. Linha tracejada : ajuste segundo a equação VI.5 (ver texto).



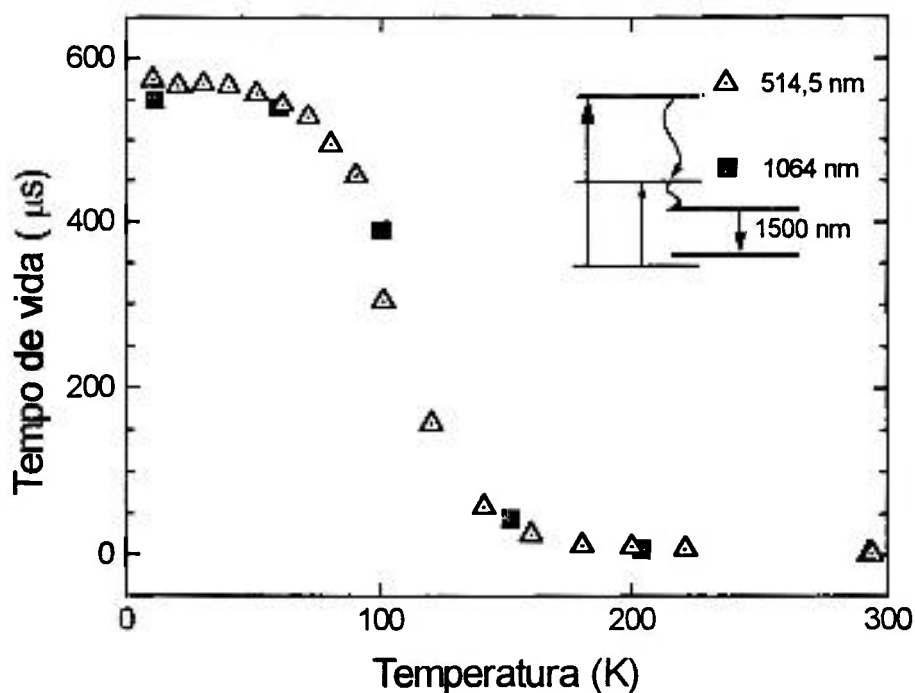
**Figura VI.11.** Razão  $R(T)$  segundo a equação VI.4 para as concentrações de 0,05 e 0,44 mol% de  $\text{Co}^{2+}$  em  $\text{BaLiF}_3$  (ver texto).

Na tabela VI.1 estão relacionados os parâmetros obtidos por meio dos ajustes para as duas concentrações de  $\text{Co}^{2+}$  em  $\text{BaLiF}_3$ .

**Tabela VI.1.** Valores para o ajuste do tempo de vida luminescente em função da temperatura segundo o modelo de Mott-Seitz para as concentrações de 0,05 e 0,44 mol% de  $\text{Co}^{2+}$  em  $\text{BaLiF}_3$  (ver texto). Erro indicado entre parênteses.

C (MOL %)	$\tau_R$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{NR}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau_{300\text{K}}$ ( $\mu\text{s}$ )
0,05	600(5)	0,15(8)	599(38)	-
0,44	560(5)	0,20(8)	575(28)	1,0(5)

Para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , a excitação feita em qualquer uma das bandas de absorção resulta em uma única emissão. Na figura VI.12 é mostrado o tempo de vida luminescente obtido com excitação nas duas bandas principais para o cristal de  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, evidenciando que as transições  ${}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{F}$ )  $\rightarrow$   ${}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{P}$ ) e  ${}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{F}$ )  $\rightarrow$   ${}^4\text{T}_2$  ( ${}^4\text{F}$ ) apresentam o mesmo canal de desexcitação, por apresentarem o mesmo comportamento com a temperatura.



**Figura VI.12.** *Tempo de vida luminescente para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, com excitação nas duas principais bandas.*

Nas figuras VI.9 e VI.10, pode-se observar visualmente que o comportamento do tempo de vida luminescente para as duas amostras é semelhante e começa a decrescer na mesma temperatura: em torno de 70 K. Isto mostra que o mecanismo de desexcitação não radiativo envolvido no decréscimo do tempo de vida tem uma temperatura de ativação independente da concentração de Co, o que é ratificado pelos valores de  $\Delta E$  mostrados na tabela VI.1, isto é, podemos considerar o íon de Co isolado na matriz (mesmo porque as duas concentrações dos cristais disponíveis são muito baixas). Este

resultado era esperado uma vez que este processo é simplesmente um fator de probabilidade de ocupação do elétron no estado excitado. A forte dependência do tempo de vida luminescente com a temperatura pode ser explicada, uma vez que a energia de ativação do processo de desexcitação não radiativa por multifônons,  $\Delta E$ , é cerca de  $600 \text{ cm}^{-1}$ , sendo que o número médio de fônons envolvidos na transição, o fator de *Huang-Rhys*, para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  é  $S=4$  com uma energia do fônon dominante de  $509 \text{ cm}^{-1}$ . Portanto é altamente provável que ocorra a desexcitação não radiativa com o aumento da temperatura.

