



BR0645446



INIS-BR-4027

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INVESTIGAÇÃO DOS PROCESSOS DE EXCITAÇÃO
MULTIFOTÔNICA DA CONFIGURAÇÃO $4f^2 5d$ NOS CRISTAIS
DE LiYF_4 , LuLiF_4 E BaY_2F_8 DOPADOS COM NEODÍMIO
TRIVALENTE**

ANDRÉ FELIPE HENRIQUES LIBRANTZ

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

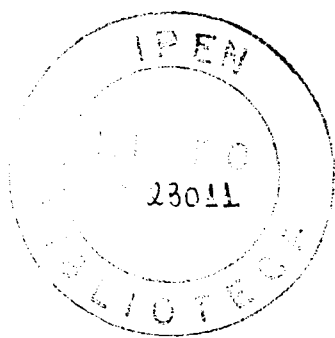
Orientador:
Dr. Laércio Gomes

São Paulo
2004

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INVESTIGAÇÃO DOS PROCESSOS DE EXCITAÇÃO
MULTIFOTÔNICA DA CONFIGURAÇÃO $4f^2 5d$ NOS CRISTAIS
DE LiYF_4 , LuLiF_4 E BaY_2F_8 DOPADOS COM NEODÍMIO
TRIVALENTE**

ANDRÉ FELIPE HENRIQUES LIBRANTZ



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

Orientador : Dr. Laércio Gomes

SÃO PAULO

2004

*Dedico esse trabalho a minha família e,
especialmente aos meus pais*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Laércio Gomes pela orientação, incentivo e amizade durante todos esses anos.

Ao Capes pela concessão da bolsa.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, superintendente do IPEN, por me receber nesta instituição e permitir a realização do projeto e ao IPEN pela infra-estrutura.

Ao Dr. Nilson Dias Vieira Júnior, pelo apoio e colaboração.

À Dra. Lilia Courrol pelo grande incentivo desde a Iniciação Científica.

À Dra. Izilda Márcia Ranieri pelo crescimento das amostras e à Dra. Ana Helena pela análise das mesmas.

Às Dras. Sonia Baldochi, Martha Vieira, Martha Simões Ribeiro, Lúcia Prado, e Denise Zezell pelas participações e interesses constantes.

Ao Luiz Vicente, Gregorio e Fábio pelo grande apoio, incentivo e amizade.

À Elsa pela amizade e atenção.

Ao pessoal da oficina.

À todos do IPEN, principalmente ao pessoal da sala de bolsistas e ao pessoal da oficina, por proporcionar um ambiente de trabalho agradável e receptivo.

Aos grandes amigos do Instituto de Física e de fora dele: Wilton, Renata, Régis, Rambo, Michel, Juliana, Henady, Frank, Arlindo, Ana Luísa, ao pessoal da escalada (90graus e Brioco) e todos os outros que, mesmo aqui não citados têm igual importância.

À querida família Pompeu.

Ao Valdir e a todo o pessoal do xerox da física.

Desejo expressar especialmente minha gratidão aos meus queridos pais, Hélio e Ayda, a minha avó Edwiges e meus irmãos, Roni, Gabriela, Alexandre, Daniel e Marcos.

INVESTIGAÇÃO DOS PROCESSOS DE EXCITAÇÃO MULTIFOTÔNICA DA CONFIGURAÇÃO $4f^25d$ NOS CRISTAIS DE $LiYF_4$, $LiLuF_4$ E BaY_2F_8 DOPADOS COM NEODÍMIO TRIVALENTE

ANDRÉ FELIPE HENRIQUES LIBRANTZ

RESUMO

A fluorescência ultravioleta (UV) dos íons de Nd^{3+} induzida pela excitação laser multifotônica foi investigada nos cristais de $LiYF_4$ (YLF), $LiLuF_4$ (LLF) and BaY_2F_8 (BaYF) usando a técnica de espectroscopia resolvida no tempo. A luminescência UV observada foi devido às transições entre o fundo da configuração $4f^25d$ e os estados $4f^3$ dos íons de Nd^{3+} . O estado de menor energia $4f^2(^3H)5d [^4K_{11/2}]$ foi atingido por três absorções sequenciais de fótons de 521nm (verde) e 478nm (azul) da excitação laser de pulso curto. As três absorções sequenciais em 478nm constitui um novo processo de excitação multifotônica nestes cristais com a seguinte seqüência de excitação: $^4I_{9/2} + hv(478 \text{ nm}) \rightarrow ^2G(1)_{9/2} + hv(478 \text{ nm}) \rightarrow ^2F(2)_{7/2} + hv(478 \text{ nm}) \rightarrow 4f^2(^3H)5d [^4K_{9/2}]$ (estado excitado em $\sim 63000\text{cm}^{-1}$). As emissões UV observadas da configuração provenientes do estado $[^4K_{11/2}]$ tem tempo de vida de $\sim 35\text{ns}$ (permitidas por paridade), apresentam bandas mais largas em contraste com as emissões da configuração $4f^3$ que também estão presentes na investigação da luminescência, mas possuem tempo de vida mais longo ($8 \mu\text{s}$) e suas estruturas são compostas por linhas estreitas. O espectro de excitação da luminescência UV rápida exibiu diferentes estruturas conforme a geometria de excitação (σ ou π) com relação ao eixo c do cristal. Foram vistas duas novas emissões em $\sim 528\text{nm}$ provenientes dos estados $[^4K_{11/2}]$ and $^2F(2)_{5/2}$, as quais modificaram a razão de ramificação do fundo da configuração $4f^25d$ ($\sim 55500\text{cm}^{-1}$ para o YLF e LLF e $\sim 53700\text{cm}^{-1}$ para o BaYF). A secção de choque equivalente do processo de excitação de três e dois fótons foi estimada em 521nm a partir da solução das equações de taxa do sistema válidas durante o pulso do laser, a qual leva-nos a inferir que é possível obter ação laser sobre bombeamento com intensidades abaixo do limiar de dano do cristal.

INVESTIGATION OF THE MULTIPHOTONIC EXCITATION PROCESSES OF THE $4f^25d$ CONFIGURATION IN LiYF_4 , LiLuF_4 AND BaY_2F_8 CRYSTALS DOPED WITH TRIVALENT NEODYMIUM

ANDRÉ FELIPE HENRIQUES LIBRANTZ

ABSTRACT

Ultraviolet (UV) fluorescence of Nd^{3+} ions induced by multistep laser excitation was investigated in Nd-doped LiYF_4 (YLF), LiLuF_4 (LLF) and BaY_2F_8 (BaYF) crystals using a technique of time-resolved spectroscopy. The observed UV luminescence was due to transitions between the bottom of $4f^25d$ configuration and the $4f^3$ states of Nd^{3+} ions. The lower excited state $4f^2(^3\text{H})5d [^4\text{K}_{11/2}]$ was reached by three stepwise absorptions of photons at 521 nm (green) and 478 nm (blue) of a short pulse laser excitation. The three sequential absorptions at 478 nm constitutes a new multiphoton excitation process of Nd^{3+} in these crystals with the following excitation sequence: $^4\text{I}_{9/2} + h\nu(480 \text{ nm}) \rightarrow ^2\text{G}(1)_{9/2} + h\nu(480 \text{ nm}) \rightarrow ^2\text{F}(2)_{7/2} + h\nu(480 \text{ nm}) \rightarrow 4f^2(^3\text{H})5d [^4\text{K}_{9/2}]$ (excited state at $\sim 63000\text{cm}^{-1}$). The observed UV emissions from $[^4\text{K}_{11/2}]$ state have a lifetime of 35 ns (parity allowed) and are broadband in contrast to UV emissions from $4f^3$ configuration, which are also present in the luminescence investigation but having longer lifetime (8 μs) and structures composed of narrow lines. The excitation spectrum of fast UV luminescence exhibited different structure depending on the excitation geometry (σ or π) with respect to the c-axis of the crystal. It was seen two new emissions from $[^4\text{K}_{11/2}]$ and $^2\text{F}(2)_{5/2}$ states near 528 nm, which modified the branching ratio of the bottom of the $4f^25d$ configuration ($\sim 55500\text{cm}^{-1}$ for the YLF and LLF crystals and $\sim 53700\text{cm}^{-1}$ for the BaYF crystal). The equivalent cross-section of three and two excitation process was estimated at 521 nm by solving the rate equations of the system under short laser excitation, which leads us to infer that is possible to have laser action under pulsed laser pumping with intensity below the crystal damage threshold.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

Introdução

I.1. Introdução.....	1
I.2. Objetivos.....	8

CAPÍTULO II

Descrições dos sistemas

II.1. Sistema laser de 3 níveis.....	10
II.2. Sistema laser de 4 níveis.....	11
II.3. Matrizes hospedeiras	12

CAPÍTULO III

Considerações teóricas

III.1. Processos de desexcitação envolvendo um ou mais íons	16
III.1.1. Processo radiativo.....	17
III.1.2. Processo não radiativo.....	18
III.1.3 Relaxação cruzada ou transferência entre íons idênticos.....	20
III.2. Tratamento macroscópico.....	21
III.3. Íons de terras raras.....	26
III.3.1. Íons de terras raras em sítios substitucionais na rede cristalina.....	32
III.3.2. Blindagem da camada $4f^n$	35
III.4. Teoria de Judd – Ofelt.....	36
III.5. Características das transições f-d.....	39
III.5.1. Transições interconfiguracionais (f-d) permitidas por spin e proibidas por spin.....	44
III.5.2. Pontos divergentes na literatura com relação ao nível emissor da configuração $4f^25d$	47
III.6. Processo de conversão ascendente (up conversion).....	49
III.6.1. ESAPR e ESA (absorção de estado excitado).....	52
III.6.2. ETU (conversão ascendente por transferência de energia).....	53
III.7. Excitação multofotônica.....	54

CAPÍTULO IV

Materiais e métodos

IV.1. Preparação das amostras.....	56
IV.2. Sistema de espectroscopia de absorção ótica.....	59
IV.3. Espectroscopia de emissão luminosa discriminada temporalmente (10ns e 1ms).....	60
IV.4. Espectroscopia de emissão luminosa discriminada temporalmente (10ns e 1ms) na região do VUV.....	63

CAPÍTULO V

Resultados e discussões

Medidas dos espectros de excitação da configuração $4f^25d$ e obtenção da secção de choque de absorção de estado excitado (ESA)

V.1. Absorção Óptica.....	65
V.2. Espectros de excitação medidos à temperatura ambiente.....	67
V.3. Espectros de excitação medidos à baixa temperatura.....	74
V.4. Posição dos níveis atingidos pela excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} nos cristais de YLF, LLF e BaYF.....	82
V.5. Emissões da configuração $4f^25d$ medidos na região do UV-VIS para os cristais de YLF, LLF e BaYF.....	85
V.5.1. Investigação das estruturas finas na banda de emissão UV.....	92
V.5.2. Investigação da luminescência visível proveniente da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} nos cristais de YLF e BaYF.....	95
V.6. Medidas das emissões do nível $^2F(2)_{5/2}$ do Nd^{3+} nos cristais de YLF e BaYF..	100
V.7. Cálculo da razão de ramificação da luminescência do fundo da configuração $4f^25d[^4K_{11/2}]$	102
V.8. Tempo de vida dos estados envolvidos no processo multifotônico da configuração $4f^25d$	104
V.8.1. Tempo de vida do estado de menor energia da configuração $4f^25d$	97
V.8.2. Tempo de vida do estado intermediário $^2F(2)_{5/2}$	106
V.9. Cálculo da secção de choque de emissão.....	110
V.10. Cálculo das secções de choque de absorção das transições envolvidas no processo multifotônico.....	113
V.10.1 Cálculo da secção de choque de absorção do estado fundamental (GSA).....	114
V.10.2 Cálculo da secção de choque de absorção do estado excitado (ESA) das transições f-f	117
V.10.3. Cálculo da secção de choque de absorção do estado excitado (ESA) das transições f-d.....	118
V.11. Conclusões sobre o processo de excitação da configuração $4f^25d$	128

CAPÍTULO VI

Resultados e discussões

Cálculo das secções de choque equivalentes σ^2 e σ^3 e da eficiência do processo

VI.1. Equações de taxa do sistema de excitação multifotônica.....	130
VI.1.1. Cálculo da secção de choque da absorção equivalente σ^3 (excitação no verde).....	132
VI.1.2. Cálculo da secção de choque de absorção equivalente σ^2 (excitação no verde).....	138
VI.1.3. Cálculo das populações envolvidas no processo multifotônico (excitação em 510 e 521nm).....	140
VI.2. Cálculo da secção de choque equivalente da excitação multifotônica de ordem 2 (excitação em 355nm).....	144
VI.2.1. Cálculo das populações envolvidas no processo multifotônico (excitação no UV).....	147
VI.3. Eficiência do processo de excitação da configuração $4f^25d$ em 510 e 521nm..	148
VI.4. Eficiência do processo excitação da configuração $4f^25d$ em 350 e 355nm	150
VI.5. Comparação entre as eficiências do processo de excitação da configuração $4f^25d$ em (350, 355nm) e (510 e 521nm).....	150
VI.6. Possível ação laser do Nd:YLF em 392nm bombeado pelo OPO-VIS em 521nm.....	153

CAPÍTULO VII

Conclusões

VII.1. Conclusões.....	160
------------------------	-----

CAPÍTULO VIII

Apêndices

VII.1. Determinação da seccão de choque de absorção (GSA).....	162
VII.2. Relação de integração.....	162
VII.3. Método de McCumber (Relação de reciprocidade).	163

CAPÍTULO IX

Referências

IX.1. Referências.....	164
------------------------	-----

Capítulo

I

Introdução

I.1 Introdução

A espectroscopia ótica tem mostrado um grande desenvolvimento, tanto no que diz respeito às técnicas de investigação quanto à região do espectro que tem sido estudada. A espectroscopia ótica dos íons em sólidos tem contribuído muito para o desenvolvimento de novos meios laser ativos, principalmente na região do infravermelho. Todo este desenvolvimento conduziu à confecção de inúmeros lasers do estado sólido com diversas características de operação e sintonia e para as mais diversas finalidades e aplicações. Dentre estes lasers podemos citar os lasers de Nd, Er, Ho e Tm (lasers de linha), lasers de Ti:Safira sintonizável (680-800nm) e osciladores paramétricos óticos (lasers OPO sintonizáveis na região do infravermelho (IR) e visível (VIS)), utilizando cristais óxidos não lineares como o BBO.

Lasers utilizando meios ativos no estado líquido (lasers de corante) e gasoso (excímeros), lasers de elétron livres e lasers de raios X, tem tido um importante papel no desenvolvimento de novas tecnologias, além de aplicações em quase todos os campos da ciência e também em soluções tecnológicas.

Entretanto, lasers de estado sólido são preferíveis na maioria destas aplicações devido a sua durabilidade, funcionalidade e relativa facilidade de operação, quando comparados aos lasers de estado líquido e gasoso. Outro fator importante a ser observado é que lasers do estado sólido apresentam uma vida útil maior, o que possibilita o seu emprego em pesquisas científicas envolvendo menos recursos financeiros.

Além do aspecto da pesquisa básica, o número de aplicações de lasers de estado sólido na região do ultravioleta (UV) tem aumentado significativamente, tanto no que diz respeito a soluções tecnológicas, quanto às aplicações em biologia visando o estudo da interação da radiação UV com biomateriais como também em medicina ¹.

Desde a invenção do laser de rubi em 1962² e do desenvolvimento do laser de vidro silicato dopado com Nd³⁺ na mesma época³, houve acentuado avanço das pesquisas visando o desenvolvimento de novos lasers do estado sólido. Estas pesquisas concentraram-se na busca de novos materiais hospedeiros transparentes e isolantes, tais como cristais ⁴ e vidros ⁵ dopados com íons óticamente ativos e também materiais semicondutores como meio laser em potencial. ⁶ Dentre os sistemas laser de

estado sólido mais usados está o laser de Nd:YAG.⁷ O cristal de Nd:YAG possui características muito favoráveis para operação laser, tais como boa qualidade ótica e alta condutividade térmica, o que o torna este laser um dos sistemas mais difundidos e utilizados. Outro laser que merece destaque especial é o laser de Nd:LiYF₄ (YLF), inventado na década de 80 e que tem mostrado ao longo dos anos vasta aplicabilidade e versatilidade. Sua emissão laser em 1053nm (polarização σ) é coincidente com a emissão dos lasers de Neodímio no vidros de fosfato e fluorofosfato dopados com Nd, possibilitando o seu uso em sistemas de amplificação laser ("laser seeder"). Houve também um avanço significativo no desenvolvimento de lasers do estado sólido sintonizáveis utilizando osciladores paramétricos óticos (OPO).

Não obstante, a grande maioria destes lasers de estado sólido ativados pelos íons de terras raras ³⁺ (Nd, Er, Tm, Yb e Ho) são baseados nas transições eletrônicas internas da configuração $4f^{n-1}$, cujas emissões mais eficientes situam-se na região do infravermelho ou do visível e tem como características intensidade de oscilador baixa (10^{-6}) e bandas de emissão compostas por linhas estreitas. Embora nenhum outro íon tenha tido sucesso semelhante ao Nd³⁺ como dopante em meios laser de estado sólido, outros íons terras raras tem sido usados com esta finalidade. Devido ao fato de que a maioria dos lasers de estado sólido emitiam no IR e no VIS, houve a necessidade de um aumento no estudo de transições envolvendo elétrons 4f e elétrons 5d que pudessem originar emissões na região do violeta, ultravioleta (UV) e vácuo ultravioleta (VUV). A espectroscopia de íons terras raras na região do vácuo ultravioleta (VUV) ($\lambda < 200$ nm) recentemente tem ganho interesse por conta do aumento do número de aplicações que requerem excitação VUV.⁸ Existe um profundo interesse no desenvolvimento de lasers de estado sólido que operem nesta região do espectro, pois os mesmos geralmente são mais compactos, funcionais e versáteis. Cristais dopados com íons de terras raras ³⁺ têm sido extensivamente estudados como importantes materiais laser ativos nas duas últimas décadas.

O estudo das transições $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ dos íons terras raras trivalentes são de fundamental importância para ampliarmos o intervalo espectral para a região do UV e VUV. Muitos íons de terras raras (TR) trivalentes, entre os quais Ce³⁺⁹, Pr³⁺^{10, 11, 12}, Nd³⁺^{11, 13}, Er³⁺^{14, 15}, Tm³⁺^{11, 14} e Ho¹⁶, possuem luminescência rápida na região do VUV e do UV, devido às transições interconfiguracionais 5d-4f. No caso do LiYF₄, por exemplo, as emissões do Ce³⁺ (centrada em 320nm e com largura espectral de

30nm) , do Pr^{3+} (com largura espectral de 40nm e centrada em 240nm) e do Nd^{3+} (centradas em 185, 230 e 260nm) mostraram-se potencialmente importantes para a construção de lasers sintonizáveis na região do VUV e UV.¹⁷ O fato de as larguras das bandas e as posições dos máximos de emissão variarem significativamente de uma matriz hospedeira para a outra para um mesmo íon dopante, justifica a investigação dessas emissões em diferentes matrizes.

Lasers operando na região do VUV são de grande importância para diferentes aplicações tais como fotoquímica seletiva, biologia, separação isotópica, fusão termonuclear induzida por laser, fotolitografia entre outras.¹⁴ As transições entre os estados $4f^n$ e os níveis mais baixos da configuração $4f^{n-1}5d$ de íons triplamente ionizados, desempenham um importante papel em muitos dispositivos para aplicações óticas como materiais cintiladores¹⁸ e luminescentes utilizados em tubos fluorescentes de gás mercúrio, e também na construção de lasers sintonizáveis na região do ultravioleta.

Todo o conhecimento adquirido sobre as propriedades óticas dos TR (3+) em cristais possibilitou a observação da ação laser no UV nos cristais de $\text{Ce}^{3+}:\text{LuLiF}_4$ (LLF) e $\text{Ce}:\text{YLF}$ emitindo em 325nm¹⁹ e no $\text{Ce}:\text{LaF}_3$ em 286nm.²⁰ Em ambos os casos a excitação foi feita com um laser excímero de KrF em 248nm. No entanto, a ação laser obtida mostrou-se instável e com baixa performance, devido principalmente a perdas induzidas no meio cristalino causadas pela formação de centros de cor transitórios ou permanentes.²¹ Waynant e Klein²² observaram a ação laser no cristal de $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ em 172nm (VUV), bombeado pelo laser excímero (KrF) em 146nm. Foi demonstrado também a ação laser do cristal de $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ de 167 à 177nm bombeado por um laser de flúor emitindo em 157nm.²³ Também observou-se a ação laser do Ce^{3+} em cristais de LiCaAlF_6 e LiSrAlF_6 em 280 e 315nm, respectivamente com eficiência laser de ~50%.^{24,25,26,27} Além dos cristais, vidros dopados com íons terras raras também são materiais promissores para construção de lasers, amplificadores óticos e memórias óticas^{28,29}. Dentre estas matrizes os vidros fluorofosfatos tem tido considerável importância tecnológica como potenciais materiais óticos por conta do seu baixo índice de refração com alto número de Abbe e alta transmitância na região do infravermelho (IR) e ultravioleta (UV). Estas propriedades óticas possibilitam a aplicação destas matrizes como meio lasers em sistemas de alta potência,

microlitografia, fibras óticas na região do infravermelho, bem como em materiais transmissores de ultravioleta.^{30,31,32}

Recentemente, o desenvolvimento de novas fontes lasers compactas de alta potência na região do infravermelho³³ tem possibilitado a investigação de novos meios laser ativos baseados em estado sólido na região do VIS-UV, valendo-se dos processos de bombeamento ou excitação por conversão ascendente em novos materiais dopados com Nd^{3+} , que apresentem fônons de baixa energia.^{31,34,35,36,37}

A investigação das propriedades da fluorescência UV tem sido efetuada em lantanídeos pesados³⁸ e lantanídeos leves³⁹. Cristais fluoretos dopados com íons Nd^{3+} (~1mol%) são meios lasers promissores na região do UV (190-270 nm).⁴⁰ Tais quais Nd:YLF e Nd:LLF e outras matrizes, o cristal de BaY_2F_8 (BaYF) dopado com Nd^{3+} foi utilizado em estudos de fluorescência UV^{41,42,43}. Todos estes estudos podem levar à construção do primeiro laser do estado sólido baseado nas emissões de banda larga do Nd^{3+} em 182, 230 e 262nm.¹⁷

A transição f-f mais estreita do íon de Nd^{3+} em 390 nm ($^2\text{F}(2)_{5/2} \rightarrow ^2\text{H}(2)_{9/2}$) também pode ser utilizada como emissão laser, apesar da pequena intensidade de oscilador da transição (10^{-6}) quando comparada às emissões f-d (f~0,2).

A excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} pode ser feita de forma direta pelo laser de flúor em 157nm, luz síncroton, fontes de raios-X^{44,45} ou utilizando o bombeamento de forma sequencial com dois fótons em 355nm^{46, 47, 48} ou pela excitação multifotônica em três etapas na região do azul e do verde.^{13,49} Embora a excitação direta seja mais eficiente, os lasers de flúor e excimeros utilizados para este fim são caros e de difícil manuseio, como os lasers excímeros. A excitação multifotônica em três etapas efetuada pelo bombeamento com laser de alta intensidade (0,3MW) é um processo alternativo de excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} conveniente, pois pode ser efetuada pelo bombeamento com o segundo harmônico do Nd:YAG Q-switch em 532nm, que é um dos lasers do estado sólido mais disseminados para o bombeamento ótico.^{50,51} Além disso, esta excitação pode ser efetuada utilizando-se a emissão laser gerada pelo OPO-VIS bombeado pelo 3ω do Nd:YAG (355 nm) com sintonia na região do azul ao vermelho.

As emissões f-d dos íons terras raras (3+) são permitidas por paridade e apresentam um alargamento de bandas, causadas pela maior interação com o campo cristalino local, uma vez que o elétron 5d envolvido na transição não encontra-se

blindado pela camada fechada $5s^25p^6$. Apresentam ainda tempo de vida luminescente de 35ns (observado para o estado de menor energia da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} no YLF). Por outro lado, as transições $4f^n \rightarrow 4f^n$ são proibidas por paridade e induzidas por dipolo elétrico forçado produzido pelos termos ímpares do campo cristalino local, sendo compostas por linhas estreitas.^{52,53} Um estudo comparativo das transições $4f^3 \rightarrow 4f^25d$ e $4f^3 \rightarrow 4f^3$ do Nd^{3+} provê informações sobre a estrutura local e as diferenças do acoplamento elétron-fônon que ocorrem nas duas configurações eletrônicas. A intensidade da perturbação é mais forte para os elétrons localizados na camada 5d do que para aqueles localizados na camada 4f.⁵⁴ Esta maior interação resulta em transições mais largas com deslocamentos de energia do pico de emissão ou "Stokes shift" associada com transições assistidas por fônons ("sidebands"). Encontramos na literatura a evidência de que existe uma diferença de energia entre a primeira banda de absorção do Nd:YLF centrada em 175,6nm^{55,56} e a banda de emissão correspondente da configuração $4f^25d$ para o estado fundamental $^4I_{9/2}$ centrada em 181,8nm. Essa diferença de energia é de $\sim 2000\text{cm}^{-1}$ no cristal de Nd:YLF e corresponde a um processo de relaxação da posição de equilíbrio dos íons da vizinhança do íon de Nd^{3+} que ocorre após a absorção, ocasionando a emissão de N-fônons na rede cristalina, conduzindo a formação do estado excitado relaxado (RES) da configuração $4f^25d$ posicionado em $\sim 55000\text{cm}^{-1}$ no YLF. Este efeito de relaxação do primeiro estado excitado da configuração $4f^25d$ é esperado, uma vez que o acoplamento elétron-fônon aumenta para o elétron no orbital 5d ($S_0 \sim 3,5$ considerando-se o fônon de maior energia no YLF com tendo 570cm^{-1}). Para estudarmos estes mecanismos, novos comprimentos de onda capazes de promover o elétron até a configuração $4f^25d$, de onde partem as emissões UV rápidas, foram investigadas neste trabalho. Duas regiões espectrais encontradas são particularmente interessantes: a região do azul que compreende o intervalo de 475 a 480nm (inérita) e no verde (500-535nm).

Este trabalho tem como objetivo principal a investigação dos processos de excitação multifotônico da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} em cristais fluoretos, de forma a contribuir no desenvolvimento de lasers de estado sólido que possam operar na região do UV a partir do bombeamento na região do visível. Em nossa opinião, um meio laser que possa ser bombeado por um outro sistema laser já amplamente difundido e de fácil operação seria significativo por propiciar um avanço tecnológico na construção de um laser UV do estado sólido.

Apesar das investigações de novas matrizes, cristais ou vidros dopados com terras raras para uso como meio laser de estado sólido terem começado há 40 anos atrás, somente nos últimos anos tem surgido sistemas laser baseados em novos esquemas de bombeamento (conversão ascendente, excitação multifotônica).

Recentemente tem-se conseguido um melhor entendimento das propriedades espectroscópicas da configuração $4f^{n-1}5d$ dos íons terras raras, principalmente do Ce^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} nas mais diferentes matrizes hospedeiras, abrindo novas possibilidades e servindo de motivação para novas investigações. A **tabela I.1** relaciona as principais emissões da configuração $4f^25d$ de alguns íons TR(3+) em diferentes matrizes hospedeiras encontrados na literatura.

Tabela I.1. Principais emissões da configuração $4f^{n-1}5d$ encontrados na literatura.

Íon(3+)	Cristal	Excitação	Fluorescência (nm)	Ano
Ce	LiYF ₄	Excimers 157-248	308-325	1997
Nd	LiYF ₄	2 ω ,3 ω do Nd:YAG + OPO	186;230;262;521;590	2004
	LuLiF ₄	2 ω ,3 ω do Nd:YAG + OPO	186;230;262;521;590	2004
	LiCaAlF ₆	Laser de Flúor (157,6nm)	174;179;187;195	2000
	LaF ₃	Laser de Flúor	172	2001
	BaY ₂ F ₈	Excimers	186,230 e 262	2003
	CNBZn (Glass)	Laser de Ti-Safira(796,4)	359;383	2001
Ho	LiYF ₄	Laser de Flúor (157,6-170nm)	171;165;167;172-189	1999
Er	BaY ₂ F ₈	Excimer laser	160,5	2001

Conforme mostrado na **Tabela I.1**, é cada vez maior o interesse na investigação das propriedades das emissões UV e VUV da configuração $4f^25d$ dos íons TR (3+) em cristais e vidros. Estes estudos visam a construção de lasers do UV para aplicações, por exemplo, em medicina, na assepsia de determinados procedimentos cirúrgicos, cirurgias de correção de defeitos da visão, bem como a utilização como instrumento no

monitoramento de poluentes do meio ambiente na região espectral do ultravioleta, pela técnica LIDAR (Light Detection and Ranging) ou LIDAR-DIAL (Differential Absorption Lidar).⁵⁷

O laser de Nd:YAG + OPO sintonizável na região do visível (420-680nm), do qual dispomos no laboratório de espectroscopia de emissão, é um laser compacto e de manuseio fácil e constitui uma ferramenta importante para esses estudos, uma vez que possibilita a excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} em cristais, gerando a radiação UV necessária para a investigação através da excitação multifotônica.

I.2. Objetivos

No presente trabalho investigou-se os processos de excitação multifotônica do íon de neodímio ($3+$) nos cristais de fluoretos de YLF, LLF e BaYF para a geração de fluorescência UV (200-390nm) e VUV (110-200nm), proveniente das configurações $4f^3$ e $4f^25d$ do Nd^{3+} , respectivamente. O processo de excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} é resultante de três absorções sequenciais de fótons com energia na região espectral do visível, mais precisamente contidos em duas bandas de excitação no azul e no verde. Esta excitação sequencial dos estados mais altos do Nd^{3+} só é possível devido à existência de bandas de absorção dos níveis intermediários que se superpõem na mesma região espectral. Esta condição especial é existente somente para o íon de Nd^{3+} entre todos os íons lantanídeos, pelo menos na região espectral do visível. Este estudo possibilitará a comparação das transições (emissão e absorção) envolvendo a configuração $4f^25d$ (mais externa) com as transições internas da camada $4f^2$ do Nd^{3+} . A interpretação mais detalhada dos espectros de emissão da configuração $4f^25d$ proporcionará um melhor entendimento dos mecanismos que envolvem elétrons $5d$ localizados fora da blindagem proporcionada pela camada fechada $5s^25p^6$.

Outro objetivo é a comparação dos espectros de luminescência medidos para as diferentes matrizes hospedeiras que proporcionam campos cristalinos diferentes em intensidade e simetria, resultando assim em mudanças nas propriedades espectroscópicas de absorção e emissão do íon opticamente ativo, bem como no espectro de excitação multifotônica. Medidas dos espectros de excitação à baixa temperatura (8-200K) foram efetuadas para a definição da posição dos níveis da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} nas diferentes matrizes e também para observarmos a dependência da estrutura espectral da luminescência UV em função da temperatura. Neste caso, podemos obter maiores detalhes da estrutura eletrônica da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} nestas matrizes e da variação dos tempos de luminescência dos níveis envolvidos utilizando-se a técnica de espectroscopia de emissão com discriminação espectral e temporal de 10ns. Estes estudos espectroscópicos propiciarão um melhor entendimento da dinâmica dos processos de relaxação intrínseca (do íon) e extrínseca (íon-rede) da configuração $4f^25d$ que ocorre logo após a excitação, além de indicar novos comprimentos de onda UV para o esquema de excitação multifotônica do Nd^{3+} .

em cristais fluoretos. Estes estudos podem indicar também o potencial de cada matriz hospedeira para futuros testes de ação laser do Nd na região do UV e VUV.

Capítulo

II

Descrição dos sistemas

II.1. Sistema laser de 3 níveis

Em um sistema laser que apresenta apenas dois níveis de energia, é impossível inverter a população do meio. Logo, a inversão da população nos lasers de estado sólido, geralmente ocorre quando existe um terceiro nível excitado intermediário, conforme indicado na **figura II.1.1**.⁵⁸

O nível de energia 1 é o estado fundamental e o nível de energia 3 é o estado excitado atingido no processo de absorção, que geralmente possui tempo de vida curto ($\approx 10^{-8}$ s). O nível 2 corresponde a um estado excitado intermediário, metaestável, cujo decaimento espontâneo apresenta um tempo de vida de cerca de 10^{-4} - 10^{-3} s. Se os átomos estiverem em equilíbrio térmico a população dos estados será tal que $n_3 < n_2 < n_1$. Através da excitação externa é possível aumentar a população do estado de energia 3, depopulando o estado de energia 1. A partir da absorção, o estado 3 relaxa espontaneamente para o nível 2, sem emissão de radiação, de forma que o excesso de energia é dissipado rapidamente na rede. O resultado desse bombeamento ótico é o aumento de n_2 e a diminuição de n_1 , de forma que $n_2 > n_1$, aparecendo assim uma inversão de população. Para manter uma população suficiente no nível 2 é necessário um bombeamento muito intenso, visto que o nível fundamental é altamente populado inicialmente. Quando um átomo transiciona do estado 2 para o estado 1, um fóton é emitido, sendo que este fóton pode estimular novas transições. A emissão estimulada vai dominar o processo de emissão, pois $n_2 > n_1$, e a geração de fótons será reforçada. Como exemplo característico de laser de três níveis de energia temos o laser de rubi.

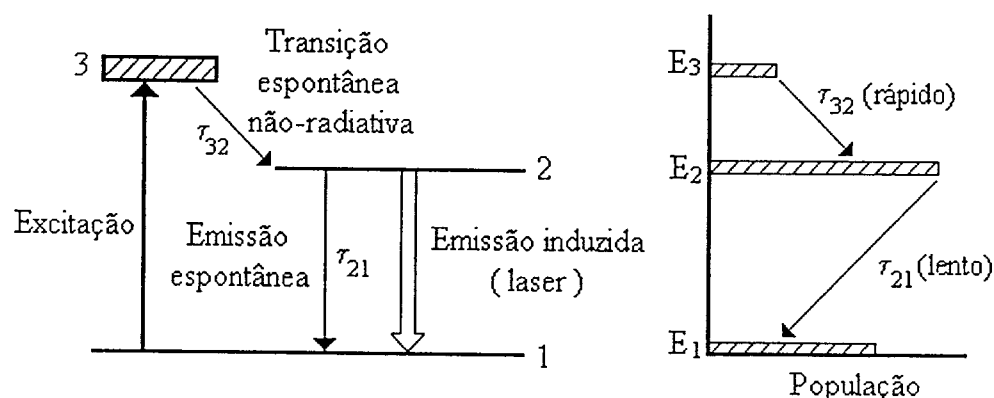


Figura II.1.1. Esquema simplificado para um laser de 3 níveis.

II.2. Sistema laser de 4 níveis

Um laser de 3 níveis possui uma ineficiência intrínseca para a inversão de população, pois é preciso primeiro excitar a metade dos átomos do estado fundamental 1 ao nível 3, sendo que essa energia gasta não é aproveitada para produzir radiação do laser. Esta desvantagem é eliminada em um sistema laser de 4 níveis, cujo esquema de níveis é mostrado na **figura II.2.1**.⁵⁹ Neste sistema, existe um nível inferior adicional 2 acima do estado fundamental 1 tal que a diferença de energia ($E_2 - E_1$) é muito maior do que a energia térmica kT , de forma que normalmente o nível 2 está desocupado. As transições do laser 3→2 podem iniciar assim que houver uma ocupação significativa do nível 3, eliminando assim a ineficiência do laser de 3 níveis. Para isso, não há a necessidade de se efetuar um bombeamento intenso, pois o nível terminal da transição laser (nível 2) possui população desprezível comparadas às populações n_2 e n_1 . As transferências não radiativas de 4→3 e 2→1 geralmente ocorrem rapidamente, fazendo com que o nível 2 permaneça essencialmente vazio, ao passo que o nível metaestável 3 é constantemente repopulado. Um bombeamento moderado é capaz de manter a inversão de população.

O primeiro laser de 4 níveis foi construído por Sorokin e Stevenson⁵⁹ que empregaram íons de urânio num cristal de fluoreto de cálcio ($\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$). Atualmente se conhecem dezenas de lasers de 4 níveis em cristais dopados com íons emitindo em várias regiões espectrais, sendo a maioria delas no infravermelho.

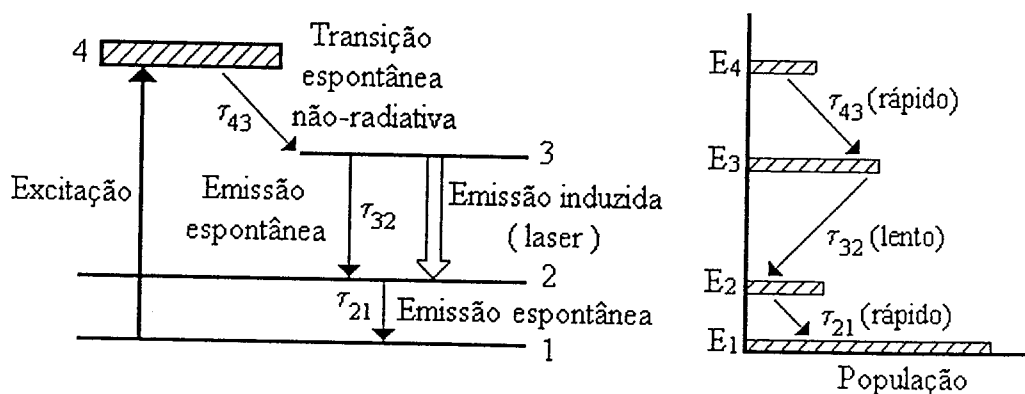


Figura II.2.1. Esquema simplificado para um laser de 4 níveis.

II 3. Matrizes hospedeiras

Os sistemas utilizados neste trabalho compreendem cristais de YLF, LLF e BaYF dopados com ~1 mol % de Nd^{3+} . O íon de Nd^{3+} ocupa o sítio do Y^{3+} ou Lu^{3+} nos cristais de YLF e LLF que possuem simetria S_4 sem inversão o que possibilita a mistura dos estados $4f^n$ com $5d$, possibilitando a observação das transições f-f induzidas por dipolo elétrico forçado. As figuras II.3.1 e II.3.2 mostram o diagrama de níveis do Nd^{3+} nesta matriz hospedeira e a estrutura de célula unitária do cristal de YLF, respectivamente.

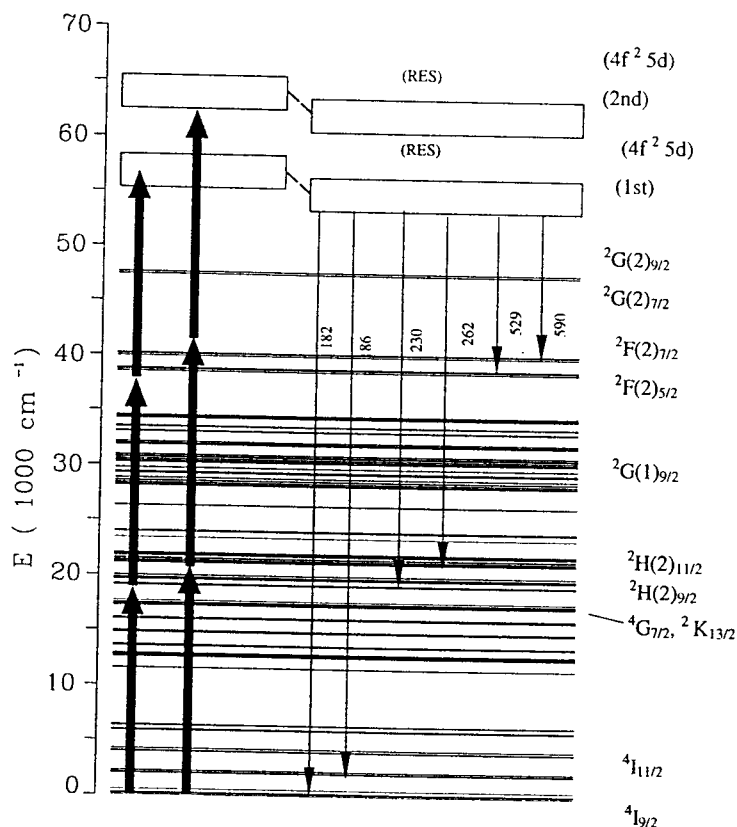


Figura II.3.1. Diagrama de níveis do Nd^{3+} no YLF^{60} e os esquemas de excitação (setas ascendentes) utilizados neste trabalho. As setas descendentes indicam as emissões.

O cristal de YLF possui uma estrutura do tipo "scheelite" que pertence ao grupo espacial tetragonal C_{4h}^6 com duas moléculas por célula primitiva (figura II.3.2).

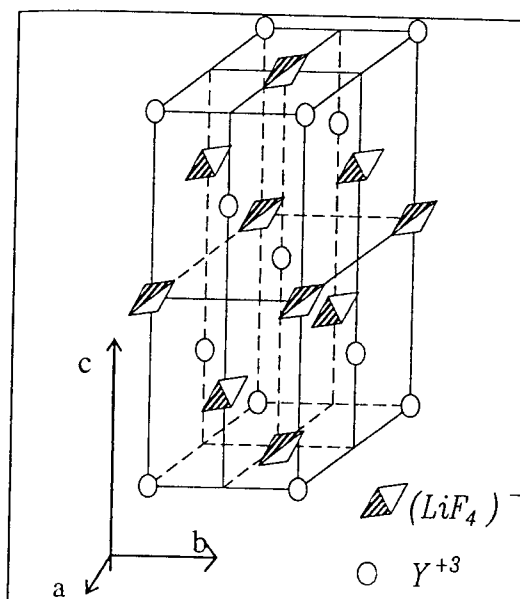


Figura II.3.2. Estrutura cristalina da célula elementar do YLF

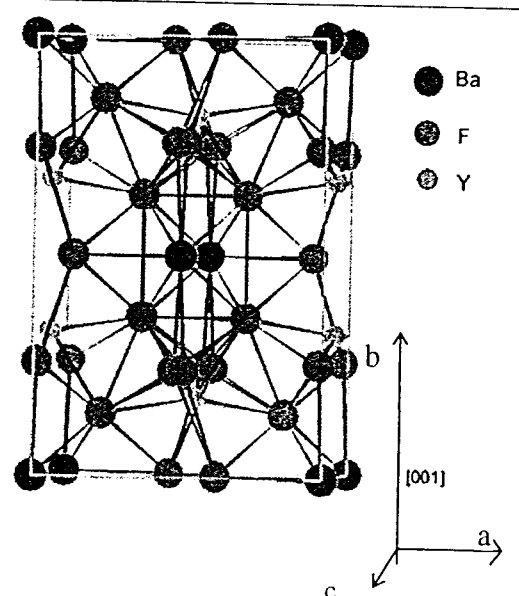


Figura II.3.3. Estrutura cristalina da célula unitária da matriz BaYF

Os cristais de YLF e LLF são biaxiais^{61,62} com eixos $c \neq a = b$ e consequentemente apresentam bandas de absorção e emissão fortemente polarizadas. Os parâmetros de rede são dados por $a=b=5,155(5)\text{\AA}$ e $c=10,747(7)\text{\AA}$ para o YLF e por $a=b=5,134(5)\text{\AA}$ e $c=10,557(7)\text{\AA}$ para o LLF. O índice de refração do cristal de YLF em função do comprimento de onda é mostrado na figura II.3.4.

