

# PROPRIEDADES ÓTICAS DE ÍONS DE $\text{Co}^{2+}$ NA MATRIZ $\text{BaLiF}_3$

M. Duarte<sup>i</sup>, E. Martins<sup>ii</sup>, S.L. Baldochi, N.D. Vieira Jr.  
e M.M.F. Vieira. IPEN/CNEN - SP

*Cristais de  $\text{BaLiF}_3$  despertaram um novo interesse uma vez que quando dopados com metais de transição, apresentam um grande potencial como meio laser ativo, na categoria dos lasers vibrônicos e sintonizáveis. Particularmente, os íons de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  nesta matriz apresentam banda larga de luminescência na região do infravermelho próximo. Foram estudadas as propriedades óticas de íons de  $\text{Co}^{2+}$  em  $\text{BaLiF}_3$ , tendo sido observadas duas bandas principais de absorção centradas em  $0,5 \mu\text{m}$  ( ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ ) e em  $1,2 \mu\text{m}$  ( ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ ) e uma única banda de emissão centrada em  $1,6 \mu\text{m}$  ( ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ ).*

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os metais de transição em cristais iônicos apresentam propriedades óticas, como emissão e absorção, fortemente alargadas, apresentando bandas da ordem de centenas de nanômetros de largura. Este efeito decorre da forte interação do íon dopante com a matriz hospedeira, sendo que na transição ótica ocorrem dois eventos simultâneos: uma mudança no estado eletrônico do íon e uma mudança no estado de excitação de um modo vibracional do cristal, isto é, transições vibrônicas [1]. Uma região de interesse no espectro eletromagnético para fontes laser é a do infravermelho próximo, particularmente, a região de  $1,5 \mu\text{m}$ , onde há poucos lasers disponíveis para aplicações tecnológicas. Lasers operando nesta região são de grande interesse, pois se trata da região de maior transmissão em fibras óticas utilizadas em telecomunicações. A obtenção de meios laser ativos para esse fim tem concentrado o esforço de grupos no mundo inteiro, sendo que recentemente foi anunciada a obtenção de um novo meio laser nesta região:  $\text{Cr}^{4+}$ :YAG [2].

Este trabalho tem por objetivo a caracterização ótica do íon  $\text{Co}^{2+}$  na matriz iônica  $\text{BaLiF}_3$ . Cristais de  $\text{BaLiF}_3$  com outros dopantes já foram estudados [3], mas o recente interesse nesta matriz se deve ao fato de que, quando dopada com metais de transição como o  $\text{Ni}^{2+}$  [4] e o  $\text{Co}^{2+}$ , como mostrado neste trabalho, apresenta banda de emissão na região de  $1,5 \mu\text{m}$  com largura da ordem de 300 nanômetros.

## $\text{BaLiF}_3$ : $\text{Co}^{2+}$

Os cristais de  $\text{BaLiF}_3$  dopados com  $\text{Co}^{2+}$  foram crescidos pelo método de Czochralski. As concentrações de  $\text{Co}^{2+}$  em cristais de  $\text{BaLiF}_3$  foram determinadas pela técnica de difração de nêutrons, e neste trabalho foram estudados cristais contendo duas concentrações: 0,06 mol% e 0,44 mol% de Co em  $\text{BaLiF}_3$ , com boa qualidade ótica. A obtenção de cristais com maiores concentrações é um problema ainda não resolvido devido à dificuldade no crescimento deste cristal. O cristal de  $\text{BaLiF}_3$  é uma

perovskita "inversa", isto é, em vez da estrutura da perovskita convencional  $\text{AMF}_3$  (onde A e M são os cátions mono e divalentes, respectivamente), o  $\text{Ba}^{2+}$  e o  $\text{Li}^+$  estão em posições trocadas. O cristal de  $\text{BaLiF}_3$  se cristaliza em uma estrutura cúbica simples (grupo espacial  $\text{O}_h^1 - \text{Pm}3\text{m}$ ) onde o íon  $\text{Li}^+$  está no centro de um octaedro de 6 F, e o íon  $\text{Ba}^{2+}$  num sítio de coordenação 12, resultando em uma interação diferente da estrutura clássica da perovskita [5].

## ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓTICA

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

Os espectros de absorção ótica para a amostra de 0,44 mol% de  $\text{Co}^{2+}$ : $\text{BaLiF}_3$ , na região espectral de 400 a 1500 nm podem ser observados na Figura 1 para diversas temperaturas. Os espectros de absorção são similares aos encontrados no  $\text{Co}^{2+}$  em outras matrizes octaédricas, como o  $\text{KZnF}_3$ :  $\text{Co}^{2+}$  [6], por exemplo. Observa-se apenas duas bandas de absorção, uma no visível, centrada em 500 nm ( $\Delta E/E \sim 0,16$ ), e outra no infravermelho próximo, centrada em 1200 nm ( $\Delta E/E \sim 0,21$ ), à temperatura ambiente. As bandas de absorção obtidas podem ser associadas à teoria de campo ligante clássica de Tanabe-Sugano [7] para transições envolvendo o orbital  $d^7$  num campo de simetria octaédrica. Pode-se associar que a transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado (absorção no infravermelho) corresponde à transição  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$  e que a transição para o segundo estado excitado corresponde à transição  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ . Em baixas temperaturas se observam linhas finas *no-phonon* eletrônicas em 1300 nm, que são esperadas segundo o diagrama de níveis de energia para o  $\text{Co}^{2+}$  em simetria octaédrica. Em 1230 nm observamos as mesmas linhas de

fônon zero mas com uma simetria perturbada, resultando num comprimento de onda diferente para estas linhas.

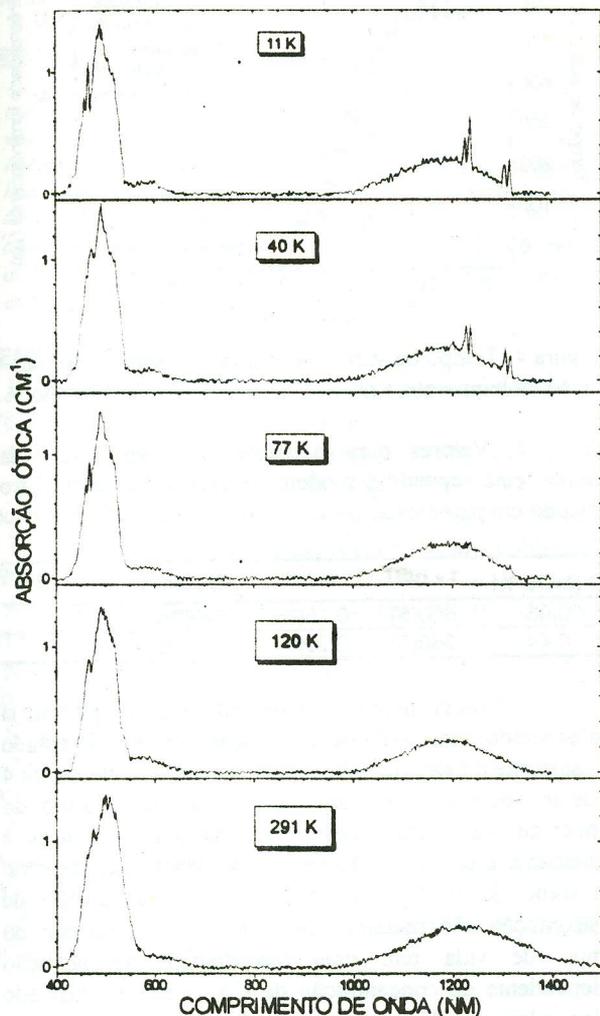


Figura 1. Espectro de absorção ótica do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol %, para diversas temperaturas.

As secções de choque de absorção para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol %, a 11 K e 291 K, para as duas bandas de absorção podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1. Secções de choque de absorção para o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  (0,44 mol % -  $0,6 \cdot 10^{20} \text{ Co/cm}^3$ ).

Banda (nm)	$\sigma_A (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	Banda (nm)	$\sigma_A (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$
(RT)	(291 K)	(10 K)	(11 K)
496	2,2	490	2,3
1208	0,5	1183	0,47

### ESPECTROSCOPIA DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO

Os espectros de excitação e emissão foram obtidos utilizando-se técnicas convencionais de espectroscopia, as quais discutiremos brevemente. As duas espectroscopias foram realizadas utilizando-se a técnica lock-in, e o aparato experimental era disposto numa geometria perpendicular para evitar contribuições do sinal espalhado de excitação ao sinal de emissão. O

espectro de excitação para a amostra de  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  (0,44 mol %) pode ser visto na Figura 2.