O longo tempo de vida radiativo encontrado para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  era esperado, uma vez que a simetria octaédrica induz uma menor intensidade de oscilador entre os estados  $3d^n$ . Isto ocorre porque o sítio dos íons exibem simetria de inversão. Sítios tetraédricos, por outro lado, não apresentam simetria de inversão, levando a uma maior mistura de configurações eletrônicas de paridade oposta, e conseqüentemente produzem maiores intensidades de oscilador [70]. Altas intensidades de oscilador levam a tempos de vida pequenos. Em simetria octaédrica, tempos de vida radiativo da ordem de milisegundos são comuns. Mas, se comparado com o íon  $\text{Co}^{2+}$  em outras matrizes, como mostrado na tabela VI.2, este menor tempo de decaimento para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  é uma outra forte indicação da presença de uma perturbação no sítio octaédrico. Como as transições de dipolo magnético são de baixa probabilidade, elas são sensíveis a pequenas misturas das funções de onda dos estados envolvidos na transição, que aumentam a probabilidade

de transição e diminuem o tempo de decaimento, como observado para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ .

**Tabela VI.2.** Tempo de decaimento para fluorperovskitas dopadas com  $\text{Co}^{2+}$  e para o  $\text{Ni}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  (transição no infravermelho).

	$\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$	$\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$ [67]	$\text{Co}^{2+}:\text{KZnF}_3$ [71]	$\text{Ni}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ [11]
$\tau_R$ (10 K)	600 $\mu\text{s}$	2,5 ms	800 $\mu\text{s}$	5 ms
$\tau$ (300 K)	1 $\mu\text{s}$	200 $\mu\text{s}$	25 $\mu\text{s}$	2 ms

Para o  $\text{Ni}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , a variação do tempo de vida com a temperatura para a transição no infravermelho é muito menor do que para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , como mostrado na tabela VI.2. O decréscimo do tempo de vida luminescente com o aumento da temperatura é devido ao aumento da componente não radiativa na desexcitação, que para os dois íons é devida a processos de multifônons. Os fônons da rede cristalina apresentam a simetria dos modos vibracionais do cristal. Para a simetria cúbica são possíveis os modos vibracionais pares  $A_{1g}$ ,  $E_g$  e  $T_{2g}$  e os modos ímpares  $T_{1u}$ ,  $T_{1u}$  e  $T_{2u}$  [16]. Como a transição não radiativa conecta estados de simetria par para o  $\text{Co}^{2+}$  ( ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ )

e para o  $\text{Ni}^{2+}$  ( ${}^3\text{T}_{2g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}$ ), os modos vibracionais ímpares são logo descartados. Multiplicando-se as representações para os estados excitados dos dois íons pelas representações dos modos vibracionais obtem-se quais modos vibracionais promovem a transição. Obtem-se que nenhum modo de vibração conecta os estados  ${}^3\text{T}_{2g}$  e  ${}^3\text{A}_{2g}$  no  $\text{Ni}^{2+}$ :  $\text{BaLiF}_3$ , enquanto que para os estados  ${}^4\text{T}_{2g}$  e  ${}^4\text{T}_{1g}$  no  $\text{Co}^{2+}$ :  $\text{BaLiF}_3$ , os modos vibracionais  $\text{E}_g$  e  $\text{T}_{2g}$  agem como modos promotores da transição não radiativa entre estes estados. Consequentemente, a taxa de emissão de multifônons, no sistema  $\text{Co}^{2+}$  é muito maior que para o  $\text{Ni}^{2+}$ . Observações semelhantes também foram reportadas por *Robbins e Thompson* [72] no estudo de outras matrizes dopadas com Co e Ni.

### *CONDIÇÕES PARA AÇÃO LASER*

**N**esta sessão abordamos as características espectroscópicas essenciais para a ação laser. É calculado um ressonador otimizado para que a ação laser ocorra. Um fator determinante na ação laser de metais de transição em diversas matrizes é a temperatura de operação, já que a maioria dos meios laser ativos em questão apresentam um forte decréscimo da luminescência com o aumento da temperatura, devido a processos não radiativos. A ação laser do íon  $\text{Co}^{2+}$  em diversas matrizes tem sido reportada somente para baixas temperaturas devido a esta limitação

[5,59]. Para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , a intensidade de luminescência e o tempo de vida observado em baixas temperaturas, são decrescidos cerca de 600 vezes à temperatura ambiente. Inicialmente, foram calculadas as condições para ação laser à temperatura de 77 K, sendo posteriormente discutida a viabilidade de operação à temperatura ambiente.

Outro fator importante, comentado no capítulo VI, é o aquecimento local da amostra durante o bombeamento ótico, que ocasiona um decréscimo na intensidade luminescente. Para minimizar o efeito de extinção da luminescência, deve-se usar como fonte de excitação, uma fonte pulsada ou então um laser contínuo operando no regime chaveado.

A **secção de choque de emissão de pico** para uma transição com forma de linha gaussiana é dada por [16]:

$$\sigma_e = \frac{2}{\Delta\nu} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\lambda^2 g_2}{8\pi n^2 g_1 \tau_0} \quad (\text{VII.1})$$

onde :

$\Delta\nu$  = largura *FWHM* da transição ( $3,51 \cdot 10^{13}$  Hz);

$\lambda$  = comprimento de onda do pico da transição (1500 nm);

$n$  = índice de refração do meio (1,54);

$g_1$  ( $g_2$ ) = degenerescência do estado excitado (fundamental) (1(1));

$\tau_0$  = tempo de vida radiativo do estado excitado (600  $\mu\text{s}$ )

Para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, a secção de choque de emissão estimulada é:

$$\sigma_e = 1,7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$$

Se comparado ao  $\text{Co}^{2+}:\text{MgF}_2$ , o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , apresenta uma secção de choque de emissão estimulada alta para cristais dopados com Co, como mostrado na tabela VII.1.