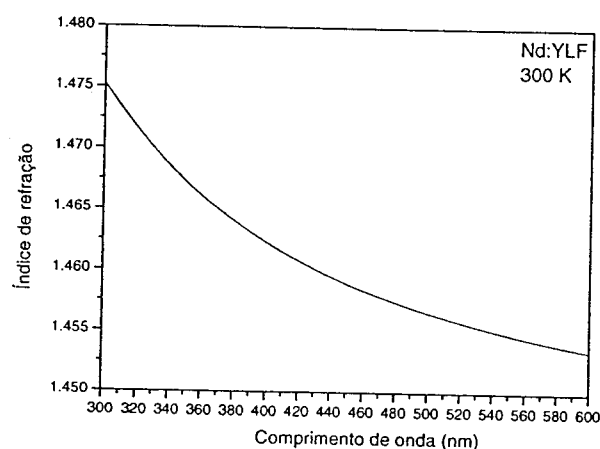


Figura II.3.4 Índice de refração do cristal de Nd:YLF em função do comprimento de onda.

Esses cristais são alfabéticos, ou seja, aceitam dopagem simultânea de diferentes íons de terras raras. Um fato importante é que o íon TR (3+) ocupa a posição do ítrio (Y^{3+}) e do lutécio (Lu^{3+}) na rede cristalina do YLF e LLF respectivamente, sem compensação de carga, o que proporciona o crescimento destes cristais com muito menos defeitos intrínsecos. Devido à contração lantanídea, os íons de Nd^{3+} possuem raio iônico próximo ao raio do Y^{3+} favorecendo o processo de dopagem.⁶³

No cristal de BaYF, o íon de Nd^{3+} ocupa o sítio do Y^{3+} cuja simetria local é $C_{2/m}$ (monoclínica). Este cristal também não apresenta simetria de inversão e não ocorre a geração de vacâncias compensadoras de carga. As figuras II.3.3 e II.3.5 mostram a célula unitária do BaYF e o diagrama de níveis, respectivamente.

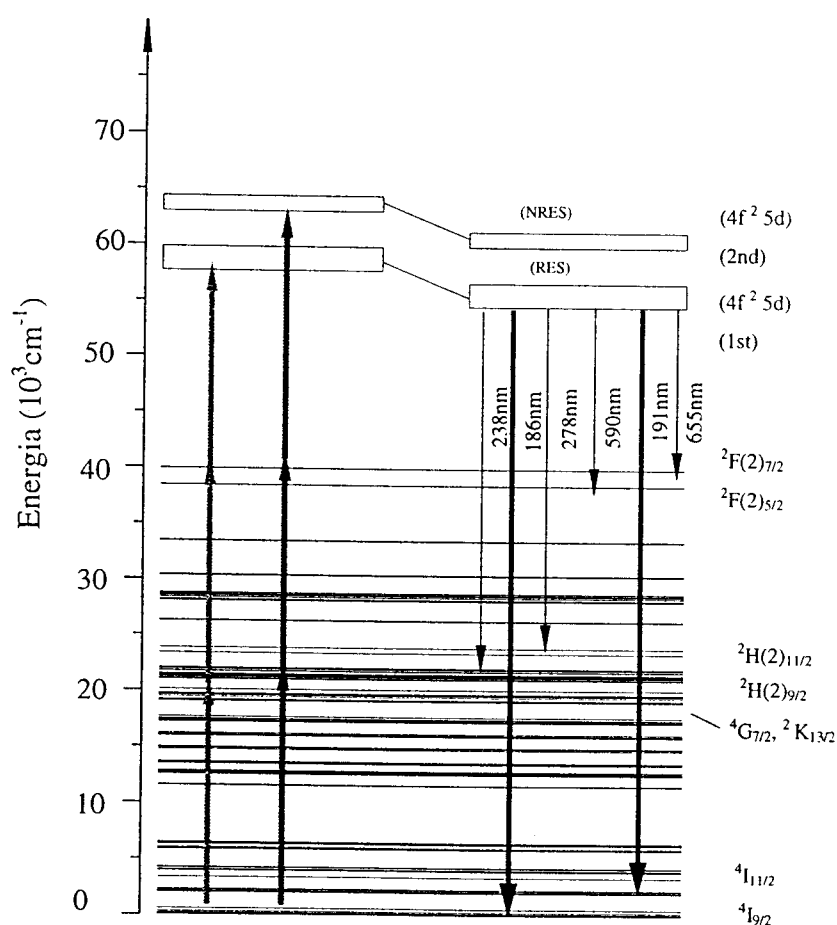


Figura II.3.5. Diagrama de níveis do Nd^{3+} no BaYF⁶⁴ e os esquemas de excitação (setas ascendentes) utilizados neste trabalho. As setas descendentes indicam as emissões da configuração $4f^25d$.

O cristal de BaYF não é dito alfabético, pois a codopagem pode causar variações na estrutura cristalina. Além disso, possui índice de refração semelhante ao do cristal de YLF. Tal qual no cristal de YLF o íon de terra rara (3+) ocupa a posição do Ítrio (Y^{3+}) na rede cristalina do BaYF sem compensação de carga. Uma das características mais marcantes deste cristal é o fato de possuir os três eixos bem diferentes ($c \neq a \neq b$), sendo $a=6,97\text{\AA}$, $b=10,51\text{\AA}$ e $c=4,26\text{\AA}$. Nossas investigações concentraram-se nos cristais de YLF e BaYF dopados com Nd^{3+} , pois dentre as três matrizes utilizadas no trabalho, as maiores diferenças foram apresentadas pelo YLF quando comparado ao BaYF. Essas diferenças tornam o trabalho mais atraente do ponto de vista da investigação espectroscópica.

Capítulo

III

Considerações teóricas

III.1. Processos independentes da concentração ou processos envolvendo um íon

Considerando inicialmente um único íon em seu estado excitado, ele pode perder a sua energia de excitação eletrônica através de dois processos. O primeiro corresponde a um decaimento radiativo, cuja probabilidade é dada por W_r e o segundo trata de um processo não radiativo induzido pela emissão de multifônons designado por W_{nr} , conforme é apresentado na **figura III.1.1**.^{65, 66}

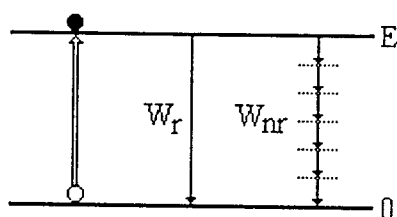


Figura III.1.1. Representação esquemática dos processos radiativo e não radiativo (multifônons).

O processo radiativo ocorre pela emissão de um único fóton com energia $h\nu = \Delta E$. No processo não radiativo ocorre a emissão de um número de fônons da rede que dissipam a energia ΔE da transição. Considerando a competição entre as probabilidades radiativa (taxa W_r) e não radiativa (taxa W_{nr}), observa-se que quanto maior a diferença de energia ΔE , maior será o número de fônons no processo e mais fraca será a taxa de decaimento por multifônons (W_{nr}), aumentando assim a probabilidade de emissão radiativa. Em outras palavras, a probabilidade do processo não radiativo diminui com o aumento da diferença de energia entre os estados eletrônicos envolvidos.

Nos tópicos a seguir esses dois tipos de processos de desexcitação envolvendo a participação de um único íon serão apresentados em maiores detalhes.

III.1.1. Processo radiativo

Uma radiação eletromagnética externa pode interagir com os elétrons dos íons presentes na rede cristalina, e essa interação pode ser descrita utilizando-se operadores de multipolo elétrico ou magnético.⁶⁷ Para a comparação entre os diferentes tipos de interação, utiliza-se uma quantidade adimensional chamada intensidade de oscilador, f , que para uma interação de dipolo elétrico é dada pela eq. III.1.

$$f(ab) = \frac{1}{g_a} \sum_{a,b} \frac{8\pi^2 m \nu}{3he^2} |\langle b | D | a \rangle|^2 \quad \text{III.1}$$

onde a representa o estado inicial e b o estado final de uma transição radiativa podendo ser emissão ou absorção, cuja energia é $h\nu = |E_b - E_a|$. A constante g_a é a degenerescência do estado inicial, D é o operador de dipolo elétrico, m e e são a massa e a carga do elétron, h é a constante de Planck e ν é a frequência da transição.

Para uma transição de dipolo elétrico permitida temos $f \approx 1$ enquanto que uma transição de dipolo magnético apresenta $f \approx 10^{-6}$. As transições permitidas por dipolo elétrico forçado ocorrem para os íons de terras raras em cristais com $f \approx 10^{-6}$, pois ocorrem entre diferentes configurações da camada $4f^n$. A taxa de probabilidade de emissão espontânea (em s^{-1}) obtida por Einstein (A_r) para uma transição radiativa entre os níveis a e b , devido a uma interação de dipolo elétrico, é descrita pela eq. III.2.

$$A_r(\nu) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{8\pi^2 \nu^2 e^2}{mc^3} \left[\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 n \right] f(ab) \quad \text{III.2}$$

onde n é o índice de refração. Nessa expressão foram empregadas as unidades do sistema SI, sendo idênticas para o sistema cgs se for omitido o termo $1/4\pi\epsilon_0$. Se A_r corresponder somente a um único processo de emissão radiativa do nível b para o nível a , então teremos:

$$A_r = \frac{1}{\tau_r} \quad \text{III.3}$$

onde τ_r é o tempo de decaimento radiativo do nível b .

Para uma transição de dipolo elétrico permitida, o tempo de decaimento é da ordem de 10^{-8} s enquanto que para os íons de terras raras este tempo varia entre 10^{-5} e 10^{-3} s.

III.1.2. Processo não radiativo

O processo não radiativo é aquele cuja transição eletrônica envolve a assistência de fônons da rede, sendo que o sistema cria fônons quando uma determinada transição necessita dissipar uma quantidade de energia que está em excesso ou absorve fônons quando a rede fornece uma quantidade de energia necessária para que ocorra uma transição.⁶⁸

Experimentalmente verifica-se que a probabilidade da transição não radiativa (W_{nr}) tem uma dependência exponencial com relação a diferença de energia ΔE entre dois níveis dada por:

$$W_{nr}(\Delta E) = W_{nr}(0)e^{-\alpha\Delta E} \quad \text{III.4}$$

onde α e $W_{nr}(0)$ são parâmetros dependentes somente da natureza da matriz hospedeira e ΔE é maior do que a energia de um único fônon para qualquer matriz hospedeira. Geralmente, W_{nr} pode ser obtido através da medida do tempo de vida do nível excitado considerado, utilizando-se a expressão:

$$W_{nr} = \frac{1}{\tau} - W_r \quad \text{III.5}$$

onde $W_r = \tau_r^{-1}$ sendo que τ_r é o tempo de vida radiativo e τ é o tempo de decaimento total observado para o nível excitado.

Investigando agora os aspectos teóricos do processo não radiativo, temos que a probabilidade (W_{nr}) para a criação de N fônons, cuja energia média é $\hbar\omega_0$, pode ser descrita por um processo onde o deslocamento Stokes (ou fator de Huang-Rhys S_0) seja diferente de zero.⁶⁷ Logo, a taxa de desexcitação não radiativa por multifônons é dada por:

$$W_{nr} = W_0 \exp\left(-S_0 \frac{1+r}{1-r}\right) \times \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\{S_0[r/(1-r)]\}^j \{S_0[1/(1-r)]\}^{N+j}}{j!(N+j)!} \quad \text{III.6}$$

onde W_0 é a frequência de emissão de fônons espontânea que é da ordem de 10^{13}s^{-1} , $r = \exp(-\hbar\omega_0/kT)$ e ω_0 é a frequência dos fônons (modo local). É interessante notar que a somatória na eq.III.6 representa todas as possibilidades de criação de $(N+j)$ fônons seguida pela absorção de j fônons.

Definindo a população média de fônons na temperatura T como sendo $\bar{n} = 1/(e^{(\hbar\omega_0/kT)} - 1)$, verifica-se que as probabilidades de criação e de absorção de fônons diferem. A criação de fônons é um processo cuja probabilidade é descrita com $(\bar{n}+1)$ enquanto a absorção de um fônon é um processo que varia apenas com $\bar{n}$. Logo, as taxas de desexcitação não radiativa por multifônons para a criação e absorção de N fônons, são dadas pelas equações abaixo, onde é feita uma aproximação para o caso $S_0 < 1$, que é válida para as transições em íons de terras raras⁶⁶:

$$W_{nr} = W_0 \exp[-(2\bar{n}+1)S_0] \frac{S_0^N}{N!} (\bar{n}+1)^N = W_0 P_N^+ \quad \text{III.7}$$

onde P_N^+ é a probabilidade de criação de N fônons, e

$$W_{nr} = W_0 \exp[-2\bar{n}S_0] \frac{S_0^N}{N!} (\bar{n})^N = W_0 P_N^- \quad \text{III.8}$$

onde P_N^- é a probabilidade de absorção de N fônons.

III.1.3. Relaxação cruzada ou transferência de energia entre íons idênticos

O termo relaxação cruzada refere-se usualmente a todos os tipos de transferência de energia que ocorrem entre íons idênticos. Como mostra a **figura III.1.3.1**, a relaxação cruzada pode ocorrer através dos processos de migração da excitação entre os íons doadores quando o nível envolvido é idêntico ou através do “quenching” quando os níveis são diferentes.⁶⁸

Em cada um destes processos, um dos íons decai para um nível de energia menor perdendo uma energia ΔE . O segundo íon simultaneamente absorve esta energia ΔE sendo excitado para um estado de energia maior. Este processo de transferência de energia é ressonante entre íons de mesma espécie. Neste caso, os parâmetros microscópicos de interação (R_C e C_{D-A}) entre íons doadores (D) e aceitadores (A), podem ser obtidos utilizando as mesmas expressões para o caso da transferência ressonante, apenas lembrando que o íon aceitador da transferência é um íon semelhante ao doador.

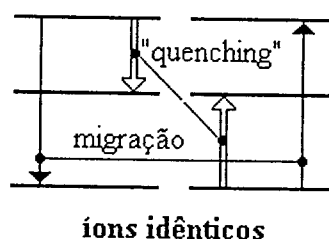


Figura III.1.3.1. Processos de relaxação cruzada: (a) migração e (b) “quenching”.

Na transferência de energia por migração da excitação entre dois íons idênticos, a energia de excitação de um íon doador é transferida totalmente para um íon vizinho de mesma espécie, não radiativamente, sendo que esse processo dá origem à migração de energia por difusão ou por saltos (“hopping model”). No “quenching” ou relaxação cruzada entre íons idênticos a energia de excitação do doador é parcialmente transferida para um íon vizinho, deixando ambos os íons em níveis excitados intermediários, sem a emissão de fótons. Em ambos os processos, a eficiência de luminescência do doador diminui com o aumento da concentração de íons doadores (ou aceitadores).

III.2. Tratamento macroscópico

Até o momento foram descritas as transferências de energia entre íons idênticos para o caso microscópico onde as interações ocorriam somente entre dois íons. Para o caso real, há o envolvimento de interações entre vários íons, sendo necessário portanto um tratamento macroscópico que leve em conta todos os possíveis pares de íons interagentes com diferentes distâncias entre eles. As interações que são responsáveis pelo comportamento observado devem ser tratados na média, sendo necessária uma análise estatística dos processos de transferência de energia a fim de obter uma ligação entre os resultados microscópicos com os resultados experimentais. As medidas de luminescência obtidas a partir das técnicas de fluorescência resolvida no tempo devem ser utilizadas na investigação dos efeitos das transferências de energia entre íons doadores (D) e aceptadores (A).⁶⁹

O comportamento da luminescência do doador foi primeiramente estudado por Förster⁷⁰ e posteriormente tratado por Inokuti e Hirayama⁷¹, que consideraram a distribuição dos íons aceptadores de forma aleatória em uma esfera de volume V ao redor de um íon doador (D). A intensidade de luminescência do doador sem a presença dos aceptadores foi estudada por Förster e é dada por:

$$\phi(t) = e^{-\frac{t}{\tau_D}} \quad \text{III.9}$$

onde τ_D é o tempo de vida do nível doador na ausência dos aceptadores. Na presença de íons aceptadores (A), $\rho(t)$ é a probabilidade do doador j na posição $\vec{R}_j$ estar excitado no tempo t , de forma que $\rho(t)$ satisfaça a equação diferencial:

$$\frac{d}{dt} \rho_j(t) = -\frac{1}{\tau_D} \rho_j(t) - \rho_j(t) \sum_{i=1}^{N_A} W_{D-A}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \quad \text{III.10}$$

onde W_{D-A} é a taxa de transferência de energia e N_A é o número total de íons aceptadores no volume V ao redor do doador. A solução da eq.III.10, se $\rho(0)=1$, é dada por:

$$\rho_j(t) = e^{-t/\tau_D} \prod_{i=1}^{N_A} \exp[-tW_{D-A}(\bar{R}_i - \bar{R}_j)] \quad \text{III.11}$$

Assumindo uma distribuição uniforme dos íons doadores e aceitadores, a intensidade de luminescência $\phi(t)$ do doador é obtida pela média de $\rho(t)$ e é dada por:

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \lim_{\substack{N_A \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty}} \left(\frac{4\pi}{V} \int_0^{R_V} \exp\left[-\left(\frac{R_C}{R}\right)^s t\right] \cdot R^2 dR \right)^{N_A} \quad \text{III.12}$$

onde os limites são feitos para que a razão N_A/V venha dar uma concentração de aceitadores c_A finita sendo que $c_A = N_A / (4\pi R_V^3 / 3)$ onde R_V é o raio da esfera. Se a função normalizada $\phi(t=0) = 1$ representar a intensidade de fluorescência do doador, então é possível obter a função decaimento do íon doador excitado em relação aos parâmetros de interação multipolar (dipolar, $s=6$), conforme descrito por Inokuti e Hirayama⁷¹ como:

$$\phi(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_D} - \left(\frac{c_A}{c_0}\right) \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{3/s}\right] \quad \text{III.13}$$

onde $\Gamma(s)$ é a função gama, τ_D é o tempo de vida intrínseco do nível excitado do doador na ausência do aceitador, c_A é a concentração de íons aceitadores, s é o parâmetro de interação multipolar e c_0 é a concentração crítica de aceitadores dada por $c_0^{-1} = 4\pi R_c^3 / 3$. O comportamento desta função $\phi(t)$ não puramente exponencial, que se inicia com uma dependência $\exp[-(t/\tau)^{3/s}]$ finaliza-se com decaimento exponencial somente quando não há a transferência de energia entre doadores ou migração de excitação.

Em muitos sistemas, as perfeitas condições de transferência de energia ressonante entre íons idênticos, fazem com que a transferência $D \rightarrow D$ não seja desprezível, sendo que em alguns casos a probabilidade desse tipo de transferência pode ser maior do que as transferências $D \rightarrow A$, desse modo, a energia de excitação é capaz de migrar entre os íons doadores antes de ser transferida para um aceitador.

Logo, a formulação descrita em III.13, deverá ser modificada para altas concentrações de doador e aceitador levando em conta a migração de excitação entre os íons doadores. Existem dois modos diferentes para o tratamento desse problema de transferência simultânea $D \rightarrow D$ e $D \rightarrow A$. O primeiro método consiste em tratar a migração como um processo contínuo de difusão de energia, sendo que a equação da difusão é dada por:

$$\frac{\partial \rho(\bar{R}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{1}{\tau_D} + D \nabla^2 - \sum_{i=1}^{N_A} W_{D-A}(\bar{R}, \bar{R}_i) \right] \rho(\bar{R}, t) \quad \text{III.14}$$

onde $\rho(\bar{R}, t)$ é a densidade de excitação e D é a constante de difusão do doador. Yokota e Tanimoto⁷² solucionaram a eq. III.14 assumindo uma interação dipolo-dipolo sendo perturbada por uma difusão de excitação doador-doador fraca. A solução obtida válida para este caso restrito é dada por:

$$\phi_{dif}(t) = \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_D} - \left(\frac{c_A}{c_0} \right) \Gamma \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{1/2} \left[\frac{1 + 10,87y + 15,5y^2}{1 + 8,743y} \right]^{3/4} \right\} \quad \text{III.15}$$

onde $y = D \tau_D R_C^{-2} (t / \tau_D)^{2/3}$. É fácil verificar que quando $D = 0$ (isto é $y = 0$) esta expressão reduz a eq. III.13 onde não há a migração de excitação. No segundo método, introduzido por Burshstein⁷³, a migração de excitação é tratada de forma discreta como saltos entre os íons doadores ou "hopping model". Se em um curto intervalo de tempo $(0, t_1)$ a excitação está no íon doador de número 1, então no tempo t_2 a excitação salta para o íon doador 2 e no tempo t_3 para o íon doador 3, assim por diante até encontrar um íon aceitador. Se τ_0 é o valor médio deste intervalo de tempo, então por esse método, a intensidade de luminescência é obtida através da solução da equação:

$$\phi_{salto}(t) = \phi(t) e^{-t/\tau_0} + \tau_0^{-1} \int_0^t \phi_{salto}(t-t') \phi(t') e^{-t'/\tau_0} dt' \quad \text{III.16}$$

onde $\phi(t)$ é dado pela eq. III.14. A solução desta equação foi obtida por Burshstein e descreve o comportamento da intensidade de luminescência do doador⁹²:

$$\phi_{salto}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - \gamma\sqrt{t} - \bar{W}t\right) \quad \text{III.17}$$

onde τ_D é o tempo de vida do nível doador na ausência do aceitador. O termo $\bar{W}t$ foi introduzido para considerar a transferência devido a migração de excitação entre os íons doadores e o termo $\gamma\sqrt{t}$ refere-se a uma transferência de energia entre os íons doadores e aceitadores sem levar em conta a migração de excitação. Os parâmetros $\bar{W}$ e γ , para uma interação dipolo-dipolo, estão relacionados com os parâmetros microscópicos de interação (R_C e C_{D-A}) definidos pelo método de Förster e Dexter, e são dados por:

$$\gamma = \frac{4\pi^{3/2}}{3} c_A R_{D-A}^3 \frac{1}{\sqrt{\tau_D}} \quad \text{III.18}$$

$$\bar{W} = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{5/2} \pi R_{D-A}^3 R_{D-D}^3 c_D c_A \frac{1}{\tau_D} \quad \text{III.19}$$

onde c_D e c_A são as concentrações de doadores e aceitadores, respectivamente, R_{D-D} e R_{D-A} são os raios críticos para as transferências doador-doador e doador-aceitador. A função $\phi_{salto}(t)$ é não exponencial para t pequeno, situação onde a migração não tem muita importância, sendo que neste caso $\phi_{salto}(t)$ aproxima-se da eq. III.15. Já para tempos longos t , $\phi_{salto}(t)$ decai exponencialmente com uma taxa determinada pela migração.