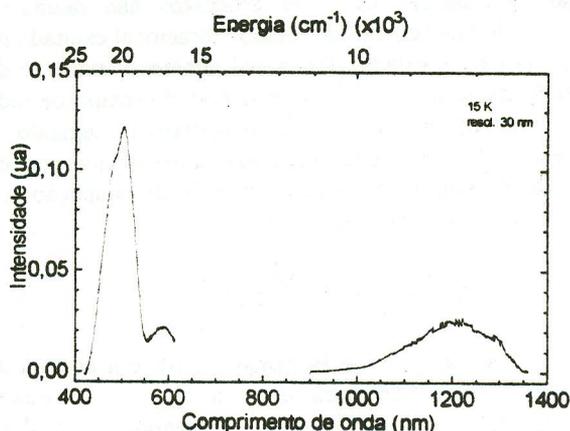


Figura 2. Espectro de excitação ótica do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  (0,44 mol %, à 15 K), resolução 30 nm.

O  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  possui uma única emissão, correspondente à transição eletrônica  ${}^4T_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4F)$ . Não foi possível observarmos a estrutura e as linhas de fônon da banda de emissão devido à resolução do aparato experimental. O espectro de emissão pode ser visto na figura 3. A emissão é centrada em 1580 nm, a 12 K ( $\Delta E/E \sim 0,26$ ), e à temperatura ambiente é centrada em 1590 nm ( $\Delta E/E \sim 0,28$ ).

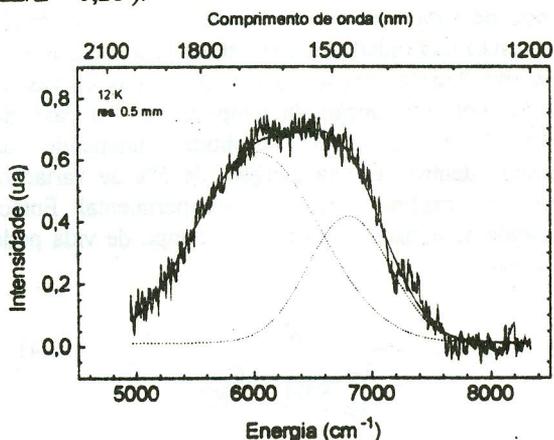


Figura 3. Espectro de emissão luminescente do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,44 mol %, a 12 K.

### TEMPO DE DECAIMENTO LUMINESCENTE

Nas medidas de tempo de decaimento luminescente utiliza-se o mesmo aparato da espectroscopia de emissão. Para a medida de resolução temporal utiliza-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 é dada por :

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

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 do metal de transição  $\text{Co}^{2+}$ , os processos não radiativos resultam do tunelamento do estado vibracional excitado do nível  ${}^4T_2$  para o estado vibracional altamente excitado do nível fundamental  ${}^4T_1$ . A dependência do tempo de vida não radiativo em função da temperatura, segundo o modelo de Mott [8], pode ser dada simplesmente por um fator de Arrhenius para a probabilidade de ocupação dos elétrons no estado excitado:

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

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  ${}^4T_1$  ( ${}^4F$ ) e a energia na qual as parábolas de energia dos níveis  ${}^4T_1$  ( ${}^4F$ ) e  ${}^4T_2$  ( ${}^4F$ ) se cruzam.

A razão  $R(T)$ , do tempo de vida normalizado,  $\tau(T)/\tau(0)$ , para a intensidade normalizada,  $I(T)/I(0)$ , é dada por [9]:

$$R(T) = \frac{\tau(T)/\tau(0)}{I(T)/I(0)} = \frac{\tau_R(T)}{\tau_R(0)} \quad (3)$$

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. 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 5% de variação, que pode ser explicada como erro experimental. Então, combinando as equações (1) e (2), o tempo de vida pode ser dado por:

$$\tau(T) = \frac{\tau_R}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}^0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right)} \quad (4)$$

Na Figura 4 pode-se ver as curvas de tempo de vida e o ajuste segundo a equação (4) para as duas concentrações de  $\text{Co}^{2+}$  em  $\text{BaLiF}_3$ .

Na Tabela 2 estão relacionados os parâmetros obtidos por meio dos ajustes para as diversas concentrações.