**Tabela VII.1.** *Secção de choque de emissão estimulada para meios laser ativos.*

MEIO	$\sigma_e$ ( $\cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ )
Cr: $\text{Al}_2\text{O}_3$ [4]	2,5
Ti: $\text{Al}_2\text{O}_3$ [4]	27
Co: $\text{MgF}_2$ [4]	0,15
Ni: $\text{BaLiF}_3$	0,17
<b>Co:<math>\text{BaLiF}_3</math></b>	<b>1,7</b>

A intensidade de saturação da emissão para um sistema de 4 níveis sob bombeamento contínuo é [73]:

$$I_s = \frac{h\nu}{\sigma_e \tau} \tag{VII.2}$$

onde:

$h\nu$  = energia do fóton emitido ( $1,3 \cdot 10^{-19}$  J).

Para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  , 0,44 mol%, à temperatura de 77 K, a intensidade de saturação é:

$$I_s = 5,5 \cdot 10^3 \text{ W/cm}^2$$

Para um ressonador laser com bombeamento longitudinal, o **ganho logarítmico não saturado para duplo passo** na cavidade é [74]:

$$\Gamma^0 = P_p \cdot (1 - e^{-\alpha_A \cdot \ell}) \frac{4 \cdot (\lambda_p / \lambda) \cdot \beta}{\pi \cdot (w_0^2 + w_p^2) \cdot I_s} \quad (\text{VII.3})$$

onde:

$P_p$  = potência de bombeamento (5 W);

$\alpha_A$  = coeficiente de absorção ótica do meio ( $0,1 \text{ cm}^{-1}$  em 1064 nm e  $1,4 \text{ cm}^{-1}$  em 514,5 nm);

$\ell$  = comprimento do meio;

$\lambda_p$  = comprimento de onda do feixe de bombeamento (1064 nm ou 514,5 nm);

$\lambda$  = comprimento de onda do feixe de emissão (1500 nm);

$\beta$  = fator de distribuição da população térmica (1);

$w_0$  ( $w_p$ ) = cintura do feixe de emissão laser (bombeamento), com

$\ell = 2b_p = 2\pi(w_p)^2 / \lambda_p$ , onde  $b_p$  é o parâmetro confocal e  $w_0 = w_p(\lambda/\lambda_p)^{1/2}$ .

A potência de saída para o ressonador laser é dada pela equação

[73]:

$$P_{\text{out}} = \frac{AI_s}{2} [-\ln(R)] \left[ \frac{\Gamma^0}{L - \ln(R)} - 1 \right] \quad (\text{VII.4})$$

onde:

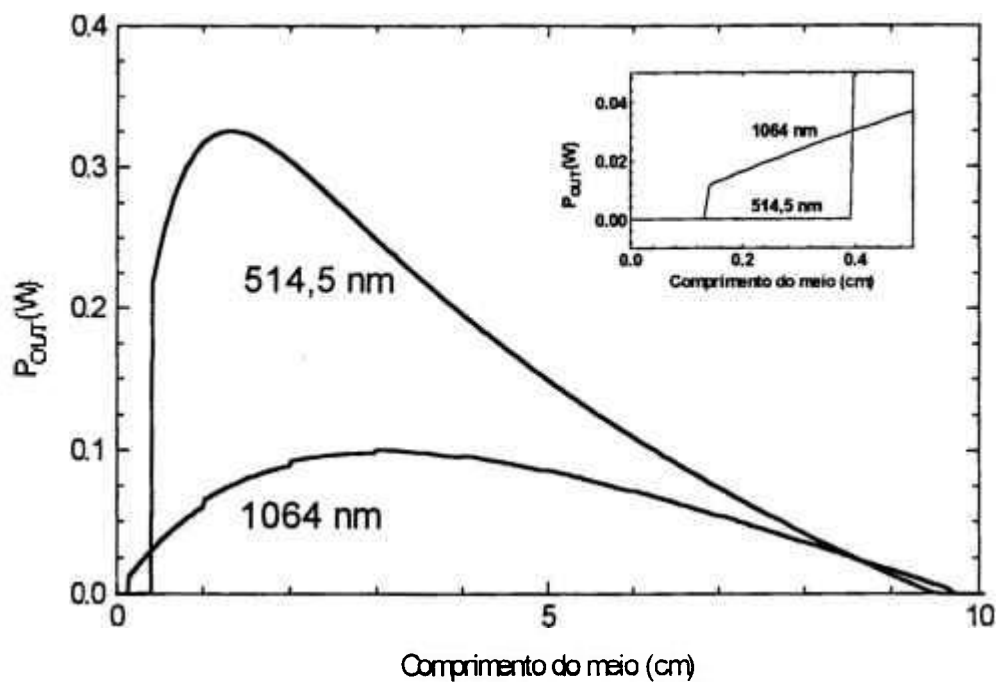
A = área do modo laser no meio ativo;

R = refletividade do espelho de saída;

L = perdas passivas no ressonador por um único passo (10%).