Analisando melhor os comportamentos do decaimento luminescente para os dois mecanismos de migração (difusão e salto), quando D e A interagem por um mecanismo de dipolo-dipolo e para t suficientemente grande, $\phi_{dif}(t)$ e $\phi_{salto}(t)$ decaem exponencialmente a uma taxa $\tau^{-1} + K_m$, onde K_m é a taxa de transferência de energia incluindo a migração de excitação. Para o caso da migração por difusão, a taxa K_m é dada por:

$$K_m(dif) = 4\pi D c_A R_{dif} \quad \text{III.20} \quad \text{onde} \quad R_{dif} = 0,676(C_{D-A} / D)^{1/4} \quad \text{III.21}$$

Se imaginarmos uma esfera de raio R_{dif} centrado na difusão, $K_m(dif)$ pode ser interpretado como a taxa na qual os íons aceitadores entram nesta esfera. Se a difusão

é devido a uma interação de dipolo-dipolo entre D-D, sendo $W_{D-D} = C_{D-D}/R^6$, então a constante de difusão é dada por:

$$D(dif) = \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{4/3} c_D^{1/3} C_{D-D} \quad \text{III.22}$$

Os valores medidos de D para íons de terras raras são da ordem de $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Substituindo a eq. III.22 em III.20 obtém-se:

$$K_m(dif) = 21 c_A c_D (C_{D-D}^3 C_{D-A})^{1/4} \quad \text{III.23}$$

Para a migração por saltos, a taxa K_m é igual a $\overline{W}_t$, e pode ser escrita por:

$$K_m(salto) = \left(\frac{2\pi^2}{3} \right) c_A \left(\frac{C_{D-A}}{\tau_0} \right)^{1/2} = \overline{W}_t \quad \text{III.24}$$

Se considerarmos outra distância crítica R_{salto} definida por $C_{D-A} = R_{salto}^6 / \tau_0$, então a eq. III.24 pode ser escrita como:

$$K_m(salto) = \left(\frac{\pi}{2} \right) \left(\frac{c_A}{\tau_0} \right) \left(\frac{4\pi R_{salto}^3}{3} \right) \quad \text{III.25}$$

onde $c_A (4\pi R_{salto}^3 / 3)$ é o número de íons aceitadores dentro da esfera de raio R_{salto} . A taxa K_m também representa a taxa com que os íons aceitadores entram na esfera de interação, centrada no íon doador, sendo assim, R_{salto} é análogo a R_{dif} . O tempo de salto τ_0 para uma interação D-D, levando em conta o mecanismo de dipolo-dipolo, será aproximadamente:

$$\tau_0 \cong \left(\frac{27}{8\pi^3} \right) (C_{D-D} c_D^2)^{-1} \quad \text{III.26}$$

onde τ_0 é muito menor do que τ_D . Para altas concentrações de íons terras raras τ_0 pode ser menor do que $10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$. Quando esses resultados são substituído na eq.III.25 obtêm-se:

$$K_m(\text{salto}) = 20c_Ac_D(C_{D-D}C_{D-A})^{1/2} = \gamma\sqrt{\frac{\pi}{4\tau_0}} = \bar{W}_i \quad \text{III.27}$$

Contudo, quando as concentrações de íons doadores e aceitadores aumentam, a migração de excitação pode ser tratada de três modos diferentes. O primeiro caso refere-se a uma separação D-D grande, onde a migração de excitação é desprezível e o decaimento da luminescência do doador é dado por $\phi(t)$ (eq.III.13). O segundo caso, chamado de migração limitada, trata-se de uma diminuição na separação D-D, sendo que o decaimento é limitado pela taxa de migração e é descrita pelas funções $\phi_{dij}(t)$ ou $\phi_{salto}(t)$ não puramente exponenciais, neste caso o decaimento espontâneo dos doadores excitados, a difusão entre os doadores e a transferência de energia entre doador e aceitador ocorrem aproximadamente nas mesmas ordens de grandeza. O terceiro caso refere-se a uma alta concentração de doadores, sendo que a taxa de migração pode ser mais rápida do que o decaimento espontâneo do doador ou do que a transferência de energia doador-aceitador, este caso é chamado de migração rápida.

As teorias apresentadas acima foram desenvolvidas para descrever a migração da energia de excitação na transferência de energia entre os íons em sólidos, contudo cada uma delas está limitada a uma dada região de validade. A maior contribuição dos critérios de validade para esses modelos foram desenvolvidos por Huber.⁷⁴

III.3. Os íons de terras raras

Os elementos da série dos Lantanídeos, também chamados de terras raras, correspondem a 15 elementos cujos números atômicos variam de 57 para o lantânio (La) até 71 para o lutécio (Lu). Esses elementos apresentam propriedades muito semelhantes e estão indicados numa linha separada da tabela periódica conforme a figura abaixo.⁵⁸

Série dos Lantanídeos

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
138,9	140,1	140,9	144,2	(145)	150,4	152,0	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,0	175,0

Figura III.3.1. Elementos da série dos Lantanídeos.

Os elementos lantanídeos são originalmente conhecidos como terras raras devido à sua ocorrência em misturas óxidas (arcaicamente denominada terras). Eles não são elementos raros e a sua abundância é relativamente alta, sendo a areia monazítica uma das principais fontes de lantanídeos.⁷⁵

Os lantanídeos quando neutros possuem em comum o fato de que 54 de seus elétrons preenchem as camadas completas, como ocorre no átomo de Xe com orbitais preenchidos ($6s^2$), possuindo ainda a camada 4f com $n-1$ elétrons $4f^{n-1}$ (n de 0 a 15) incompleta e 2 ou 3 elétrons preenchendo as camadas $6s^2$ ou $5d 6s^2$ mais externas. Quando incorporados substitucionalmente à rede do YLF, estes íons perdem um elétron da camada $4f^n$ e dois elétrons da camada $6s^2$ tornando-se íons ($3+$). Sob a forma iônica são comumente encontrados como íons trivalentes, podendo também ser encontrados na forma de bivalentes e monovalentes.^{76,77} As várias distribuições eletrônicas são mostradas na **tabela III.3.1**

Tabela III.3.1. Configurações eletrônicas dos elementos terras raras.⁷⁸

Z	Símbolo	Configuração normal	Configuração monovalente	Configuração bivalente	Configuração trivalente
57	La	[Xe] $5d^1 6s^2$	[Xe] $5d^2$	[Xe] $5d^1$	[Xe] $4f^0$
58	Ce	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^1$	[Xe] $4f^2$	[Xe] $4f^1$
59	Pr	[Xe] $4f^3 6s^2$	[Xe] $4f^3 6s^1$	[Xe] $4f^3$	[Xe] $4f^2$
60	Nd	[Xe] $4f^4 6s^2$	[Xe] $4f^4 6s^1$	[Xe] $4f^4$	[Xe] $4f^3$
61	Pm	[Xe] $4f^5 6s^2$	[Xe] $4f^5 6s^1$	[Xe] $4f^5$	[Xe] $4f^4$
62	Sm	[Xe] $4f^6 6s^2$	[Xe] $4f^6 6s^1$	[Xe] $4f^6$	[Xe] $4f^5$
63	Eu	[Xe] $4f^7 6s^2$	[Xe] $4f^7 6s^1$	[Xe] $4f^7$	[Xe] $4f^6$
64	Gd	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^1$	[Xe] $4f^7 5d^1$	[Xe] $4f^7$
65	Tb	[Xe] $4f^9 6s^2$	[Xe] $4f^9 6s^1$	[Xe] $4f^9$	[Xe] $4f^8$
66	Dy	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	[Xe] $4f^{10} 6s^1$	[Xe] $4f^{10}$	[Xe] $4f^9$

67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹ 6s ¹	[Xe] 4f ¹¹	[Xe] 4f ¹⁰
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹² 6s ¹	[Xe] 4f ¹²	[Xe] 4f ¹¹
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹³ 6s ¹	[Xe] 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³
71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴
Número Atômico		Símbolo		Configuração normal	
54		Xe		1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ <u>5s²5p⁶</u>	
camada fechada					

Na **tabela III.3.1** verificamos que a partir de $n=1$ (Ce^{3+}) até $n=13$ (Yb^{3+}), os íons de terras raras (3+) tem em comum a camada interna $4f^{n-1}$ semi preenchida, sendo que os elétrons das camadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ formam uma verdadeira blindagem de camada fechada. Quando são utilizados como dopantes em matrizes cristalinas, os íons de terras raras experimentam a ação do campo elétrico da vizinhança local da rede cristalina. Porém o campo cristalino da vizinhança impõe apenas pequenas perturbações nas transições internas da camada $4f^{n-1}$ devido a blindagem eletrônica da camada fechada $5s^2 5p^6$. Os níveis de energia desses íons são basicamente determinados por três efeitos que desdobram o nível inicial $4f^{n-1}$, como mostra a **figura III.3.2**.

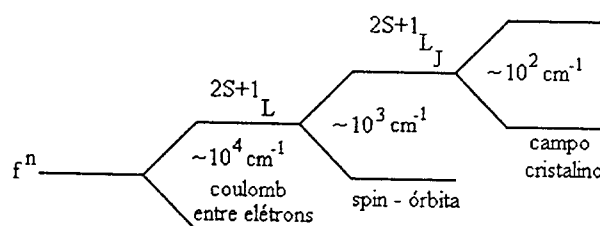


Figura III.3.2. Desdobramentos esquematizado do nível f^n .

Após a interação coulombiana ter dado origem aos termos $2S+1L$, cada um dos níveis desdobra-se em $2S+1$ novos termos, que é a multiplicidade devida às possíveis orientações do spin total S . Sob a ação de um campo cristalino (efeito Stark) cada um desses níveis pode-se desdobrar em até $2J+1$ subníveis, dependendo da simetria local e do número de elétrons envolvidos no sistema, conforme a **tabela III.3.2**.

Tabela III.3.2. Abertura dos níveis dos terras raras em campos cristalinos para uma simetria local.⁷⁹

J inteiro									
Simetria local	J=0 2J+1=1	1 3	2 5	3 7	4 9	5 11	6 13	7 15	8 17
Cúbica O _h , T _d , O, T _h , T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal D _{6h} , D _{3h} , C _{6v} , D ₆ , C _{6h} , C _{3h} , C ₆	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal D _{3d} , C _{3v} , D ₃ , C _{3i} , C ₃	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal D _{4h} , D _{2d} , C _{4v} , D ₄ , C _{4h} , S ₄ , C ₄	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Ortorrômbica D _{2h} , C _{2v} , D ₂	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclínica C _{2h} , C ₃ , C ₂	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclínica C _i , C ₁	1	3	5	7	9	11	13	15	17

J semi – inteiro									
Simetria local	J=1/2 2J+1=2	3/2 4	5/2 6	7/2 8	9/2 10	11/2 12	13/2 14	15/2 16	17/2 18
Cúbica	1	1	2	3	3	4	5	5	6

$O_h, T_d,$									
O, T_h, T									
Outros tipos de Simetrias	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Os elementos denominados terras raras são os elementos de transição interna, ou seja, os lantanídeos além do Lantânio, Ítrio e o Escândio, que devido às suas afinidades químicas e físicas podem ser considerados pertencentes ao grupo dos terras raras.

Os elementos Lantânio, Ítrio e Escândio formam um íon (3+) similar ao dos lantanídeos com estrutura eletrônica semelhante àquela de gás nobre, possuindo raios atômicos e iônicos próximos dos valores correspondentes aos dos lantanídeos. O Ítrio, por exemplo, apresenta raio atômico e iônico correspondentes aos do Gadolínio e Érbio, respectivamente. A simetria local do Nd^{3+} (com J semi-inteiro) nos cristais de YLF, LLF e BaYF produz idêntico desdobramento dos estados eletrônicos como indicado na **tabela III.3.2** (no item outros tipos de simetria). Na **figura III.3.3** temos o diagrama de níveis de energia dos íons de terras raras trivalentes obtidos para o cristal de LaF_3 (77K).

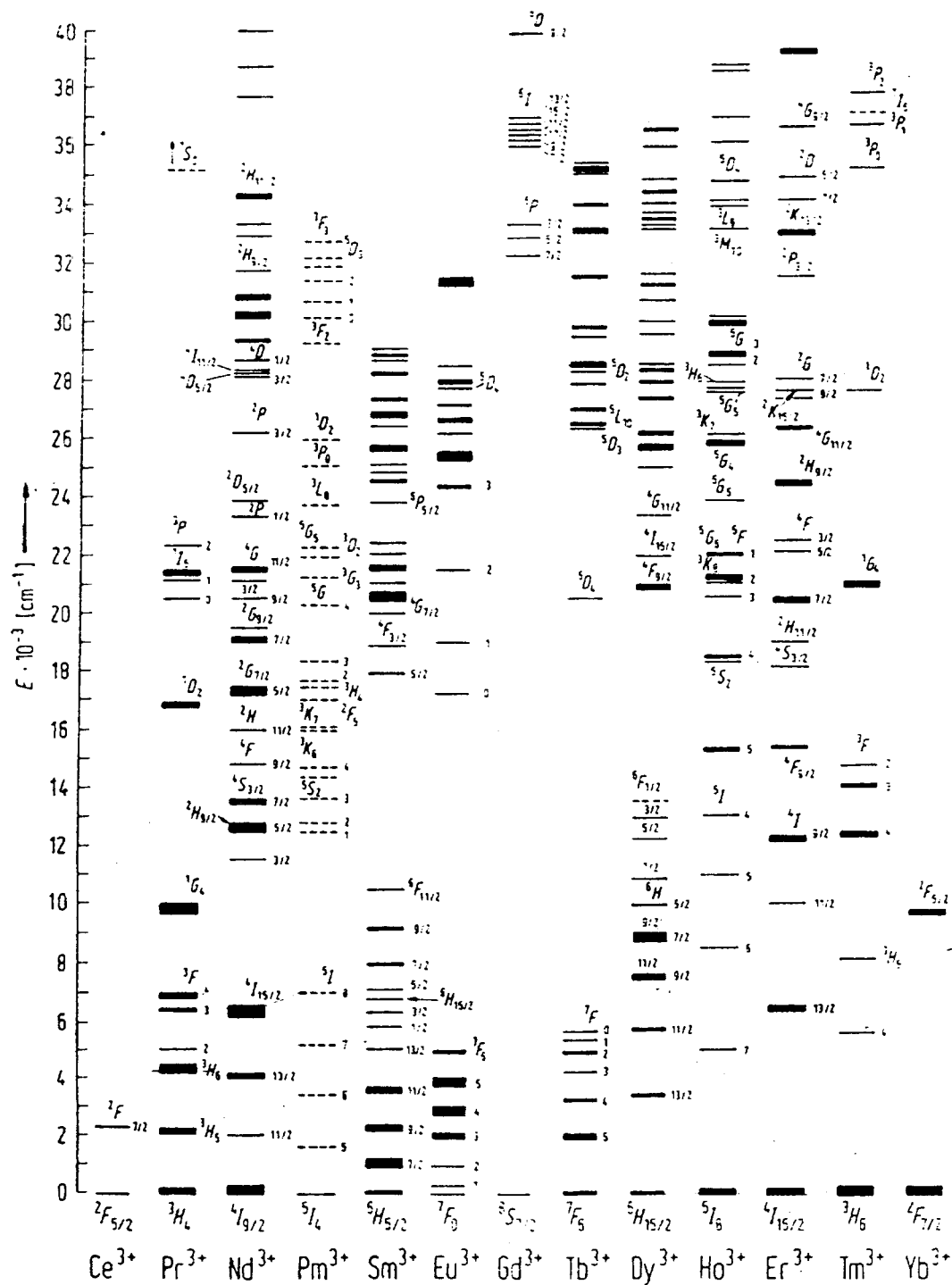


Figura III.3.3. Diagrama de níveis de energia dos íons de terras raras trivalentes obtidos para o cristal de LaF_3 a baixa temperatura (77K) para os estados da camada $4f^{n,80}$

Em 2000, outros pesquisadores⁸¹ estenderam este diagrama, a partir de medidas de absorção de estado fundamental, para níveis localizados em energias

maiores para os íons terras raras (TR(3+)) no mesmo cristal. O resultado é mostrado na figura III.3.4.

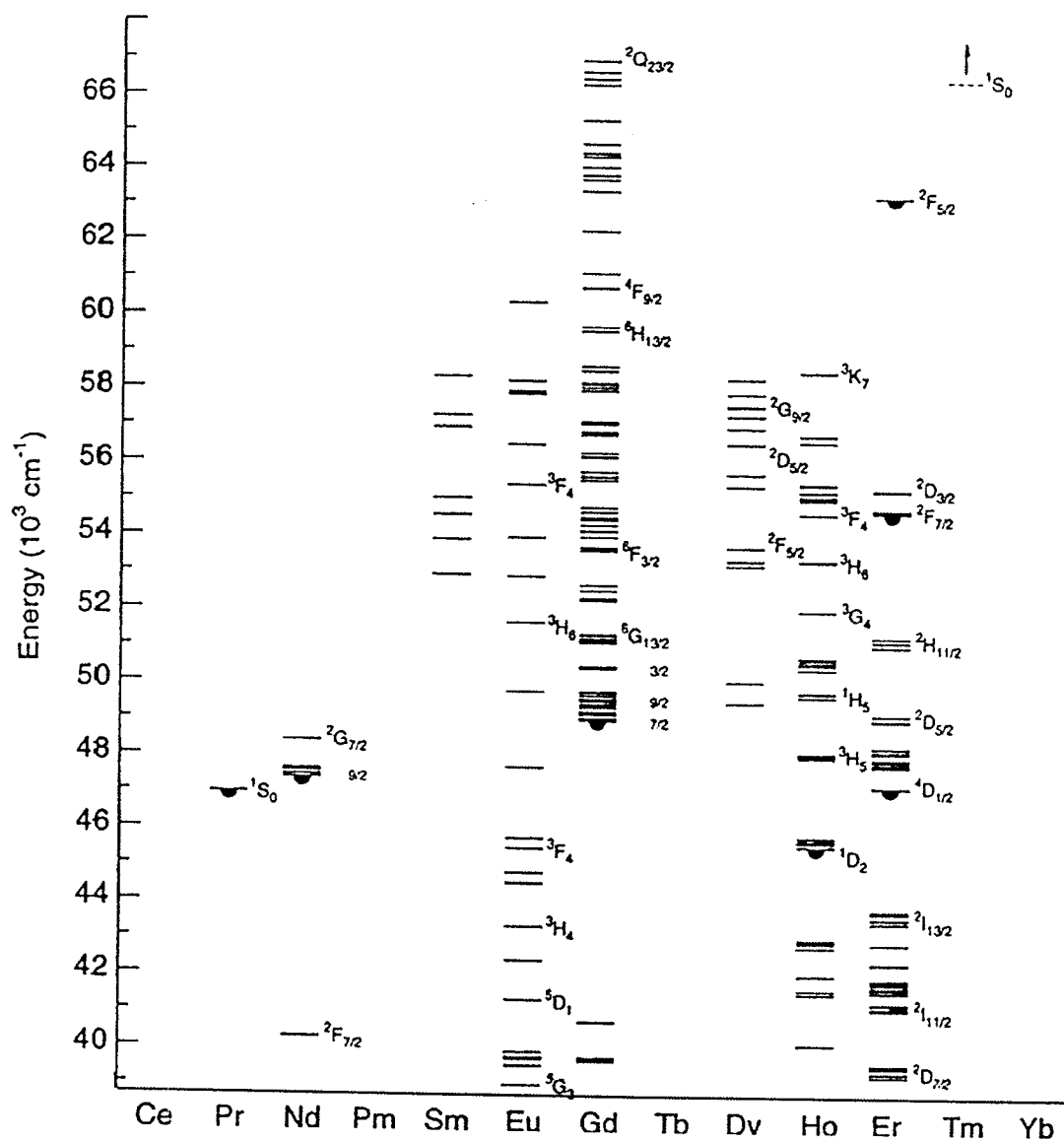


Figura III.3.4. Diagrama estendido dos níveis de energia dos íons terras raras trivalentes, para os estados da camada $4f^n$.⁸¹

III.3.1. Íons de terras raras em sítios substitucionais na rede cristalina.