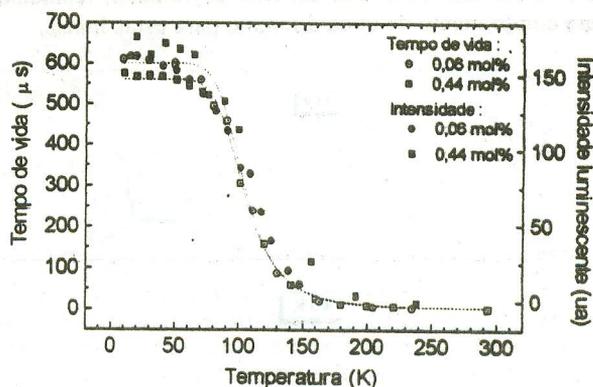


Figura 4. Tempo de vida e intensidade luminescente em função da temperatura do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , 0,06 e 0,44 mol%.

Tabela 2. Valores para o ajuste do tempo de vida luminescente segundo o modelo de Mott (ver texto). Erro indicado em parêntesis.

C (MOL %)	$\tau_R$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{NR}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau_{300K}$ ( $\mu\text{s}$ )
0,06	600(5)	0,15(8)	599(38)	-
0,44	560(5)	0,20(8)	575(28)	1(1)

O longo tempo de vida radiativo encontrado já era esperado, uma vez que a transição a partir do estado  ${}^4T_2$  somente é permitida por dipolo magnético. Na figura 4 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 2, isto é, pode-se considerar o íon de Co isolado na matriz (mesmo porque as duas concentrações de Co nos 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 grande diminuição do tempo de vida e da intensidade luminescente com a temperatura indica que a ação laser só poderá ser obtida para baixas temperaturas ( em torno de 80 K ).

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na caracterização do  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$ , mostram propriedades óticas semelhantes àquelas encontradas em outros cristais de simetria octaédrica dopados com  $\text{Co}^{2+}$ , tais como o  $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ , por exemplo. Para a ação laser o  $\text{Co}^{2+}:\text{BaLiF}_3$  pode ser bombeado tanto na banda do visível, por lâmpada ou por um laser de argônio, como na banda centrada em 1200 nm, por um laser de Nd:YAG em 1064 nm, por exemplo. A larga emissão centrada em 1600 nm, o torna um cristal de particular interesse para obtenção da ação laser. A forte dependência do tempo de vida e da intensidade

luminescente com a temperatura são um indicativo que a ação laser só poderá ser obtida para baixas temperaturas (em torno de 80 K).

#### ABSTRACT

*BaLiF<sub>3</sub> crystals present a renewed interest since they are a promising new laser medium, for vibronic lasers, when doped with transition metals ions. Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> ions in the BaLiF<sub>3</sub> matrix, particularly, present a broad luminescence band in the near infrared region. The optical properties of the Co<sup>2+</sup> ions in BaLiF<sub>3</sub> were studied and two main absorption bands, centered at 0,5 μm, <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>F</sup>) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>P</sup>), and at 1,2 μm, <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>F</sup>) → <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>F</sup>), and a single emission band, centered at 1,6 μm, <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>F</sup>) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>F</sup>) were observed.*

#### REFERÊNCIAS

1. B. Di Bartolo, in : *Optical Interactions in Solids*, p. 378, (John Wiley & Sons, NY, 1968).
2. A. Sennaroglu et al, *Optics Letters*, vol 19(6), (1994).
3. A. V. Shestakov et al, in *CLEO'91*, 1991 OSA Technical Digest Series (OSA, Washington, D. C., 1991).
4. E. Martins et al, *J. Luminescence*, a ser publicado (1994).
5. A. Boumriche et al, *J. Phys. Condens. Matter*, 1(1989) 5613.
6. N. L. Powell e D. J. Lockwood, *J. Lumin.* 40&41: 629-230, (1988).
7. S. Sugano, Y. Tanabe & H. Kamimura, in : *Multiplets of Transition Metals Ions in Crystal* (Academic Press, NY, 1970).
8. B. Canny e D. Curie in *Advances in Non Radiative Processes in Solids*, Ed. B. Di Bartolo (Plenum Press, NY, 1991).
9. M. Stalder, M. Bass e B. H. Chai, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 9(12), 2271-73 (1992).

<sup>i</sup> Bolsista CNPq/RHAE

<sup>ii</sup> Bolsista FAPESP

Apoio financeiro : FAPESP