Os parâmetros laser das expressões VII.3 e VII.4 podem ser ajustados para se maximizar a potência de saída no ressonador hipotético. Utilizando-se um programa de computador, pôde-se determinar o comprimento ótimo do meio ativo para a máxima potência de saída contínua (CW) [75].

Para uma potência de bombeamento de 5 W (com bombeamento nas duas bandas de absorção mais intensas  $\lambda_p = 1064 \text{ nm}$ ,  $514,5 \text{ nm}$ ), perdas típicas da ordem de 10% no ressonador, e espelho de saída com reflexão de 95%, obteve-se para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , à 77 K, a potência de saída em função do comprimento do meio ativo mostrada na figura VII.1.



**Figura VII.1.** Cálculo da potência de saída para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ .

Os ressonadores óticos disponíveis até o momento no nosso grupo permitem o uso de amostras com no máximo 0,3 cm de espessura, para operação laser à temperatura de 77 K. Então, segundo o resultado mostrado na figura VII.1, espera-se obter ação laser do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol%, com uma potência de saída de 20 mW para um comprimento do meio de 0,3 cm.

### **Ação laser à temperatura ambiente**

O forte decréscimo da luminescência à temperatura ambiente dificulta ainda mais a ação laser nesta temperatura. Da expressão (VII.2) para o ganho logarítmico, vê-se que esse ganho é inversamente proporcional às cinturas dos feixes de bombeamento e laser ( $w_p$  e  $w_0$ , respectivamente). A menor cintura possível (máximo ganho) é limitada pela difração do feixe: nesta condição, as cinturas dos feixes seriam iguais ao comprimento de onda do próprio feixe. Neste caso, mesmo para uma potência de bombeamento de 10 W, o ganho logarítmico por duplo passo não seria superior às perdas. Portanto, a ação laser somente é possível em baixas temperaturas para o cristal de  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  em condições típicas de ressonador utilizadas. O fato importante é que este cristal absorve a linha de emissão mais intensa do Nd:YAG e também pode ser bombeado, na banda do visível, por um laser de Ar, com linhas em 488 e 514,5 nm, por exemplo, que seriam então fontes bombeadoras adequadas a esse sistema.

### *CONCLUSÕES*

**H**oje em dia, lasers são uma ferramenta indispensável em um grande número de aplicações, principalmente em processamento de materiais, medicina terapêutica e telecomunicações. A divisão de ótica aplicada, *MEO*, do *IPEN*, tem procurado desenvolver novos meios lasers ativo vibrônicos de estado sólido, particularmente, utilizando-se como matriz hospedeira o cristal iônico  $BaLiF_3$  dopado com os metais de transição Ni ou Co. No estudo de um meio laser é necessário a caracterização de suas

propriedades espectroscópicas bem como de suas propriedades térmicas, uma vez que um meio laser ativo dissipa uma quantidade apreciável de calor.

Neste trabalho, foram determinadas as propriedades espectroscópicas do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  e a difusividade térmica do  $\text{BaLiF}_3$ . O  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  é um novo candidato a meio laser ativo, sendo o seu interesse motivado pelo fato de que sua ação laser ocorreria numa larga faixa do espectro eletromagnético na região de 1500 nm. Esta região é importante, por exemplo, para aplicações em telecomunicações, uma vez que as fibras óticas possuem máxima transmissão nesta região, para a geração de pulsos curtos e para aplicações médicas.

Para a amostra de  $\text{BaLiF}_3$  o valor determinado para a difusividade térmica é  $\alpha = 0,037 \pm 0,005 \text{ cm}^2/\text{s}$ . Não há valores disponíveis na literatura para comparação, mas era esperado que o valor obtido fosse próximo ao do  $\text{LiF}$ , uma vez que os cristais de  $\text{BaLiF}_3$ , no seu processo de crescimento, são obtidos a partir do  $\text{LiF}$ . Para cristais iônicos, à temperatura ambiente, o principal mecanismo responsável pelo transporte de calor é o espalhamento "umklapp" (fônon-fônon), que independe das impurezas ou defeitos presentes no cristal. Por esta razão, espera-se que a difusividade térmica seja a mesma para ambos os cristais, puros ou dopados, à temperatura ambiente.

Os espectros de absorção ótica obtidos para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  são semelhantes aos reportados para o  $\text{Co}^{2+}$  em outras matrizes iônicas da família das fluorperovskitas, como por exemplo,  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$  e também para o  $\text{Co}^{2+}:\text{MgO}$ , que apresentam sítio de simetria octaédrica para o  $\text{Co}^{2+}$ . É possível

então, somente pela comparação dos espectros de absorção, afirmarmos que no  $\text{BaLiF}_3$  o íon  $\text{Co}^{2+}$  também entra em um sítio de simetria octaédrica (sítio do Lítio no  $\text{BaLiF}_3$ ). O fato do  $\text{Co}^{2+}$  entrar em um sítio monovalente torna necessário um mecanismo de compensação de carga, que poderia ser feito por um Flúor intersticial, por exemplo, ou uma vacância de íon positivo, embora não estejamos certos sobre o mecanismo. Observou-se três bandas principais de absorção, permitidas por dipolo magnético e permitidas por spin, com as seguintes posições e atribuições das transições:

- Banda centrada em  $20000 \text{ cm}^{-1}$  (500 nm), transição  ${}^4T_1 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_2 ({}^4F)$ ,
- Banda centrada em  $17000 \text{ cm}^{-1}$  (600 nm), transição  ${}^4T_1 ({}^4F) \rightarrow {}^4A_2 ({}^4F)$ ,
- Banda centrada em  $8300 \text{ cm}^{-1}$  (1200 nm), transição  ${}^4T_1 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4P)$ .