Um íon TR(3+) entra na posição substitucional do Y^{3+} nos cristais de YLF, LLF e BaYF. Nesse caso, a blindagem eletrônica oferecida pelos elétrons da camada fechada $5s^25p^6$ e os elétrons opticamente ativos da configuração $4f^n$ interage com a

rede com a aproximação de campo fraco. A Hamiltoniana do sistema pode ser descrita como:⁸²

$$H = T + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{s-o} + V_{cr} \quad \text{III.28}$$

T : Energia cinética;

V_{n-e} Energia potencial de interação entre o núcleo e os elétrons;

:

V_{e-e} : Energia potencial de interação eletrostática, definindo os termos ^{2S+1}L ;

V_{s-o} Energia potencial de interação spin-órbita, decompondo os termos nos níveis
: $^{2S+1}L_J$;

V_{cr} : Energia potencial de interação entre campo cristalino e elétrons, que introduz um nível de degenerescência parcial em no máximo de $(2J+1)$ em sub-níveis (níveis Stark).

Utilizando a aproximação de campo fraco podemos solucionar a Hamiltoniana perturbando a solução do sistema do íon livre com a interação spin-órbita e, em seguida, a perturbação devido ao campo cristalino. A solução da parte da Hamiltoniana que não sofre a ação do desdobramento do campo cristalino (Efeito Stark) é representada em notação espectroscópica, considerando que na aproximação de Russel-Sanders, L e S são bons números quânticos. As transições que são observadas seriam proibidas pelas Regras de Laporte que impediriam transições entre estados da mesma paridade, ou seja entre elétrons f com mesmo momento angular. Porém o campo cristalino pode quebrar a degenerescência dos estados misturando os estados do nível $4f^3$ com estados vazios $6s$ e $5d$ se a vizinhança do íon não estiver situado num centro de inversão. Tais transições entre os níveis oriundos dessa mistura são permitidas por dipolo elétrico forçado. A Hamiltoniana do sistema descrita na eq.III.28, pode ser reagrupada em:

$$H = H_{\text{íon livre}} + V_{cr} \quad \text{III.29}$$

$H_{\text{íon livre}}$: Hamiltoniana do sistema de um íon livre;

V_{cr} : energia potencial de interação dos elétrons $4f$ com o campo cristalino.

As soluções para uma Hamiltoniana de íon livre que englobem a energia cinética, o potencial de interação entre o núcleo e os elétrons, potencial de interação eletrostática entre os elétrons e a interação spin-órbita, são bem conhecidos e podem ser expressas como uma combinação linear de harmônicos esféricos.

A notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$ é uma boa denotação das soluções deste sistema, podendo também ser expressas como combinações lineares obtido dos determinantes de Slater⁸³ envolvendo os números quânticos $(n, \ell, m_s, m_\ell)_j$ para cada elétron j . Os determinantes de Slater se tornaram úteis para o desenvolvimento de uma Teoria de Espectros Complexos desenvolvida por Racah^{84, 85, 86, 87} que ampliou a metodologia de Slater e aplicou o método para a maioria dos orbitais s , p , d e f possíveis.

Em 1929 Bethe⁸⁸ desenvolveu uma teoria formal para a produção dos desdobramentos dos níveis atômicos produzido pelo campo cristalino e Judd⁸⁹ e Ofelt⁹⁰ aplicaram essa teoria para a determinação da intensidade das transições e posicionamento dos níveis de energia dos íons de lantanídeos ($3+$). O método consiste em escrever o potencial do campo cristalino como uma combinação de harmônicos esféricos (*eq.III.31*) assumindo um campo central (*eq.III.30*), e definir os coeficientes da expansão como parâmetros de campo cristalino (B_q^k).

$$\nabla^2 V_{cr} = 0 \quad \text{III.30}$$

$$V_{cr} = \sum_{ikq} B_k^q \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq}(\theta_i, \varphi_i) \quad \text{III.31}$$

onde $B_k^q = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{-q_j e^2}{\rho_j^{k+1}} Y_{kq}^*(\alpha_j, \beta_j) \langle r^k \rangle$ é o parâmetro de campo cristalino

supondo que as cargas são pontuais (q_j e e) nas coordenadas $(\rho_j, \alpha_j, \beta_j)$. Uma consequência da presença do campo cristalino é a quebra da degenerescência $(2J+1)$ do estado $^{2S+1}L_J$ produzindo vários sub-níveis Stark cuja dimensão seja suportada pela simetria do campo cristalino. Para uma simetria local tetragonal de designação C_{4h}^6 a quebra de degenerescência obedece à fórmula de Bethe, que determina que o caráter de uma representação irredutível atômico de dimensão D_J , que pode ser reduzido em representação irredutível da simetria local da rede cristalina. No caso das transições envolvendo elétrons que se encontram fora da camada fechada $5s^2 5p^6$, como por

exemplo, o elétron do orbital 5d, apesar da Hamiltoniana ser a mesma, o acoplamento do íon com o campo cristalino da rede é forte e a interação spin-órbita é apenas uma pequena perturbação.

III.3.2. Blindagem da camada $4f^n$

Os íons de terras-raras tem em comum a camada interna $4f^n$ semipreenchida, que é comprimida e blindada do ambiente externo por uma camada fechada $5s^25p^6$, causando uma sensibilidade mínima dos níveis eletrônicos às perturbações da vizinhança⁸⁰, isto é, o campo cristalino da vizinhança impõe apenas pequenas perturbações à camada interna $4f^n$. Todo íon de terra rara (3+) tem como característica uma camada fechada $5s^25p^6$ que faz com que os elétrons que estão envolvidos por esta blindagem sofram menos influência do campo cristalino proporcionado pelos íons da rede hospedeira. Isto faz com que os elétrons da camada $4f^n$, que são óticamente ativos, estejam menos sujeitos à perturbação do campo cristalino. Esta blindagem faz com que tenhamos dois efeitos: 1) abertura dos níveis ("splitting") fazendo com que S, L e J sejam bons números quânticos; 2) acoplamento elétron-fônon fraco devido à blindagem externa. A **figura III.3.2.1** mostra a eficiência da blindagem proporcionada pela camada fechada $5s^25p^6$ em função do número de elétrons na camada $4f^n$.

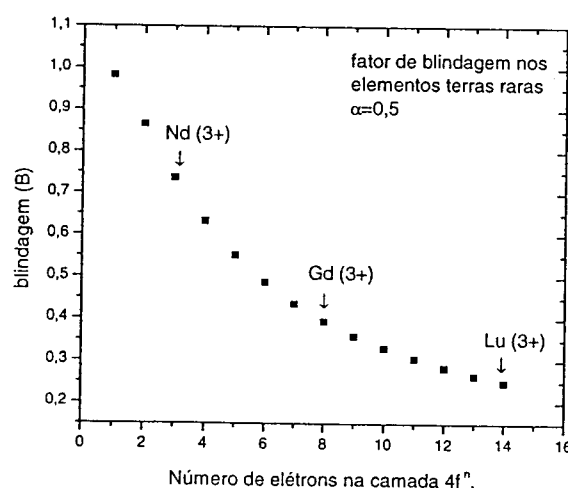


Figura III.3.2.1. Fator de blindagem relativo (B) em função do número de elétrons na camada $4f^n$.⁹¹

A blindagem da camada fechada $5s^25p^6$ confere ao espectro de luminescência dos íons lantanídeos características peculiares, tais como linhas finas e bandas estreitas

(semelhante ao íon no livre). A partir do resultado apresentado acima verificamos que a blindagem se torna mais eficiente à medida que o número de elétrons a serem blindados diminui. Na **figura III.3.2.1** podemos constatar que para íons com número de elétrons 4f com $n < 7$ (íons leves) a blindagem é mais eficiente, e a eficiência reduz à medida que o número de elétrons da camada 4fⁿ aumenta (íons pesados, $n > 7$). A explicação para este comportamento reside no fato que o número de elétrons da blindagem da camada fechada 5s²5p⁶ é sempre 8. Desta forma, quanto menos elétrons houver na última camada mais eficiente será a blindagem. Não obstante, o fraco acoplamento elétron-fônon está presente e esta interação é responsável por importantes fenômenos, tais como relaxação assistida por fônons, formação de "sidebands", caracterizado pelo alargamento das bandas de absorção e emissão, bem como processos de transferência de energia.

III.4. Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt é a mais utilizada e com certeza uma das mais bem sucedidas teorias para caracterizar quantitativamente as transições f-f em cristais e vidros dopados com terras-raras.^{92,93} Na técnica padrão de Judd-Ofelt, os três parâmetros de Judd-Ofelt são determinados a partir das medidas da intensidade de oscilador de absorção para transições do estado fundamental.⁹⁴ Uma das condições importantes é que a diferença entre a intensidade de oscilador medida e calculada seja a menor possível. Estes parâmetros podem ser utilizados para calcular a intensidade de oscilador de emissão ou absorção entre dois níveis excitados quaisquer. Isto permite uma estimativa quantitativa da secção de choque de emissão estimulada ou absorção de estado excitado. Para obtermos parâmetros confiáveis devemos usar no cálculo pelo menos cinco ou seis transições do estado fundamental. A aproximação de Judd-Ofelt está baseada nos dados de absorção ótica do íon no cristal ou vidro. Antes de mais nada, as regras de seleção para dipolo elétrico e magnético devem ser consideradas. As regras de seleção para dipolo elétrico são:⁹⁵

$$\Delta \ell = \pm 1, \Delta S = 0, \quad |\Delta L|, |\Delta J| \leq 2\ell \quad \text{III.32}$$

Para os lantanídeos, $\ell = 3$. As regras de seleção para dipolo magnético são

$$\Delta S = \Delta L = 0, \Delta J = 0, \pm 1$$

III.33

Na teoria de Judd-Ofelt a contribuição de uma transição de dipolo elétrico forçado pode ser calculada através da intensidade de oscilador de uma transição de um nível J para um nível J' utilizando a relação:⁹⁵

$$S_{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle \Psi J | U^t | \Psi J' \rangle \right|^2 \quad \text{III.34}$$

e a contribuição de dipolo magnético é dada por:

$$S_{md} = \sum_{t=2,4,6} \left(\frac{h}{4\pi mc} \right)^2 \left| \langle \Psi J | L + 2S | \Psi J' \rangle \right|^2 \quad \text{III.35}$$

onde m é a massa do elétron, h é a constante de Planck, J é o momento angular do nível inicial da transição, Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 são os três parâmetros Judd-Ofelt obtidos através do cálculo das intensidades de oscilador a partir de valores experimentais. Os elementos de matriz reduzida do tensor operador são considerados não sensíveis ao meio onde o íon se encontra. Se N absorções a partir do estado fundamental são medidas, então a *eq. III.35* pode ser escrita N vezes uma para cada transição. Colocando N equações deste modo sugere uma relação funcional linear entre a intensidade de oscilador f e as três variáveis independentes x , y e z , com Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 (parâmetros Judd-Ofelt) como os coeficientes constantes. Os parâmetros Judd-Ofelt foram calculados para a matriz de YLF dopada com diferentes terras raras.⁹⁵ O resultado está na **tabela III.4.1**.

Tabela III.4.1. Parâmetros de intensidade Judd-Ofelt Ω e δ RMS (erro quadrático médio).⁹⁵

Cristal	Ω_2	Ω_4	Ω_6	δ
	(10^{-20} cm^2)	(10^{-20} cm^2)	(10^{-20} cm^2)	(10^{-20} cm^2)
LiYF ₄ :Nd ³⁺	0,93	2,55	4,98	0,18
LiYF ₄ :Er ³⁺	1,70	1,06	1,24	0,195
LiYF ₄ :Tm ³⁺	3,54	0,29	1,40	0,3
LiYF ₄ :Ho ³⁺	0,96	2,05	1,43	0,177

A razão (Ω_4/Ω_6) é chamado de fator de qualidade espectroscópica e ajuda a identificar no caso do Nd³⁺ por exemplo, os canais através dos quais um elétron localizado no estado metaestável ⁴F_{3/2} relaxa para o estado fundamental. Ainda em relação ao Nd³⁺ em cristais e em vidros toda vez que $\Omega_4 < \Omega_6$ a transição mais intensa é a ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2}; no caso de $\Omega_4 > \Omega_6$ a transição mais intensa é a ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2}. Além disso, baseado nos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) é possível calcularmos outros parâmetros ópticos tais como secção de choque de absorção estimulada, intensidade de linha de dipolo, probabilidade de transição e razão de ramificação. Os valores de $U^{(\lambda)}$ utilizados nos cálculos não dependem da matriz hospedeira e são constantes para cada íon terra rara trivalente (3+).

Tabela III.4.2. Valores de $U^{(\lambda)}$ para algumas transições importantes importantes do íon de Nd³⁺.⁹⁶

Transição	$ U_2 ^2$	$ U_4 ^2$	$ U_6 ^2$
⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{7/2}	0,0550	0,2296	0,0563
⁴ I _{9/2} → ⁴ D _{5/2}	0	0,1570	0,0553
⁴ I _{9/2} → ² F(2) _{5/2}	0,0021	0,0033	0
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	0	0,2296	0,0563
⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	0	0	0,0275

Embora o método de Judd-Ofelt seja amplamente utilizado e descreva bem o comportamento de íons localizados na camada 4f, ele torna-se menos preciso a medida que a posição em energia do nível envolvido no cálculo aumenta.⁹⁵ No caso de níveis localizados em energias conhecidas como zonas de troca, onde os orbitais f e d estão bem

misturados, este método torna-se impreciso, e os resultados não mais são consistentes ou reprodutíveis. A validade deste método nesta região deve ser discutido com mais detalhes posteriormente. A autora Lidia Smentek⁹⁷, sugere em seu artigo publicado no quadragésimo aniversário da teoria de Judd-Ofelt, que outros mecanismos físicos sejam levados em conta no cálculo dos parâmetros de intensidade Ω_i , tais como:

- Influência do campo cristalino baseado em um modelo estatístico de segunda ordem.
- Influência do campo cristalino baseado em um modelo dinâmico de segunda ordem.
- Efeitos da correlação de elétrons em terceira ordem baseados nos dois primeiros modelos.
- Interação spin-órbita em terceira ordem.
- Deslocamento de polarização da massa em terceira ordem.
- Efeitos relativísticos.

Para a autora, esta lista de mecanismos relevantes no cálculo de Ω_i ainda precisa ser completada. De qualquer maneira, a teoria de Judd- Ofelt utilizada tradicionalmente como um esquema simples de parametrização, engloba todos os aspectos destas questões problemáticas.

III.5. Características das transições f-d

As transições f-d envolvem elétrons localizados na camada $4f^n$ (elétrons f) e elétrons localizados na configuração $4f^{n-1}5d$. O elétron excitado na configuração $4f^{n-1}5d$ encontra-se principalmente localizado no orbital 5d, fora da blindagem proporcionada pela camada fechada $5s^25p^6$, estando desta forma mais sujeito aos efeitos do campo cristalino dos íons da vizinhança. Isto confere a estas transições características peculiares e distintas tais como bandas largas (vibrônicas) com fraco efeito de polarização quando comparadas às transições f-f. As transições f-d são permitidas por paridade, desta forma a intensidade de oscilador é maior (10^{-3}) quando comparada às transições f-f, que possuem intensidade de oscilador 1000 vezes menor. As **figuras III.5.1 e III.5.2** mostram os espectros de emissão UV do Nd^{3+} no cristal de YLF, polarizados e discriminados temporalmente, produzidos pela excitação laser em 532nm com energia média de 10mJ (medidos à 300K).

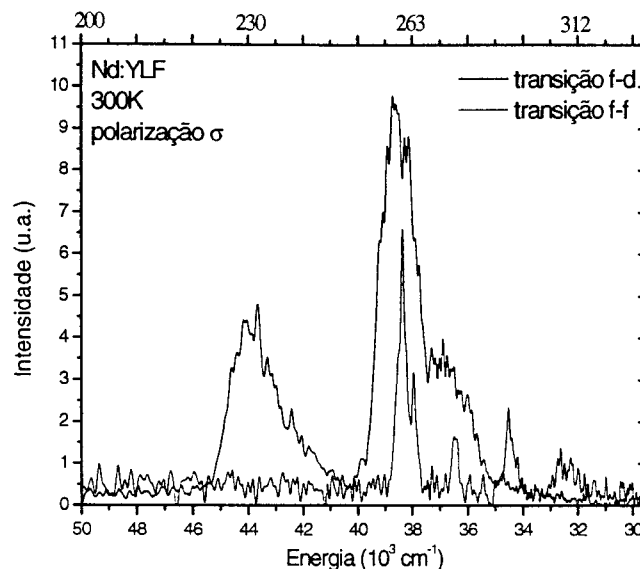


Figura III.5.1. Espectro de emissão UV do Nd:YLF na polarização σ (campo elétrico E do laser perpendicular ao eixo c do cristal), discriminado temporalmente com pontos de amostragem em 40ns (transição f-d) e 8 μ s (transição f-f).⁹⁸ A medida foi efetuada com o uso do polarizador-analisador.

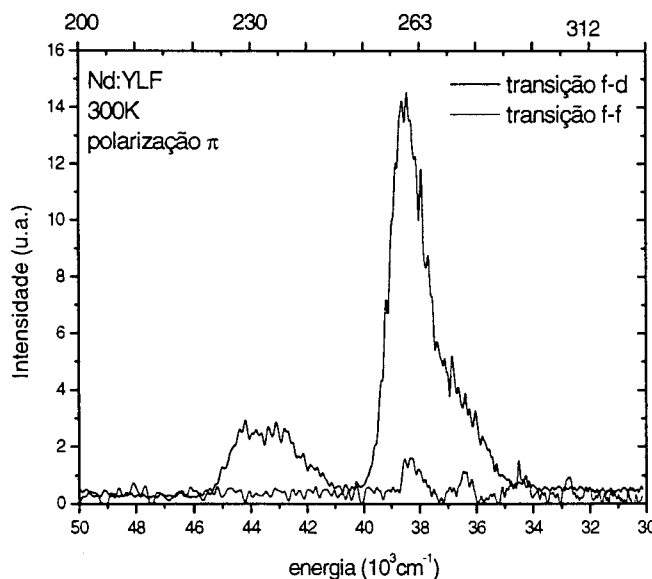


Figura III.5.2. Espectro de emissão do Nd:YLF na polarização π (campo elétrico E do laser perpendicular ao eixo c do cristal) na região do UV, discriminado temporalmente com pontos de amostragem em 40ns (transição f-d) e 8 μ s (transição f-f).⁹⁸ A medida foi efetuada com o uso do polarizador-analisador

Nas figuras III.5.1 e III.5.2, as emissões foram medidas na mesma região espectral e mostram claramente as características das transições f-d. A banda de emissão em 262nm relacionada a transição $4f^25d \rightarrow {}^2H(2)_{11/2}$ tem uma largura

de 60nm com maior intensidade de emissão (aproximadamente 10 vezes) com relação as emissões f-f na mesma região espectral do UV e fracamente polarizadas. Por outro lado, a banda de emissão f-f centrada na mesma região espectral (em 262nm) relacionada a transição $^2F(2)_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ possui uma largura espectral menor (20nm) e são fortemente polarizadas. Além disso, essas emissões são menos intensas e são compostas por linhas finas relacionadas com as transições internas da camada $4f^3$ que interage fracamente com a rede hospedeira.

A **figura III.5.3** mostra os espectros de emissão de transições f-d para os íons de Ce^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} em vários cristais para efeito de comparação em fluoretos e óxidos. Podemos observar que nos óxidos as bandas de emissão f-d são mais largas do que as bandas de emissão medidas em cristais fluoretos.

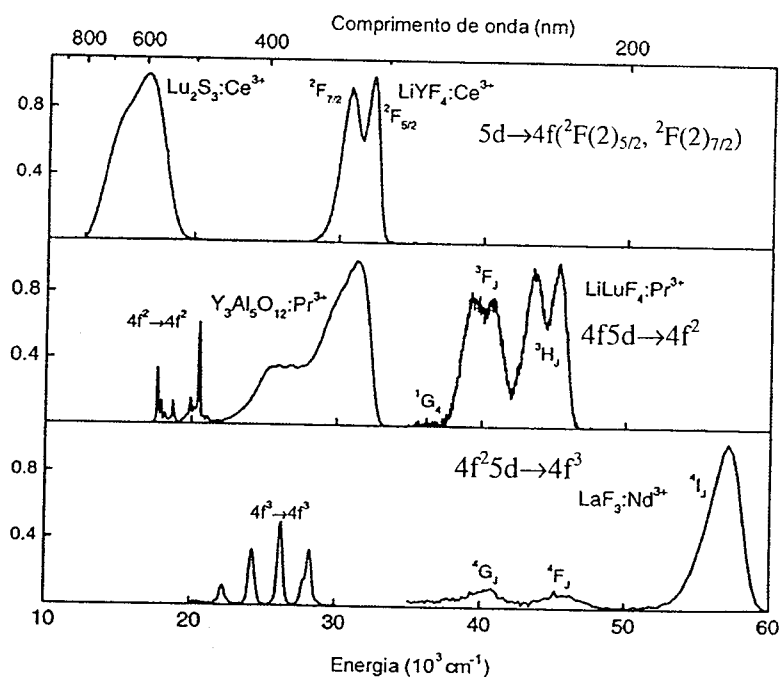


Figura III.5.3. Espectros de emissão de íons terras raras trivalentes em cristais óxidos e fluoretos.⁹⁹

O efeito de alargamento é devido ao aumento do campo cristalino dos cristais óxidos (garnets) comparado aos fluoretos, o que causa um acoplamento elétron-fônon mais forte, bem como um maior “splitting” dos níveis envolvidos na transição.

A figura III.5.4 mostra o espectro de emissão (transição $4f^25d \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{11/2}$) do Nd^{3+} no YLF na região de 182nm, medido na região abaixo de 190nm à temperatura de 77K.