Para estas transições, o cálculo das posições dos níveis de energia permitiu ainda a obtenção do parâmetro de campo cristalino  $Dq$  e dos parâmetros de *Racah*  $B$  e  $C$  para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , mostrados na tabela V.5.

O espectro de absorção a baixas temperaturas evidenciou as componentes spin-órbita das transições citadas. Para a transição no infravermelho, observou-se três componentes spin-órbita:  ${}^4T_1 (\Gamma_6) \rightarrow {}^4T_2 (\Gamma_6, \Gamma_8^a, \Gamma_8^b)$ . Como relatado para o  $\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$ , a separação entre estas linhas, da ordem de  $60 \text{ cm}^{-1}$ , é muito menor que a previsão teórica, da ordem de  $450 \text{ cm}^{-1}$ , devido ao efeito *Jahn-Teller*. Observou-se ainda, a baixas temperaturas, um outro grupo de linhas deslocados  $490 \text{ cm}^{-1}$  das componentes spin-órbita, não previstas teoricamente. Por apresentarem separação semelhante às componentes spin-órbita já citadas, mas com larguras *FWHM* maiores,

atribuímos estas linhas a componentes perturbadas da transição:  ${}^4T_1(\Gamma_6) \rightarrow {}^4T_2(\Gamma_6^+, \Gamma_8^{a'}, \Gamma_8^{b'})$ .

A causa mais provável para o aparecimento destas linhas é que se trate de um sítio diferente, um sítio perturbado, com parâmetro de campo cristalino ligeiramente diferente, sendo a perturbação criada pelo mecanismo de compensação de carga.

O  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , como característico do  $\text{Co}^{2+}$  em sítio octaédrico, apresenta uma única emissão na região de  $6300\text{ cm}^{-1}$  ( $1580\text{ nm}$ ), atribuída à transição  ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ , com largura (FWHM) de  $426\text{ nm}$ , à temperatura ambiente. O diagrama de níveis de energia para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  é mostrado na figura VIII.1.

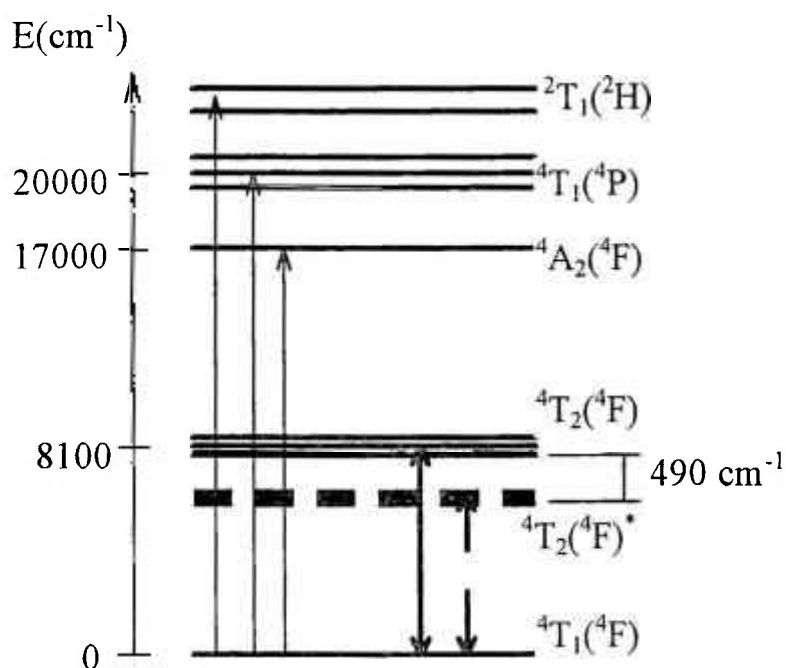


Figura VIII.1. Diagrama de níveis de energia para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ .

O tempo de vida luminescente, em baixas temperaturas, é de 600  $\mu\text{s}$ , decaindo para cerca de  $1,0 \pm 0,5 \mu\text{s}$ , à temperatura ambiente, devido a processos de multifônons. Não foram observadas diferenças no comportamento do tempo de decaimento para o  $\text{BaLiF}_3$  com duas concentrações de Co: 0,05 e 0,44 mol%, indicando que nos dois cristais não há efeitos de pares devido ao aumento da concentração de Co. O diagrama de coordenadas de configuração para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  é mostrado na figura VIII.2.

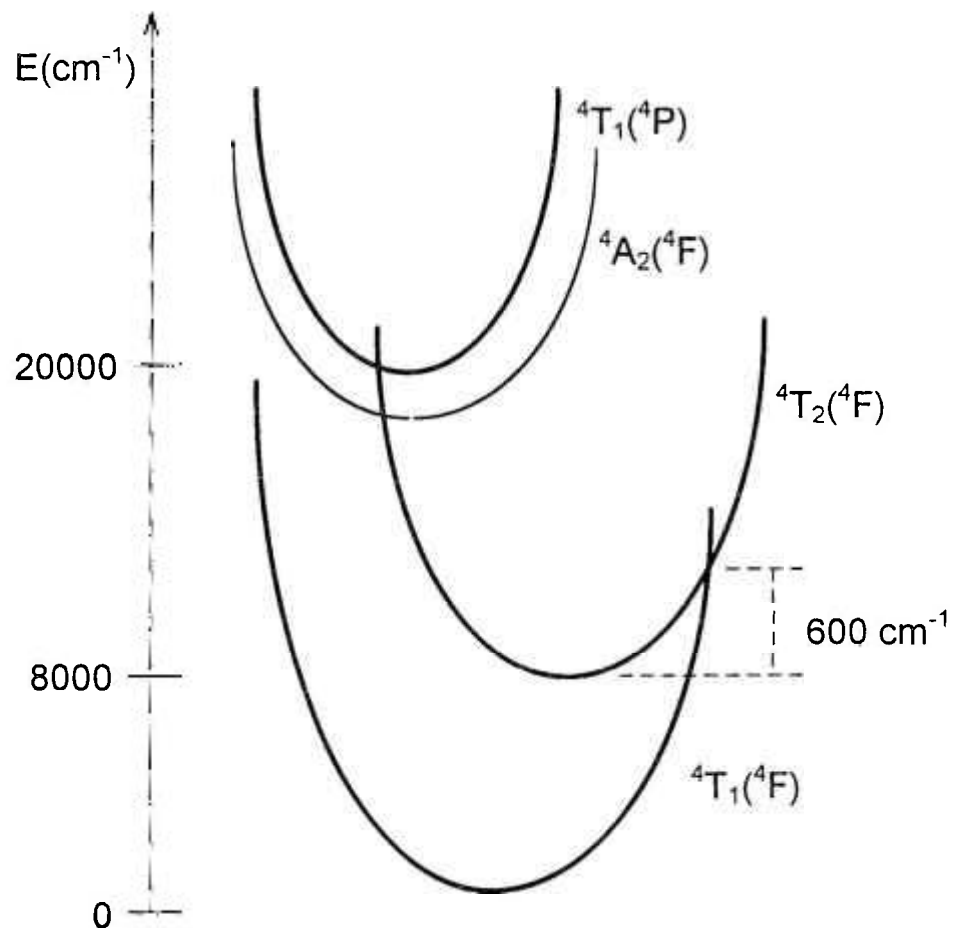


Figura VIII.2. Diagrama de coordenadas de configuração para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ .

Foi observado que o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  apresenta um decréscimo da intensidade luminescente devido ao aquecimento local da amostra quando do bombeamento ótico com fonte laser contínua, indicando que a obtenção da ação laser deve ser feita utilizando-se excitação pulsada, para evitar o aquecimento local.

Os cálculos para ação laser mostraram que o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  apresenta características apropriadas para ser um meio laser ativo. Porém, a ação laser somente é possível em baixas temperaturas (até 80 K), uma vez que a luminescência decresce com o aumento da temperatura.

Os principais resultados obtidos são sumarizados na tabela VIII.1.

Conclusões

Tabela VIII.1. Resultados obtidos para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ .

Cristal	$\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$
Simetria do sítio do $\text{Co}^{2+}$	Octaédrica (sítio do $\text{Li}^+$ )
Difusividade térmica	$0,037 \pm 0,005 \text{ cm}^2/\text{s}$
Absorções (principais)	${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ centrada em $8264 \text{ cm}^{-1}$ (1210 nm) largura = 21,4%, $\sigma_a = 0,44 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ centrada em $16667 \text{ cm}^{-1}$ (600 nm) largura = 16,8%, $\sigma_a = 0,13 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ centrada em $8264 \text{ cm}^{-1}$ (1210 nm) largura = 17,6%, $\sigma_a = 2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$
Parâmetro de campo cristalino	$Dq = 936 \text{ cm}^{-1}$
Parâmetros de Racah	$B = 875 \text{ cm}^{-1}$ , $C = 3850 \text{ cm}^{-1}$ ( $C=4,4B$ )
Emissão (única)	${}^4\text{T}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ centrada em $6297 \text{ cm}^{-1}$ (1588 nm) largura (FWHM) = 426 nm
Tempo de vida	$\tau(\text{rad}) = 600 \pm 5 \mu\text{s}$ $\tau(300 \text{ K}) = 1,0 \pm 0,5 \mu\text{s}$
Secção de choque de emissão	$\sigma_e = 1,7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$
<p>- Aquecimento local da amostra quando do bombeamento ótico provocando um decréscimo da intensidade luminescente.</p> <p>- Ação laser provável apenas para baixas temperaturas (até 80 K).</p>	

### *REFERÊNCIAS*

1. Laser Focus World, 30(1), 62 (1994).
2. H. Maillat, *O Laser - Princípios e Técnicas de Aplicações*, Ed. Mamole, 1987.
3. *International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research, Near-Future Chemistry in Nuclear Energy Field*, Feb. 15-16 (1989), Oarai, Ibaraki, Japan.
4. A. Penzkoffer, *Solid State Lasers*, Prog. Quant. Elect., vol. 12, Pergamon Press Inc., UK, (1988).