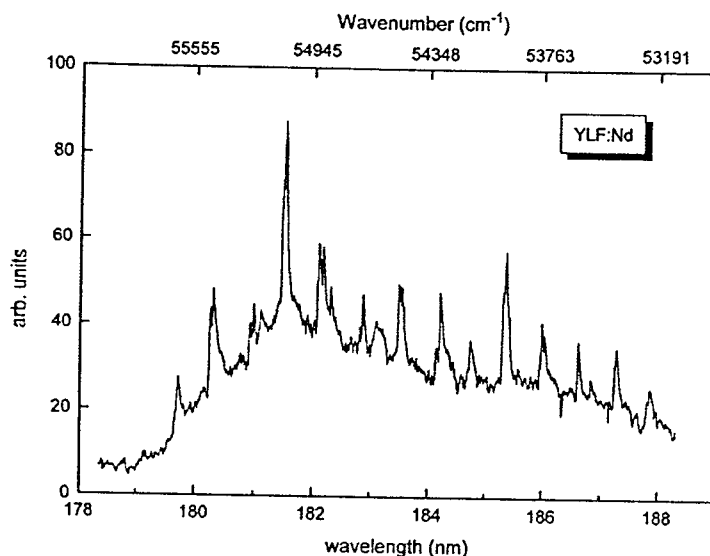


Figura III.5.4. Banda de emissão do Nd:YLF em torno de 182 nm medido a 77K, mostrando estruturas finas sobre o perfil da banda. O bombeamento foi feito de forma direta em 157nm com laser de fluor.¹⁰⁵

No trabalho citado, o autor Sarantoupoulou¹⁰⁵ mediu em detalhes o espectro de emissão em 182nm do Nd^{3+} no YLF, observando várias linhas finas sobrepostas à banda de emissão mais larga. Estas linhas finas estão relacionadas à interação do elétron 5d com os elétrons $4f^2$, produzindo estados localizados com efeito de interação spin-órbita. A relação entre a área total da banda de emissão e a soma relativa a todas as áreas sob as linhas finas, mostra que a transição ocorre principalmente devido o elétron 5d. Estas linhas finas estão relacionadas a interação coulombiana entre elétrons 5d e 4f, o que dá características de transição 4f a estas estruturas. Para íons pesados a interação coulombiana entre elétrons 5d e $4f^{n-1}$ é maior e a soma relativa de todas as áreas das estruturas finas aumenta. Este efeito torna-se mais pronunciado para íons TR(3+) mais pesados, devido a menor eficiência da blindagem proporcionada pela camada fechada $5s^25p^6$. A conclusão que podemos obter destes resultados da literatura é que espectros de emissão medidos à baixa temperatura, permite-nos obter melhor separação espectral, sendo desta forma possível revelar as estruturas finas que se superpõem à banda mais larga (vibrônica).

Outro aspecto abordado na literatura à respeito das transições f-d é a energia necessária para excitar um elétron a partir do estado fundamental de um multiplete até o mais baixo estado da configuração $4f^25d$. A **tabela III.5.1** mostra valores de energia mínima necessária para que haja a transição $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ para diversos íons TR(3+) no YLF calculados teoricamente.

Tabela III.5.1. Energia das transições f-d do cristal de YLF dopado com diferentes terras raras ($1\text{eV}=8065\text{ cm}^{-1}$).¹⁰⁰

Elemento (3+)	Numero de elétrons (f)	Composto-LiYF4
		Energia da primeira transição $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ (eV)
Ce	1	4,19
Pr	2	5,85
Nd	3	7,1
Pm	4	-
Sm	5	-
Eu	6	8,67
Gd	7	-
Tb	8	4,86
Dy	9	6,48
Ho	10	8,05
Er	11	8,05
Tm	12	7,95
Yb	13	-

Em 1971 Brewer¹⁰¹ e Sugar e colaboradores em 1973¹⁰², a partir de dados espectroscópicos obtidos para os íons de Ce^{3+} , Pr^{3+} e Lu^{3+} em meio gasoso, previram os valores da energia mínima de excitação da configuração $4f^25d$ para os íons lantanídeos triplamente ionizados (Ln^{3+}). Mais tarde em 1983, Brewer¹⁰³ apresentou estes valores de energia para os TR(3+) no CaF_2 . A **figura III.5.5** mostra estes resultados.

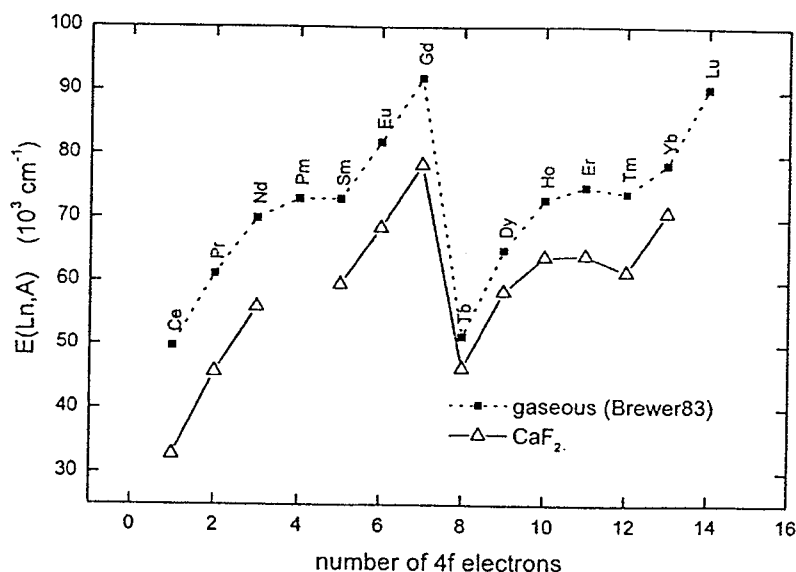


Figura III.5.5. Diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado da configuração $4f^{n-1}5d$ em íons terras raras trivalentes em meio gasoso previsto por Brewer.¹⁰¹ O símbolo delta(Δ) representa a energia da primeira transição f-d para CaF_2 dopado com diferentes terras raras.¹⁰³

De acordo com o autor¹⁰³, a grande variação no valor da energia da primeira transição (ou energia mínima de excitação f-d) na série dos lantanídeos é quase inteiramente determinada pela energia de ionização da camada 4f dos diferentes íons. Neste caso, a energia de ionização é determinada pelo autor como “energia de emparelhamento”. Na **Figura III.5.5** observamos o aumento da energia da primeira transição f-d aumentar com o aumento de n, o que implica num aumento da energia de emparelhamento dos elétrons nos orbitais $4f^n$.

III.5.1. Transições interconfiguracionais (f-d) proibidas por spin e permitidas por spin

Uma transição permitida por paridade e por spin possui $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta S = 0$. Entretanto, nem todas as transições f-d são totalmente permitidas. Vários sistemas dopados com Tb^{3+} apresentam transições permitidas por paridade, porém proibidas por spin ($\Delta S = 1$). Posteriormente, foi demonstrado que além do Tb^{3+} , todos os outros íons terras raras (3+) pesados (Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er , Tm^{3+} e Yb^{3+}) apresentam transições f-d proibidas por spin. Estes íons tem como característica possuir mais da metade da camada 4f preenchida ($n > 7$). A **figura III.5.1.1** mostra os espectros de

excitação do Er^{3+} nos cristais de CaF_2 (figura III.5.1.1(a)) e no YLF (figura III.5.1.1(b)).

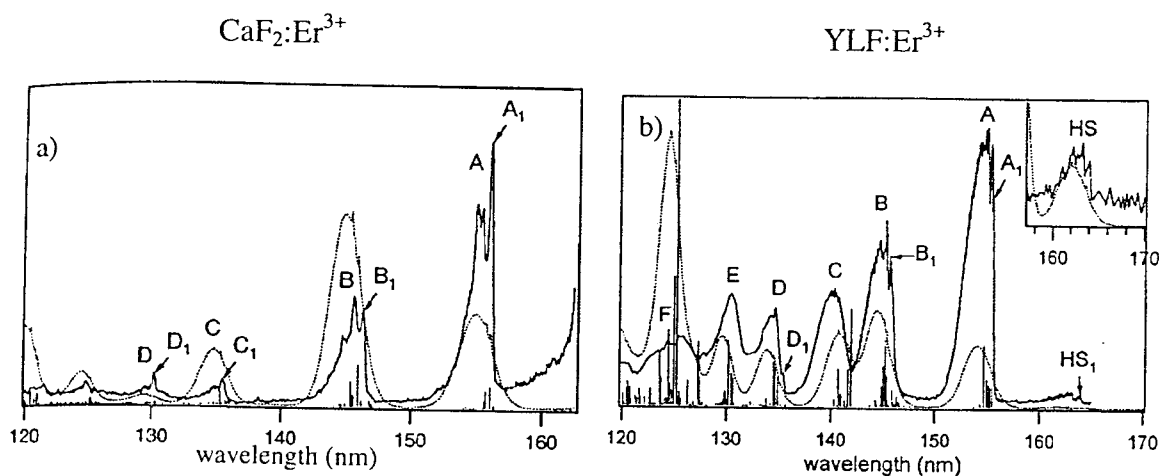


Figura III.5.1.1.(a) Espectro de excitação da camada $4f^{n-1}5d$ para o CaF_2 dopado com 0,01 mol% de Er^{3+} e (b) espectro de excitação para o LiYF_4 dopado com 1 mol% de Er^{3+} . No primeiro espectro, a emissão monitorada foi em 167nm, e para o segundo espectro a emissão monitorada foi em 550nm. As medidas foram efetuadas a 10 K.³⁸

A figura III.5.1.1(a) mostra bandas largas de excitação (ou absorção) estruturadas, com o máximo em 155nm (A), 146nm (B), 135nm (C) e 130nm (D). Além disso o espectro apresenta linhas finas (linhas de fônon-zero) marcados por A₁, B₁, C₁ e D₁ respectivamente. Segundo o autor, transições proibidas por spin não foram observadas no espectro de excitação do $\text{Er}:\text{CaF}_2$ por conta da baixa concentração de dopante (0,01 mol%). O espectro de excitação do Er YLF mostrado na figura III.5.1.1(b) apresenta bandas largas sendo que as bandas indicadas por A e B mostram estruturas finas que correspondem às transições permitidas por spin ($\Delta S=0$). Uma banda de baixa intensidade com máximo em 163nm e uma linha de fônon zero em 164nm é atribuída a uma transição f-d proibida por spin (HS₁). Conforme descrito por Dorenbos et al¹⁰, as transições proibidas por spin aparecem como bandas de baixa intensidade localizadas no lado de menor energia da primeira transição permitida por paridade.^{14,18,19} As transições proibidas por spin também são chamadas de transições de alto estado de spin (HS) enquanto que as transições permitidas por spin também são denominadas de baixo estado de spin (LS). Na tabela III.5.1.1 estão relacionadas as diferenças de energia entre os valores calculados (teóricos) e experimentais de energia

entre os estados LS (permitidas por spin) e HS (proibidas por spin) para os lantanídeos desde o Tb(4f⁸) até Tm (4f¹²).

Tabela III.5.1.1. Diferença de energia entre as linhas de fônnon-zero da transição f-d (permitida por spin) e a transição f-d de mais baixa energia proibida por spin para os íons terras raras trivalentes (3+) pesados.¹⁰⁴

	(LS)-(HS) _{exp} (cm ⁻¹)	(LS)-(HS) _{cal} (cm ⁻¹)
		1)
Tb ³⁺	7970	8490
Dy ³⁺	7380	8000
Ho ³⁺	3460	3220
Er ³⁺	3330	3245
Tm ³⁺	2070	2415

O decréscimo no “splitting” (ou a separação de energia) entre os diferentes estados de spin (HS e LS) mostra que a interação de troca entre os elétrons da camada 4fⁿ⁻¹ e o elétron 5d diminui com o aumento da carga nuclear do íon lantanídeo. Isto pode ser parcialmente explicado pela menor sobreposição espacial produzida pela contração lantanídea que envolve o núcleo da camada 4fⁿ⁻¹ e o elétron 5d deslocalizado.

As transições proibidas por spin e permitidas por paridade tem como característica tempos de vida da ordem de centenas de ns. Já as transições f-d permitidas por spin e paridade possuem tempo de vida da ordem de dezenas de ns. Para os íons terras raras leves, ou seja aqueles que possuem menos de 7 elétrons na camada 4fⁿ (Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺), as transições LS e HS não são claramente observadas. A **figura III.5.1.2** mostra o espectro de excitação (a) e o espectro de emissão do Ce:YLF (b).

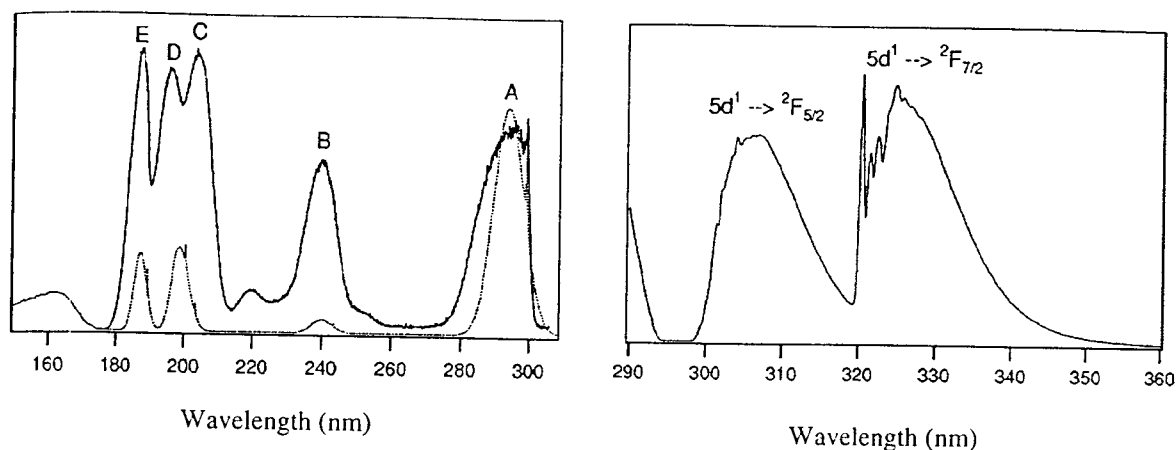


Figura III.5.1.2. Espectro de excitação do LiYF₄ dopado com 1 mol% de Ce³⁺ obtido pela monitoração da emissão em 327 nm e (b) espectro de emissão em torno de 330 nm medido pela excitação em 280 nm no cristal de YLF. As medidas foram efetuadas a 6 K.³⁹

Para os íon lantanídeos leves (Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ e Eu³⁺), as transições proibidas por spin (HS) são esperadas em energias maiores que as transições permitidas por spin (LS) e por este motivo, não podem ser claramente observadas no espectro de excitação devido a sobreposição esperada das bandas.

III.5.2. Pontos divergentes da literatura com relação ao nível emissor da configuração 4f²5d

Existe uma divergência muito grande na literatura no que se refere a razão de ramificação da luminescência da configuração 4f²5d do Nd³⁺ no YLF, devido a uma dúvida relacionada aos possíveis estados luminescentes desta configuração. Thogersen foi quem primeiramente observou bandas de emissão rápidas provenientes do fundo da configuração 4f²5d e investigou três emissões na região do UV provenientes do fundo da configuração 4f²5d (localizado em ~55000cm⁻¹), com máximos em 185, 230 e 262nm para o Nd:YLF excitado em 532nm (processo multifotônico) ou com laser de fluor em 157nm (bombeamento direto). Estas medidas correspondem a outras obtidas anteriormente e mostradas na **figura V.5.4**. Sarantoupoulou¹⁰⁵ relatou duas outras emissões do Nd:YLF na região do VUV, como sendo provenientes de níveis mais altos da configuração 4f²5d (~63000 cm⁻¹). A representação destas emissões em 165, 170, 177 e 230nm é mostrada na **figura III.5.2.1(a)**.

III.6. Processo de conversão ascendente (upconversion)

Lasers baseados em processos de conversão ascendente são eficientes fontes de radiação coerente (laser) na região do ultravioleta ao visível.¹⁰⁷ Estas emissões laser são amplamente utilizadas em diversas aplicações, em tratamento e diagnósticos médicos bem como em aplicações na indústria. O processo de conversão ascendente está relacionado à transferência de energia que têm início na absorção de fótons e que se caracteriza por emissões com energia maior que a energia de bombeamento. Na conversão ascendente de estados eletrônicos, geralmente ocorre uma absorção sequencial de dois ou mais fótons por níveis intermediários metaestáveis de energia entre o estado fundamental e o nível emissor. Este nível age como um reservatório de energia. Uma absorção sequencial de dois fótons gera a conversão ascendente como é ilustrada na **figura III.6.1.** para um sistema simples de três níveis.

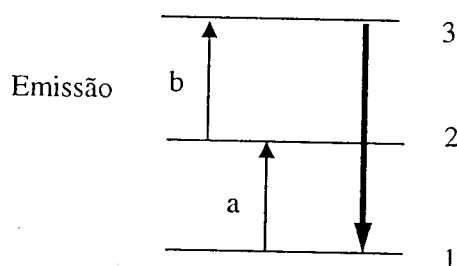


Figura III.6.1. Absorção sequencial de dois fótons de bombeamento.

Neste processo, um fóton de bombeamento “a” popula um estado metaestável 2. Um segundo fóton “b” popula o estado metaestável 3. Neste processo de duas etapas podemos ter emissões de qualquer um dos níveis envolvidos no processo. A conversão ascendente geralmente refere-se aos processos de transferência de energia que produzem população em um estado excitado maior do que a energia do fóton de bombeamento do meio. A emissão do estado excitado ocorre em um comprimento de onda menor do que ao do fóton de bombeamento (“emissão anti-Stokes”).

A conversão ascendente requer a absorção de dois ou mais fótons, sendo que os fótons devem ser absorvidos durante a aplicação do pulso de bombeamento. Uma das condições para que o bombeamento por conversão ascendente seja eficiente refere-se a existência de um estado metaestável que é intermediário em energia entre o estado fundamental e o estado emissor do íon absorvedor.

Até metade da década de 60, todas as transferências de energia consideradas entre os íons de terras raras (3+) eram do tipo onde o íon doador excitado transfere energia para um íon aceitador no estado fundamental. Contudo, a partir de 1966 Auzel⁶⁶ relatou a existência de outros processos de transferência de energia mostrados na **figura III.6.2**. Nesses casos, ambos os íons aceitador e doador estão em seus estados excitados antes da transferência de energia. Logo, as transferências de energia por conversão ascendente são generalizações da transferência de energia de Dexter⁷⁰ no caso do aceitador estando em um estado metaestável em vez de estar no estado fundamental.

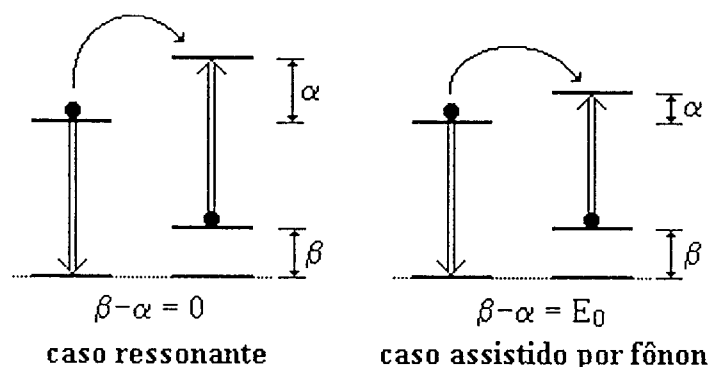


Figura III.6.2. Tranferência de energia para um aceitador em seu estado excitado metaestável em um caso ressonante ou não ressonante.

As tranferências de energia mostradas na **figura III.6.2**, envolvem processos não radiativos. O doador absorve um só fóton e transfere sua energia para um íon aceitador que encontra-se em um estado excitado intermediário. Após Auzel apresentar essas possibilidades, outros processos foram envolvidos na transferência de energia por conversão ascendente, podendo ser classificados em: absorção de estado excitado ou ESAPR (*"excited-state absorption of pumping radiation"*), conversão ascendente por transferência de energia cooperativa ou ETU (*"energy-transfer up-conversion"*) também chamado de APTE (*"Addition de Photons par Transferts d'Energie"*), sensibilização cooperativa, luminescência cooperativa, geração de segundo harmônico ou GSH., e excitação por absorção de dois fótons. Esses processos são freqüentemente confundidos pois apresentam várias semelhanças e podem aparecer simultaneamente em um sistema para uma dada excitação.⁶⁶ Para tornar mais clara a terminologia, apresentamos, na **figura III.6.3**, um diagrama esquemático comparativo entre os processos de conversão ascendente por dois fótons e as eficiências típicas de cada

processo, onde os valores das eficiências são normalizados pelo fluxo de incidência dada por (cm^2/W). Como estamos tratando de processos não lineares, a eficiência usualmente definida em porcentagem não tem significado já que depende linearmente com a intensidade de excitação.

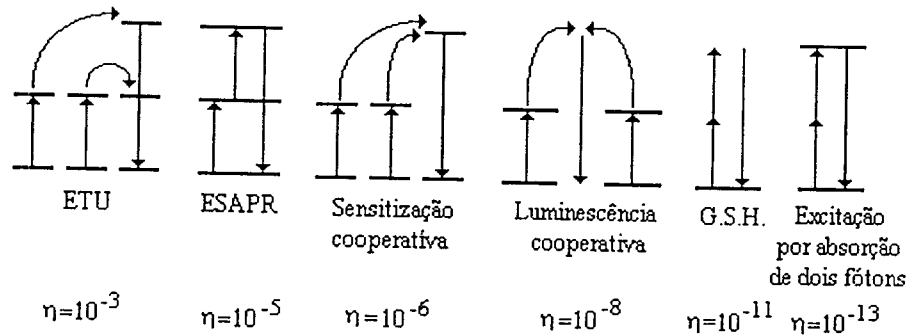


Figura III.6.3. Diferentes processos de conversão ascendente com a participação de dois fótons e suas respectivas eficiências em cm^2/W .