## Referências

---

5. P. F. Moulton, IEEE J. Quantum. Electr., QE-18, 1185 (1982).
6. A. Sennaroglu e C. R. Pollock, Opt. Lett. 19(6), 390 (1994).
7. J. C. Walling et all, IEEE J. Quantum Electr., QE-16 (12), 1302 (1980).
8. L. F. Mollenauer e J.C. White, *Tunable Lasers Topics in Applied Physics*, vol.59, Ed. Springer Verlag, (1987).
9. S.L. Baldochi, J. Y. Gesland. Mat. Res. Bull, 27, 891 (1992).
10. L. Prado, N.D. Vieira Jr. , S.L. Baldochi, S.P. Morato e J. Y. Gesland, Sol. St. Comm., 87(1), 41 (1993).
11. E. Martins, N.D. Vieira Jr. , S.L. Baldochi, S.P. Morato e J. Y. Gesland. J.Lumin., a ser publicado em 1994.
12. M. Duarte, M.M.F. Vieira, S.L. Baldochi, Mat. Sc. Eng. B, 25, 133 (1994).
13. G.F. Imbush in *Luminescence Spectroscopy*, ed. M.D. Lumb, Academic Press, (1978).
14. W. Koechner, *Solid State Laser Engineering*, Springer Verlag, Germany, 1988.
15. R. G. Buns, *Mineral Applications of Crystal Field Theory*, Cambridge, University Press, 1970.
16. B. Di Bartolo, *Optical Interactions in Solids*. John Wiley & Sons Inc., NY, 1968.
17. H. Bethe, *Ann. Physik*, 3(5), 135 (1929), apud S. Sugano, Y. Tanabe E H. Kamimura. *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York and London, 1970.

18. S. Sugano, Y. Tanabe e H. Kamimura. *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York and London, (1970).
19. F.S. Ham, Phys. Rev., 138(6A), A1727 (1965).
20. Jahn&Teller, Proc. Roy. Soc. A, 161, 220 (1937) *apud* J.S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge, University Press, 1964.
21. M.D. Sturge e H. J. Guggenheim, Phys. Rev. B, 4(7), 2092 (1971).
22. M. D. Sturge, Phys. Rev. B, 1 1005 (1970).
23. O. Pilla et all, Phys. Rev. B, 38(5), 3477 (1988).
24. N. Kristianpoller e B. Trieman, Rad. Eff., 72, 201 (1983).
25. S. Haussühl, R. Leckebusch e K. Recker, Z. Naturforsch, J. Crystal Growth, 27a, 1022 (1972).
26. National Bureau of Standards, monografia 25, seção 5, (1967).
27. R. Leckebusch, A. Neuhaus e K. Recker, J. Crystal Growth, 16, 10 (1972).
28. J. Fergusson, D.L. Wood e K. Knox, J. Chem. Phys., 39(4), 881 (1963).
29. W. Low, Phys. Rev., 109(2), 1256 (1958).
30. W. L. Powell e D. J. Lockwood, J. Lum., 40&41, 629 (1988).
31. J. C. Walling, *Tunable Paramagnetic-Ions Solid-State Lasers*. In: *Tunable Lasers*, Topics in Applied Physics, eds. L.F. Mollenauer E J. C. White, Springer Series, vol. 59 Cap.9 (1987).
32. L.F. Johnson, H. J. Guggenheim, R.A. Thomas, Phys. Rev., 149, 179 (1966).

33. M. E. G. Valério e J.F. de Lima. Defeitos Pontuais no  $\text{BaLiF}_3$  : Um Estudo Por Simulações Computacionais Estáticas. *XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu 1994.*
34. E. Martins, M. Duarte, N.D. Vieira Jr, M.M.F Vieira, S.L. Baldochi e S.P. Morato, a ser publicado.
35. *Boletins de análises TFR nº 11/94, IPEN/CNEN-SP, 1994. Análises realizadas pela Dra. Mitiko Saiki, TFR, IPEN.*
36. A. Boumriche et all., J. Phys.: Condens. Matter, 1, 5613 (1989).
37. M. G. Holland, J. Appl. Phys. 33(9), 2910 (1962).
38. A. C. Tam, Rev. Mod. Phys. 58 (2), 382 (1986).
39. A. G. Bell, Am. J. Sci. 20, 305 (1880).
40. J. Tyndall, Proc. R. Soc. Lond. 31, 307 (1881).
41. W. C. Roentgen, Philos. Mag. 11, 308 (1881).
42. M. L. Viengerov, Dokl. Akad. Nauk, USSR 19, 687 (1938).
43. J. G. Parker, Appl. Opt. 12, 2974 (1973).
44. A. Rosencwaig e A. Gersho, Science, 556 (1975).
45. A. A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Ed. Springer Verlag, vol. 14 (1981).
46. A. Rosencwaig e A. Gersho, J. Appl. Phys. 47 (64), 64 (1976).
47. C. K. N. Patel e A. C. Tam, Rev. Modern Phys. 53, 517 (1981).
48. W. Jackson e N. M. Amer J. Appl. Phys. 51 (6), 3343 (1980).
49. O. Pessoa, Jr. et all, J. Appl. Phys., 59 (4), 1316 (1986).
50. H. Vargas e L. C. M. Miranda, Phys. Reports, 161, 43 (1988).
51. P. Carpentier et all, J. Appl. Phys., 53 (1), 608 (1982).

52. M. Duarte e M.M.F. Vieira, submetido a *Measurement Science and technology*.
53. L. R. Touloukian et all, *Thermal Diffusivity*, IFI/Plenum, N.Y. (1973).
54. S. A. Payne et all, *Applied Optics*, **33**(24), 5526-36, (1994).
55. P. Charruters, *Rev. Mod. Phys.*, **33** (1), 92 (1961).
56. L. Sawada, M. Duarte, S. L. Baldochi, S. P. Morato e M.M.F. Vieira, *Difusividade Térmica de Cristais de BaLiF<sub>3</sub> Em Baixas Temperaturas*, Anais do V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, São Carlos, 1994.
57. M. Duarte et all, *Difusividade Térmica de Cristais de BaLiF<sub>3</sub>* , XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu 1993.
58. M. Duarte et all, *Difusividade Térmica de Cristais de BaLiF<sub>3</sub>* , XVII Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, São Paulo, 1993.
59. W. Künzel, W. Knierim e U. Dürr, *Opt. Comm.* , **36** (5), 383 (1981).
60. R. Pappalardo, D.L. Wood e R.C. Linares Jr., *J. Chem. Phys.*, **35**(6), 2041 (1961).
61. D. S. McClure, in *Solid State Physics*, vol.9, Academic Press, NY, (1959).
62. L. J. Andrews et all, *Phys. Rev. B*, vol 34 (4), 2735, (1986).
63. R. Pappalardo, D.L. Wood e R.C. Linares Jr., *J. Chem. Phys.*, **35**(6), 1460 (1961).
64. Y. Suzuki et all, *Phys. Rev. B*, **35**(9), 4472 (1987).
65. T. Abritta e F. H. Blak, *J. Lumin.*, **48&49**, 558 (1991).
66. N. V. Kuleshov, *J. Lumin.*, **55**, 265 (1993).
67. M.D. Sturge, *Phys. Rev. B*, **8**(1), 6 (1973).

68. B. Canny e D. Curie in *Advances in Nonradiative Processes in Solids*, Ed. B. Di Bartolo, Series B: Phys. vol. 249, Plenum Press, NY e Londres, 1989.
69. M. Stalder, M. Bass e B. H. T. Chai, *J. Am. Soc. B*, 9(12), 2271 (1992).
70. J. R. Caird, Springer Series in Optical Sciences, vol. 52, Springer Verlag, Berlin (1986).
71. N. L. Rowell e D. J. Lockwood, *J. Electrochem. Soc.*, 136(11), 3536 (1989).
72. D. J. Robbins e A. J. Thompson, *Mol. Phys.* 25, 1103 (1973).
73. T. Y. Fan e R. L. Byer, *IEEE J. Quantum Elect.*, vol. 24(6), 895 (1988).
74. A. Yariv, *Quantum Electronics*, Ed. John Wiley & Sons (1989).
75. E. P. Maldonado e N. D. Vieira Jr., Submetido a *JOSA B* (1994).

## Apêndice único

### *Constantes físicas e corolário*

**N**este trabalho optamos por utilizar como unidades físicas, as que são utilizadas comumente no meio científico na área de espectroscopia e lasers, embora nem todas sejam as unidades adotadas no Sistema Internacional de unidades (SI). A seguir são dadas algumas transformações de unidades utilizadas neste trabalho.

A relação entre a energia do fóton ( $E$ ), em eletron volt (eV), em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) e em Joules (J) e o comprimento de onda ( $\lambda$ ) em nanômetros (nm) é dada por:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

$$E(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda(\text{nm})}$$

$$E(\text{J}) = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot E(\text{eV})$$

onde:

$h$  = constante de planck =  $6,626 \times 10^{-34}$  J/s

$\nu$  = frequência do fóton (Hz)

$c$  = velocidade da luz =  $3 \times 10^8$  m/s

A relação entre a frequência ( $\nu$ ), o comprimento de onda ( $\lambda$ ) e a energia do fóton é dada por:

$$\nu(\text{Hz}) = \frac{3 \cdot 10^{17}}{\lambda(\text{nm})} = 3 \cdot 10^{19} \cdot E(\text{cm}^{-1})$$

A absorção ótica de um material para baixas intensidades é dada pela lei de Beer:

$$I = I_0 \exp^{-\alpha \cdot l}$$

onde

$I$  é o feixe transmitido e  $I_0$  o feixe incidente;

$\alpha = \sigma_a \cdot N$  ,  $\sigma_a$  é a secção de choque de absorção do material ( $\text{cm}^2$ ) e  $N$  é a densidade de centros absorvedores no material ( $\text{cm}^{-3}$ );  
 $l$  é a espessura do material (cm).

A densidade ótica (DO) é definida como :

$$DO = \log \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

onde  $I/I_0$  é a transmitância (T); a absorção ótica ( $\alpha$ ) e a densidade ótica (DO) são relacionadas por:

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot DO}{l}$$