A seguir apresentaremos algumas considerações importantes sobre os dois processos de conversão ascendente mais prováveis de ocorrer em um sistema laser, ou seja, os processos de ESAPR e de ETU.

III.6.1. ESAPR e ESA (absorção de estado excitado)

A absorção de estado excitado (ESAPR) ou também chamado de absorção sequencial ressonante de dois fótons, é o processo de conversão ascendente mais intuitivo e é também o tipo de conversão ascendente mais conhecido.⁶⁶ O estado excitado é populado pela absorção sequencial de dois fótons, sendo que o primeiro fóton popula um estado intermediário que tem um tempo de vida relativamente longo e encontra-se situado exatamente com uma energia entre o estado fundamental e o estado fluorescente mais alto. Um segundo fóton promove uma transferência do sistema do estado intermediário para o nível emissor mais alto. A absorção de estado excitado é ilustrado na **figura III.6.1.1**. Um fóton (*a*) com energia ressonante com a transição $1 \rightarrow 2'$ é absorvido pelo sistema após o bombeamento. A relaxação para o nível 2 é rápida e geralmente ocorre através de um decaimento não radiativo por multifônons. O nível 2 é metaestável e pode decair radiativamente para o estado fundamental. O decaimento não radiativo por multifônons do estado metaestável é também possível, porém sua probabilidade é pequena desde que a diferença de energia entre o estado metaestável e o próximo nível inferior (o estado fundamental no exemplo) seja grande comparada com a energia do fônon local. Na **figura III.6.1.1** o decaimento do nível metaestável 2 é considerado inteiramente radiativo e os tempos de vida desses estados variam entre 0,5 a 10ms.

Um segundo fóton *b* pode promover a excitação do estado metaestável antes deste decair para o estado fundamental, conduzindo o íon para o nível 3'. Uma relaxação subsequente ocorre do nível 3' populando o nível 3. Tipicamente, o nível 3 tem um tempo de vida de 100 a 400 μ s, podendo armazenar população e produzir uma fluorescência intensa na região do visível. Em alguns casos, o comprimento de onda do fóton *a* é diferente do fóton *b*, sendo necessário um bombeamento com dois tipos de lasers. Neste caso, o processo é conhecido por ESA, contudo, quando $a = b$ o processo é chamado de ESAPR.

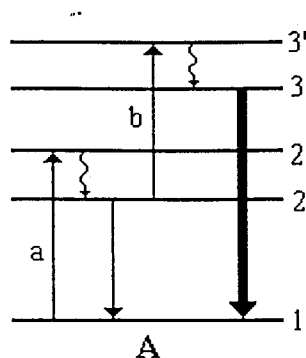


Figura III.6.1.1. Esquema do processo de conversão ascendente por absorção de estado excitado.

Na **figura III.6.1.1**, as letras *a* e *b* referem-se ao comprimento de onda dos fótons correspondentes as transições $1 \rightarrow 2'$ e $2 \rightarrow 3'$ podendo ser iguais em alguns casos. As populações nos níveis $2'$ e $3'$ decaem rapidamente para os níveis 2 e 3 , respectivamente, através de decaimentos não radiativos.

III.6.2. ETU (conversão ascendente por transferência de energia)

No processo de absorção de estado excitado (ESAPR), a conversão ascendente ocorre em um único íon, como foi mostrado na **figura III.6.2.1**. Porém, no processo de conversão ascendente por transferência de energia cooperativa (ETU) há o envolvimento de dois íons distintos, sendo que cada íon separadamente poderá absorver um fóton de bombeamento populando o nível metaestável. A presença de um estado metaestável intermediário do sistema é necessário para que ocorra o processo de ETU. Como consequência desse fato, muitos íons que demonstraram eficiência no processo de ESAPR, também exibiram o processo de ETU, sendo esse processo mais eficiente em sistemas com concentrações altas. O processo de ETU requer apenas um único comprimento de onda de bombeamento, sendo menos problemático de se observar do que o ESAPR, que em muitos casos necessita de dois lasers diferentes. No ETU, tanto o íon doador (D) como o íon aceitador (A) absorvem o fóton *a* promovendo a transição de ambos para o estado metaestável 2.

A **figura III.6.2.1** ilustra o processo de ETU em um diagrama esquemático para um par de íons. Após o bombeamento, cada fóton é absorvido por um dos íons D

ou A. O comprimento de onda do fóton corresponde a transição $1 \rightarrow 2'$ e a rápida relaxação do nível $2'$ popula o nível 2.

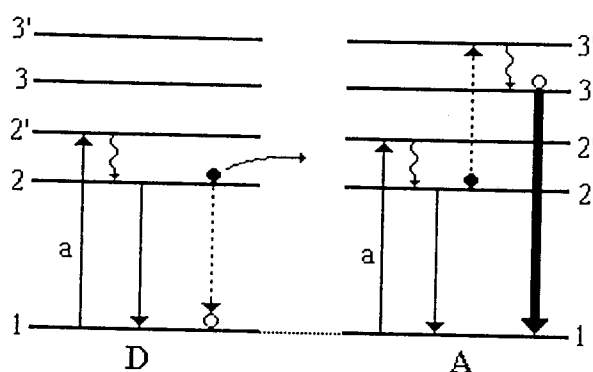


Figura III.6.2.1. Esquema do processo de transferência de energia cooperativa por conversão ascendente para dois íons. Os círculos sólidos representam a população do nível 2 antes da transferência de energia, enquanto os círculos abertos representam a população do nível 1 e 3 após a transferência de energia.

A população do nível 2 pode decair por radiação para o estado fundamental como indicado na **figura III.6.2.1**, ou pode ser transferida ao íon vizinho por relaxação cruzada. Este processo é indicado na figura pelas linhas tracejadas e resulta na promoção do íon A para o nível $3'$ de forma não radiativa. Uma rápida relaxação do nível $3'$ popula o nível 3, na qual pode subsequentemente emitir uma radiação na transição $3 \rightarrow 1$. Não é necessário que a energia da transição $2 \rightarrow 1$ seja idêntica a da transição entre os níveis 2 e $3'$, sendo que o excesso ou a falta de energia deve ser compensada pelos fônons da rede. Outro fator que influencia a taxa de transferência de energia é a migração da excitação. Se a migração ocorrer, então a energia será transferida entre os íons doadores até que encontre um íon aceitador próximo.

III.7. Excitação multifotônica

O processo de excitação multifotônica é baseado no processo de conversão ascendente da excitação do íon de Nd^{3+} e é caracterizado por emissões óticas em frequências maiores que a frequência de bombeamento. A excitação multifotônica do íon de Nd^{3+} consiste na absorção sequencial de três fótons pelos níveis intermediários da camada $4f^3$. Para isso é necessária uma absorção ressonante de cada fóton por um

nível intermediário do íon. Um dos possíveis processos de excitação multifotônica está ilustrado na **figura II.3.5**. Este processo de três fótons implica também no envolvimento de emissões produzidas por um processo de um e dois fótons. Esses níveis intermediários metaestáveis envolvidos no processo multifotônico também emitem e podem ser observados independentemente, com a discriminação temporal adequada do sistema de medida de fluorescência.

Capítulo

IV

Materiais e métodos

IV.1. Preparação das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho são cristais de LiYF_4 (YLF), LuLiF_4 (LLF) e BaY_2F_8 (BaYF) dopados com Nd^{3+} com concentração de 1 mol% (YLF, LLF) e 1,6 mol % (BaYF) crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais do Centro de Lasers e Aplicações, utilizando o método de Czochralski após a síntese em atmosfera de ácido fluorídrico (HF), efetuada no sistema de fusão por zona.¹⁰⁸ O material de partida para o crescimento continha aproximadamente 3 mol % de Nd^{3+} (no "melting") para os cristais de YLF e LLF e aproximadamente 2,2 mol % no caso do cristal de BaYF. A concentração exata de Nd^{3+} nestas amostras foi determinada usando técnicas de fluorescência de raios X. Nos cristais de YLF e LLF, o íon de Nd^{3+} entra no sítio do Y^{3+} com simetria local S_4 sem inversão, o que possibilita a mistura dos termos de paridade oposta (4f e 5d) possibilitando a observação das transições f-f. Algumas características das amostras estão relacionadas na **tabela IV.1.1**.

Tabela IV.1.1. Características das amostras utilizadas

Amostra	Espessura (mm)	Conc. (mol %)	N_0 Íons/cm ³	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Nd:YLF	3,5	1,0	$1,41 \times 10^{22}$	5,17	5,17	10,74
Nd:LLF	3,4	1,0	$1,41 \times 10^{22}$	5,13	5,13	10,55
Nd:BaYF	2,0	1,6	$1,28 \times 10^{22}$	6,97	10,51	4,26

As amostras de YLF e LLF foram cortadas com o eixo c posicionado na vertical e contido na face perpendicular à excitação, de modo que a medida de absorção óptica contenha contribuições iguais da simetria σ (E perpendicular a c) e π (E paralelo a c). As amostras de BaYF foram primeiramente orientadas utilizando-se a técnica de difratometria de raios X pelo método de Laue¹⁰⁹ efetuada com a colaboração do Dr. Giancarlo Brito do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física da USP. A **figura IV.1.1** mostra a foto obtida a partir do arranjo experimental para o método de Laue.

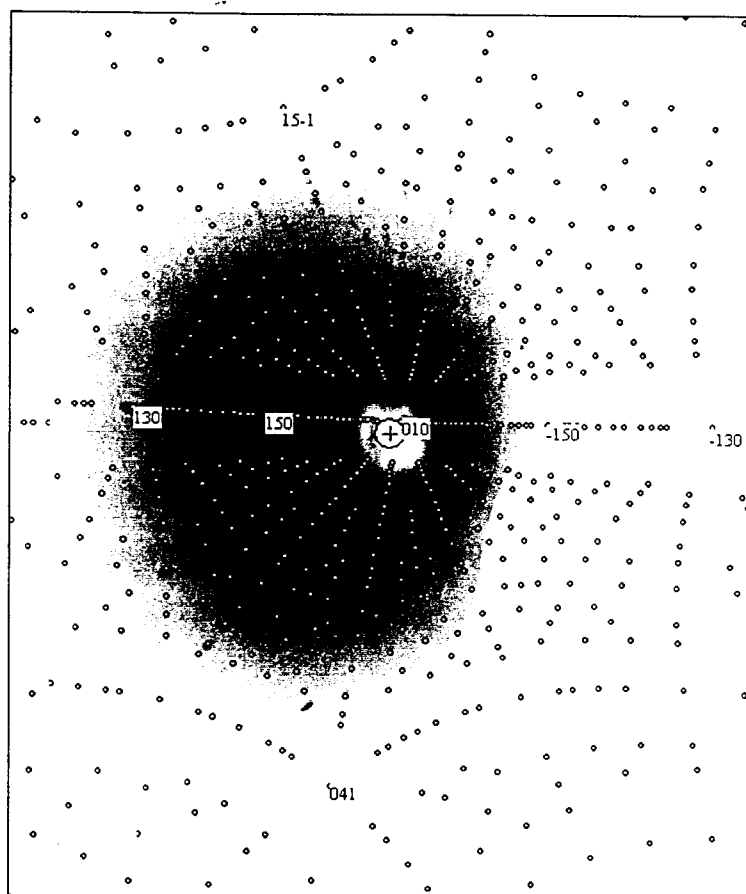


Figura IV.1.1. A figura mostra a foto tirada a partir do método de Laue (técnica “backscattering”) e a simulação (sobrepota) feita com o programa Orient Express¹¹⁰ mostrando o eixo b (010).

A partir do método de Laue é possível determinar, além da orientação cristalográfica da amostra, a qualidade cristalina. O fato de os pontos obtidos no experimento e mostrados na **figura IV.1.1** mostrarem-se pouco alongados, indica que há poucas tensões no cristal, o que atesta a boa qualidade cristalina da amostra.

Uma vez orientadas, as amostras de BaYF foram cortadas com o eixo b (principal) paralelo ao maior lado da amostra, permitindo a medida com excitação laser com campo elétrico E paralelo ($E \parallel c$) e perpendicular a este eixo ($E \perp c$). As luminescências das amostras foram observadas perpendicularmente a direção da excitação laser para minimizar o ruído causado pela luz espalhada de excitação, principalmente quando se observa sinal com base de tempo de 100ns. A **Figura IV.1.2** ilustra a geometria utilizada nas medidas de luminescência.

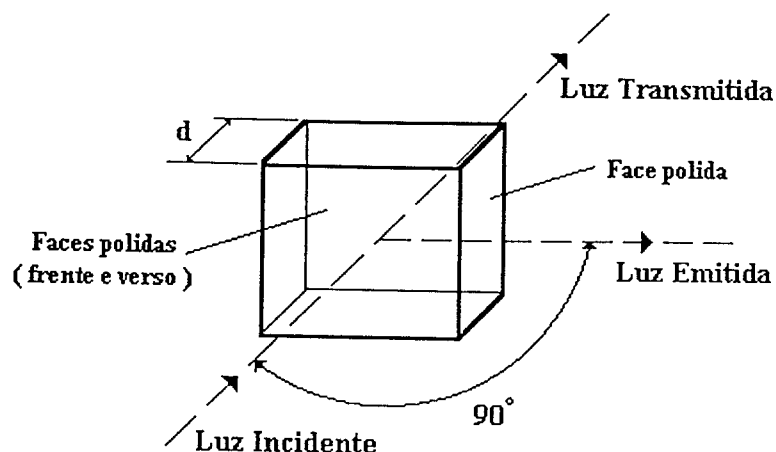


Figura IV.1.2 Geometria utilizada nas medidas de luminescência do Nd:YLF, LLF e BaYF.

Uma boa qualidade óptica das superfícies de excitação e de coleção da luminescência das amostras é importante para as medidas na região do UV para que haja menor contribuição da luz espalhada do laser de alta intensidade, tal que a razão sinal-ruído aumente.

Foi utilizado também um cristal de BaYF dopado com Nd^{3+} com concentração de 1,6 mol %, obtido a partir da técnica de fusão por zona, na qual o cristal cresce de forma induzida. Uma amostra de BaYF dopado com Nd^{3+} foi orientada utilizando-se o método de Laue. Esta amostra serviu para obtermos uma semente orientada para o crescimento de um cristal de BaYF pelo método de Czochralski. Destas medidas obtivemos uma informação parcial importante de que cada região cristalina do lingote apresenta tendência de crescimento na qual os planos cristalinos ((110) (ou plano ab)) permanecem perpendiculares à direção do gradiente de temperatura no refino por zona (~eixo c).

Para que um meio cristalino seja um bom meio laser do estado sólido, a matriz deve possuir propriedades óticas, mecânicas e térmicas adequadas para a operação laser, e além disso, deve apresentar alta dureza, inércia química, ausência de tensões internas (stress) e pequena variação do índice de refração induzida por campo elétrico ou gradiente de temperatura e resistência à formação de centros de cor induzida pela radiação laser.¹¹¹ O cristal deve possuir propriedades óticas favoráveis o que inclui homogeneidade da superfície do cristal, poucos defeitos e, além disso, transparência

(não absorção) na região ou no comprimento de onda de emissão de interesse. As propriedades térmicas e mecânicas devem assegurar uma operação contínua do laser sem produzir tensões excessivas devido à aquecimentos localizados. O cristal deve possuir campo cristalino local de simetria e intensidade (força) necessários para induzir as transições eletrônicas com intensidade desejada. Em geral, os íons utilizados como dopante devem ter secção de choque de absorção a partir do estado fundamental da ordem de 10^{-20} cm^2 . As amostras para os testes de ação laser previstos neste trabalho foram preparadas com qualidade ótica melhor do que $\lambda/2$, que é imprescindível em testes de sistemas laser que apresentam baixo ganho.

IV.2. Sistema de espectroscopia de absorção ótica

Os espectros de absorção das amostras foram medidos utilizando-se um espectrofotômetro de absorção ótica Varian, modelo Cary 17D/OLIS interfaceado por um microcomputador. O Cary17D/OLIS realiza medidas de absorção ótica em diferentes comprimentos de onda, tais como na região do visível, ultravioleta e infravermelho, podendo cobrir uma região do espectro de 190nm a 2500nm e cujos espectros podem ser analisados utilizando programas específicos de PC como o Origin. Medidas de absorção ótica em baixas temperaturas foram efetuadas utilizando um criostato ótico refrigerador que opera à 10K com circuito fechado e gás hélio.

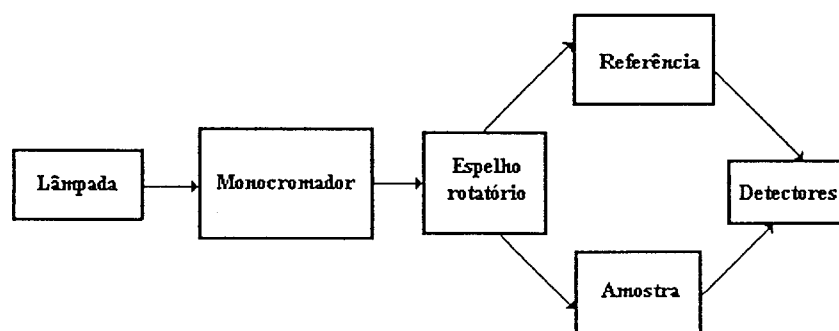


Figura IV.2.1. Esquema do funcionamento do Cary17D.

Seu funcionamento consiste na utilização de um duplo feixe de luz com um comprimento de onda selecionado, sendo que um feixe passa pela amostra e o outro por uma referência. A luz proveniente de dois tipos distintos de lâmpada cobrem a

região do UV, visível e infravermelho, sendo dispersa por um monocromador que seleciona o comprimento de onda de medida, direcionando-o aos dois compartimentos de medida. A amostra é fixada num porta amostra retangular perpendicular ao feixe. Os dois feixes de medida são então direcionados para o detector que mede suas intensidades luminosas transformando-as em sinais elétricos. Esses sinais chegam a um circuito elétrico que calcula, por meio de amplificadores operacionais, a densidade ótica que é o logaritmo da razão entre o sinal proveniente da amostra e da referência. Após realizada tal operação, os resultados são enviados ao microcomputador onde são registrados. Posteriormente os espectros são analisados utilizando-se o programa de tratamento de dados como o Origin.

IV.3. Espectroscopia de emissão luminosa discriminada temporalmente (entre 10ns e 1ms)

O Laboratório de Espectroscopia de Emissão possui um sistema de excitação laser pulsado para medida de emissão luminosa com resolução temporal até 10 ns composto por um laser de Nd:YAG da Quantel com o segundo e terceiro harmônicos (532nm e 355nm) e um oscilador paramétrico óptico OPO-VIS sintonizável de 420nm a 680 nm com energia típica de 20mJ e duração temporal de 4ns e 10Hz da OPOTEK, adquirido nos projetos FAPESP 1995/4166-0 e 2000/10986-0. A **figura IV.3.1** mostra um esquema do arranjo experimental. Perpendicularmente à excitação laser, encontra-se um conjunto de lentes de fluoreto de cálcio coletoras da luz de emissão e um monocromador Kratos de 0,25m com grade de difração com blaze em 240nm com resolução espectral média.

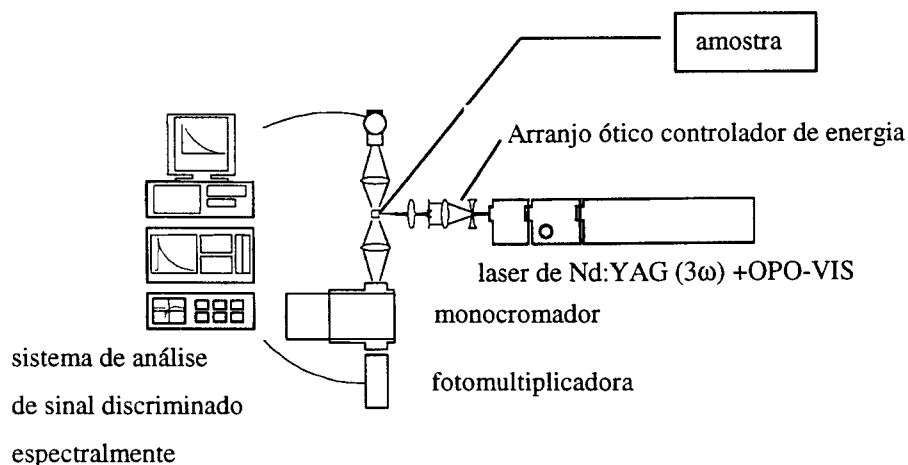


Figura IV.3.1. Sistema de medida de espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo.

O arranjo experimental do sistema laser sintonizável operando com dois OPOs é mostrado na foto seguinte:

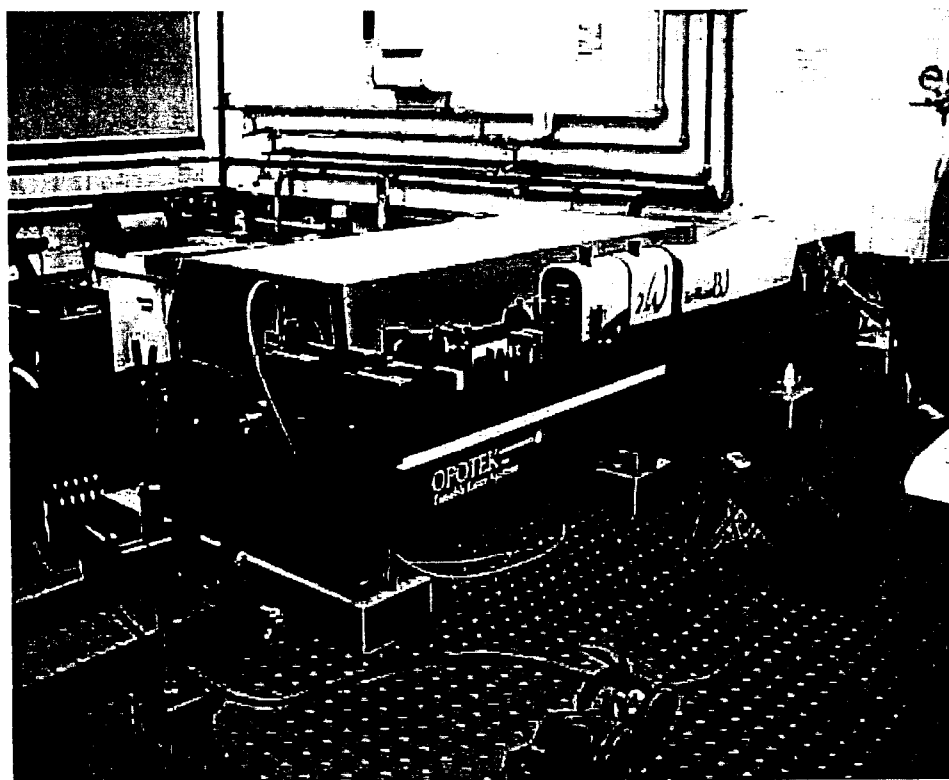


Figura IV.3.2. Sistema de excitação laser composto pelos dois braços de excitação composto pelo laser de Nd:YAG Q-switch + segundo (532nm) e terceiro harmônicos (355nm) + OPO-VIS sintonizável na região do visível (420 à 680nm) e um OPO-IR sintonizável na região do infravermelho (680 a 2050nm).

O monocromador Kratos possui um analisador do espectro de luminescência das amostras com "blaze" em 240, 1000, 2100nm. No caso das medidas efetuadas neste trabalho, foi utilizada uma grade com blaze em 240nm que nos garantiu uma

resposta na região do UV, conforme a curva de calibração mostrada na **figura IV.3.3**. O detector utilizado era uma fotomultiplicadora EMI (SI-9684QB ou S20-9558QB) refrigerada à -20°C . As curvas de eficiência das grades e dos detectores utilizados são mostradas na **figuras IV.3.3 e IV.3.4**.

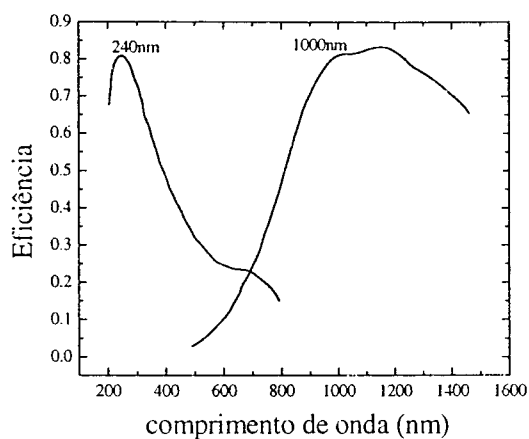


Figura IV.3.3. Eficiência das grades de difração do Kratos com "blaze" em 240nm.

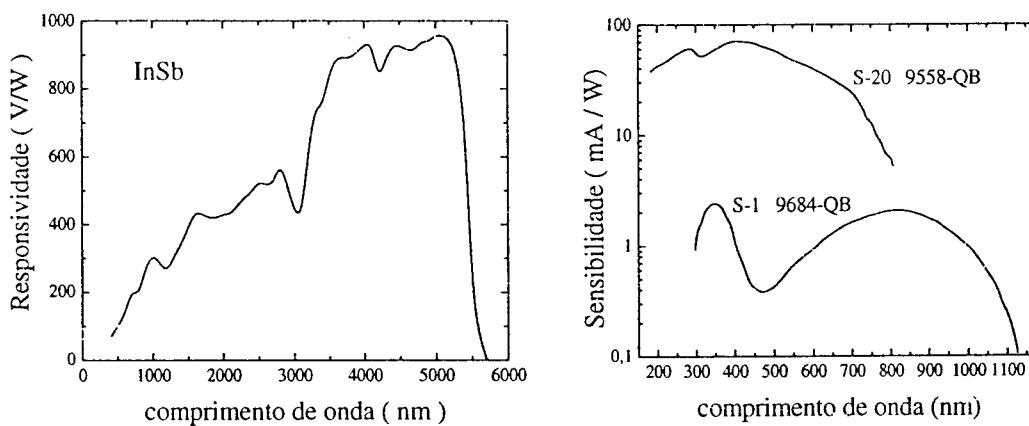


Figura IV.3.4. Curva de resposta do detector de InSb (Judson) e das fotomultiplicadoras (S1 e S20).

Utilizando-se as curvas de eficiência da grade e de resposta do detector (PMT) efetuamos a correção dos espectros de fluorescência medidos. Os sinais foram discriminados no tempo pelo processador de sinal EGG/PAR modelo 4402 com Box-Car Averager com saída interfaceada a um microcomputador PC pela porta GPIB ou pelo osciloscópio digital Tektronics modelo TDS410A. O laser foi colocado dentro de

uma caixa de acrílico (sem fundo) de cor laranja para proteger os componentes ópticos do sistema de injeção do feixe laser nos dois OPOs, de tal forma a evitar uma possível precipitação de partículas de poeira que causariam danos aos espelhos durante a operação do laser. Além disso, essa caixa de proteção evita uma exposição acentuada do operador do laser à luz espalhada de excitação, principalmente em 355nm. Disposto perpendicularmente ao laser, encontra-se um monocromador analisador para a medida do espectro de emissão luminosa da amostra. As medidas são feitas escolhendo-se detectores apropriados e uma janela de amostragem temporal conveniente de ns ou μ s no Box-car. Os sinais luminescentes discriminados no tempo são transferidos do Box-Car para um microcomputador pela porta GPIB. Dois lasers de diodo de 40W que operam em regime contínuo (cw) em 808 e 975nm também fazem parte do equipamento de bombeamento disponível para investigações espectroscópicas, onde se requer investigação de excitação de estados excitados mais altos atingidos pelo bombeamento simultâneo do OPO-VIS + diodo utilizando-se a técnica de "pump probe".

IV.4. Espectroscopia de emissão luminosa discriminada temporalmente (entre 10ns e 1ms) na região do VUV

Para medidas de emissão compreendidas entre 120 e 300nm utilizamos o monocromador McPherson do VUV (207V) acoplado a um sistema de vácuo, composto por uma bomba mecânica responsável pelo pré-vácuo e por uma bomba turbomolecular que permite ao sistema atingir um vácuo da ordem de 1×10^{-5} Torr. Os sinais luminescentes são detectados utilizando-se um tubo fotomultiplicador Hamamatsu Solarblind com catodo especial e um tempo de resposta de 1ns (para uma resistência de carga de 50Ω) e um processador de sinal EGG/PAR modelo 4402 com box-car averager interfaceado a um microcomputador pela porta GPIB. O sinal também pode ser detectado por um osciloscópio digital Tektronix de 1 sample (amostragem) por segundo, também interfaceado ao microcomputador pela porta GPIB.

Em todas as medidas efetuadas com este equipamento, as amostras foram colocadas em uma câmara de vácuo com duas janelas óticas de quartzo e quatro saídas

de vácuo, sendo que apenas uma delas é acoplada ao monocromador VUV (vácuo de $1,5 \times 10^{-5}$ Torr). Para as medidas de fluorescência com alta resolução foram necessárias algumas modificações no arranjo experimental inicial, desviando-se o feixe laser para incidência na câmara de amostra acoplada ao monocromador do VUV. A **figura IV.4.1** mostra o arranjo descrito.

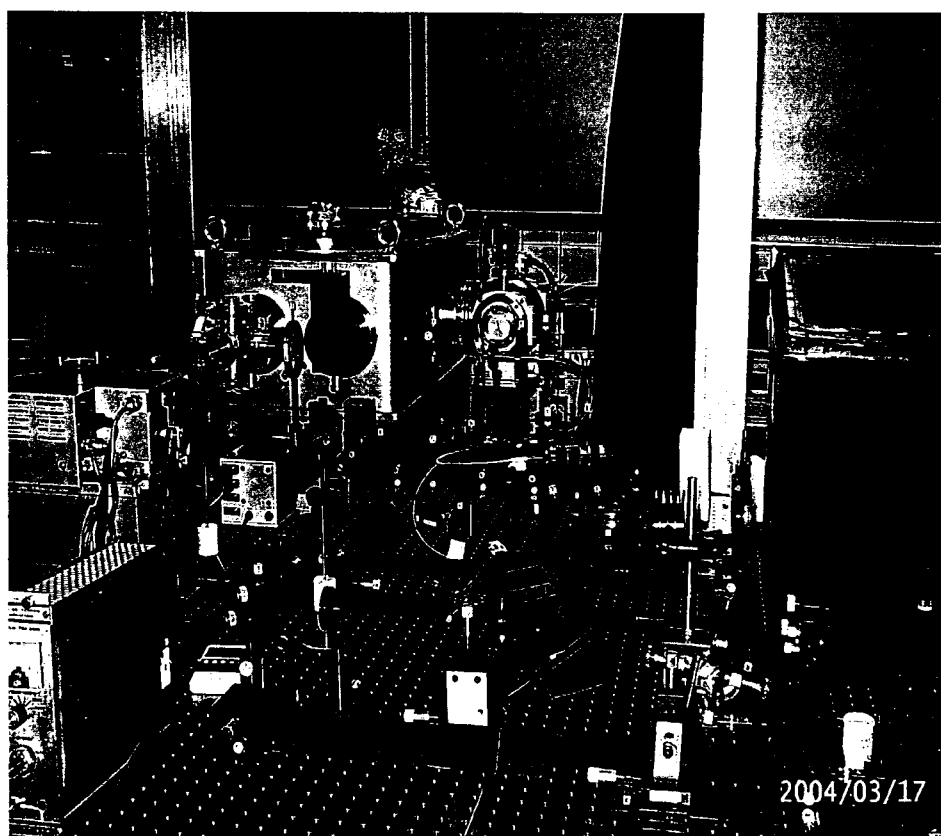


Figura IV.4.1. Monocromador VUV com o qual são possíveis medidas espectroscópicas com boa razão sinal ruído em um intervalo espectral compreendido entre 120 e 300nm.

Capítulo

V

Resultados e discussões

- Espectros de excitação da configuração $4f^25d$
- Emissões da configuração $4f^25d$
- Obtenção da secção de choque de absorção de estado excitado (ESA)

V.1. Absorção ótica

Nesta etapa foram feitas as medidas de absorção ótica na região espectral do visível nos cristais de YLF, LLF e BaYF dopados com íons de Nd^{3+} à temperatura ambiente (300K). Os cristais foram fixados no porta amostra do Cary17D/OLIS, obtendo-se a densidade ótica (*D.O.*) que é dada por:

$$D.O. = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{V.1}$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente no cristal e I é a intensidade de luz transmitida pelo cristal. A comparação entre a intensidade luminosa incidente na amostra e a intensidade transmitida permite determinar quanto dessa intensidade de radiação é absorvida pela impureza presente no material de acordo com a Lei de Beer que é dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad \text{V.2}$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente, α é o coeficiente de absorção da amostra em cm^{-1} e d é a espessura da amostra em *cm*. A **figura V.1.1** mostra o espectros de absorção ótica do Nd^{3+} nos cristais de YLF, LLF e BaYF na região do verde (primeira absorção no processo multifotônico).

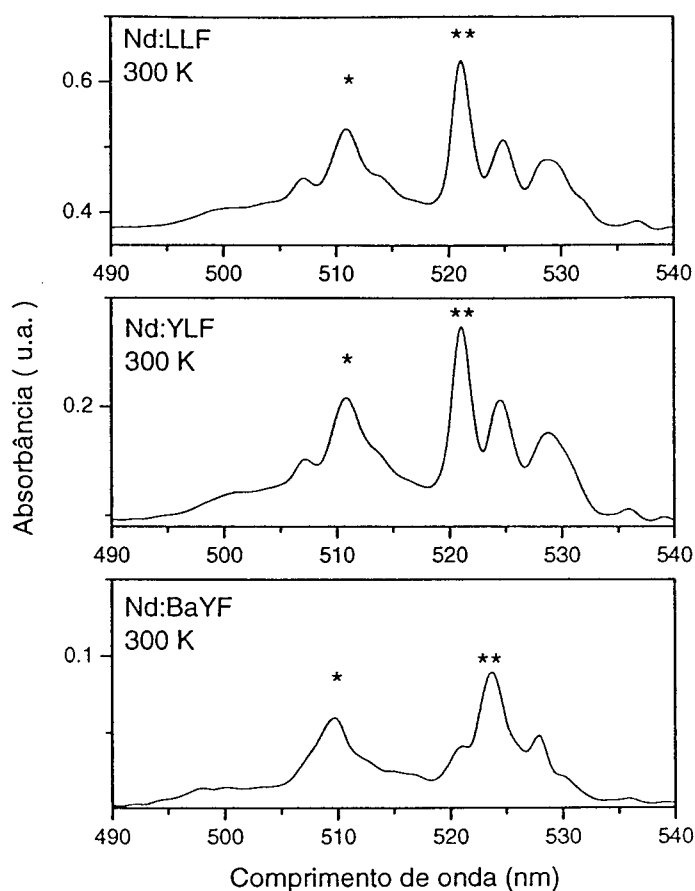


Figura V.1.1. Espectros de absorção ótica não polarizados do Nd^{3+} no YLF, LLF e BaYF na região do visível (primeira etapa no processo de absorção sequencial de três fótons para excitação da configuração $4f^25d$). Dois máximos de absorção consecutivos são indicados por (*) e (**).

Podemos constatar que os multipletos no cristal de BaYF tem o mesmo número de linhas que o Nd no cristal de YLF, o que demonstra que o íon de Nd possui valência (3+) no BaYF. Ainda em relação à absorção ótica, os três cristais possuem absorção equivalente na região do visível. Existe um aumento na separação dos máximos de absorção para o cristal de BaYF quando comparado aos cristais de YLF e LLF. Este efeito (“stark”) deve-se, provavelmente ao campo mais forte proporcionado pelo campo cristalino e sentido pelo Nd^{3+} como uma perturbação na rede do BaYF. Diferentemente do YLF e LLF as transições f-f do Nd^{3+} no cristal de BaYF são fracamente polarizadas, como mostrado na **figura V.2.5**.

V.2. Espectros de excitação medidos à temperatura ambiente

Utilizando um OPO sintonizável na região do visível, bombeado pelo terceiro harmônico do Nd:YAG (3W), obtivemos o espectro de excitação do Nd^{3+} no cristal de YLF compreendido entre 465 e 540nm (**figura V.2.1**) para as duas geometrias, com o campo elétrico do laser de bombeamento paralelo ao eixo c ($E \parallel c$ ou geometria π) e com o campo elétrico E da excitação perpendicular ao eixo c do cristal ($E \perp c$ ou geometria σ). A partir da monitoração da emissão em 262nm proveniente da configuração $4f^2 5d$ (emissão rápida, 35ns), verificamos os comprimentos de onda de bombeamento capazes de gerar a emissão UV em questão em um processo multifotônico de absorção sequencial de três fótons.

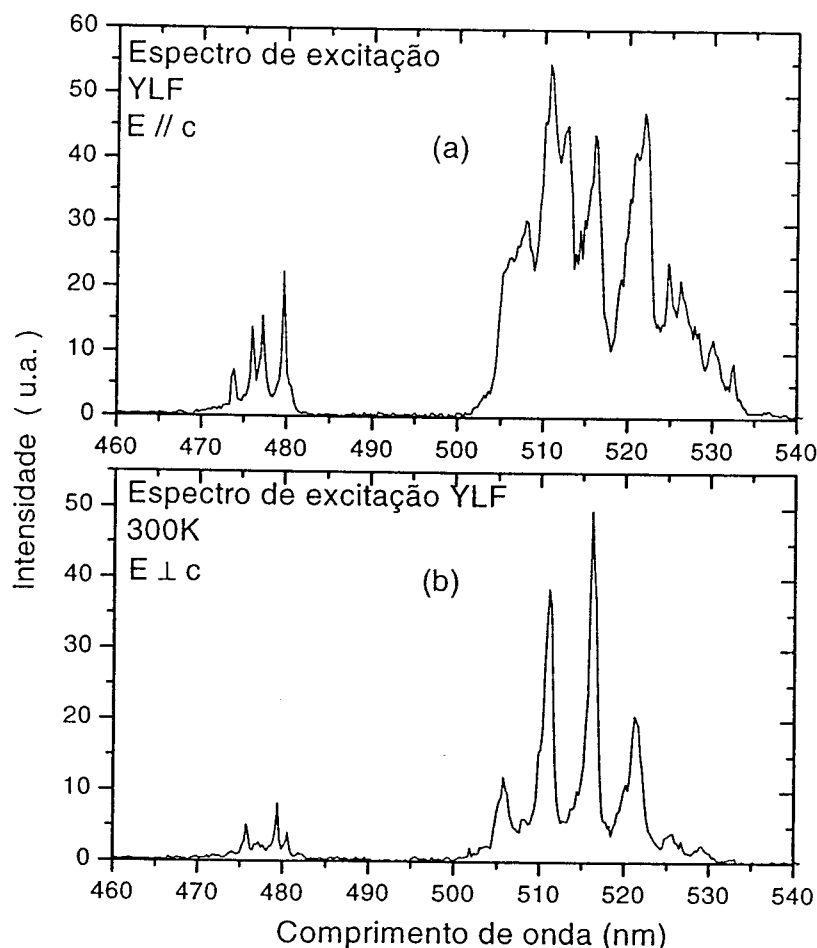


Figura V.2.1. Espectro de excitação do Nd:YLF na região do visível com campo elétrico E do laser paralelo a c e com E perpendicular a c com energia média de excitação de 10mJ.

Os espectros de excitação mostram duas bandas de excitação bem distintas, uma na região do azul em 475 nm e outra na região do verde centrada em 515 nm. A banda de excitação no verde tem intensidade e largura maior que a banda de excitação no azul. No caso do cristal de YLF dopado com neodímio, a mudança de geometria no arranjo mostrou diferenças significativas no perfil do espectro. O procedimento foi repetido para o cristal de LLF. Os espectros de excitação da configuração $4f^25d$ do Nd:LLF estão representados na **Figura V.2.2**.

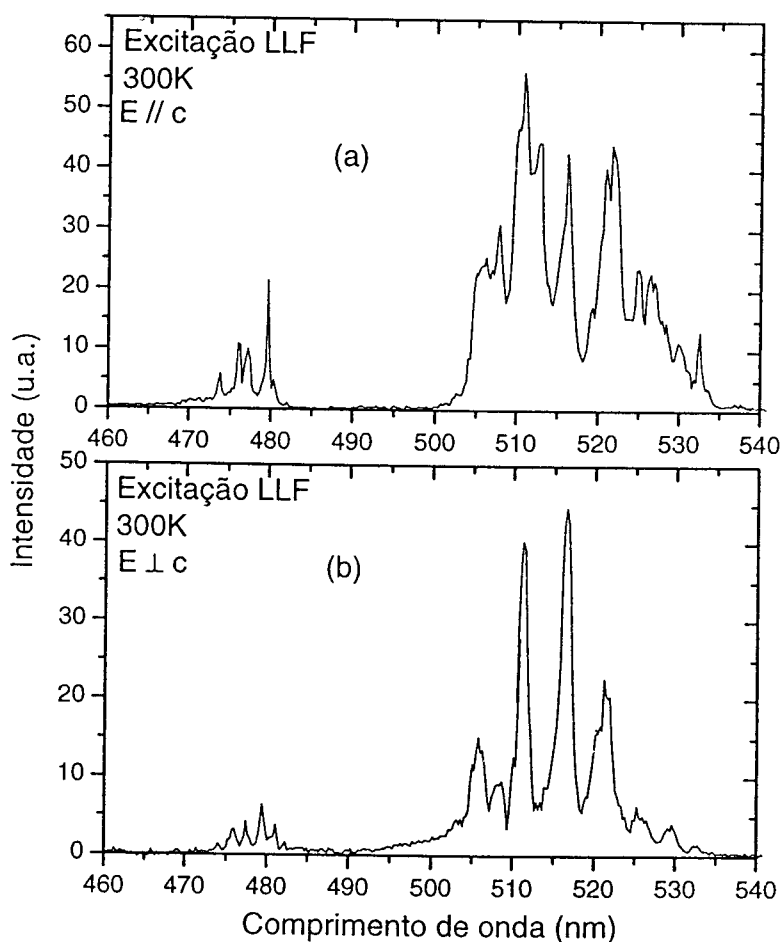


Figura V.2.2. Espectro de excitação do Nd:LLF na região do visível com campo elétrico E do laser paralelo a c e E perpendicular a c com energia média de excitação de 10mJ.

A banda de excitação no verde apresenta maior seletividade para a geometria de excitação com $E \perp c$, tal que os comprimentos de onda capazes de promover o elétron à configuração $4f^25d$ (de onde parte a emissão usada como “probe” nestes espectros) apresenta picos mais estreitos. Além disso, o espectro de excitação do cristal de LLF dopado com Nd^{3+} (figura V.2.2(b)), apresentou um pequeno alargamento da banda na região do verde (no lado de maior energia) quando comparada a mesma banda de excitação medida para o cristal de YLF (figura V.2.1(b)). Este efeito é causado pelo campo cristalino mais forte no LLF comparado ao YLF produzindo um “sideband” mais pronunciado. Utilizando procedimento análogo, medimos os espectros de excitação a temperatura ambiente do cristal de BaY_2F_8 dopado com Nd^{3+} também nas duas polarizações. O resultado é mostrado na figura V.2.3.

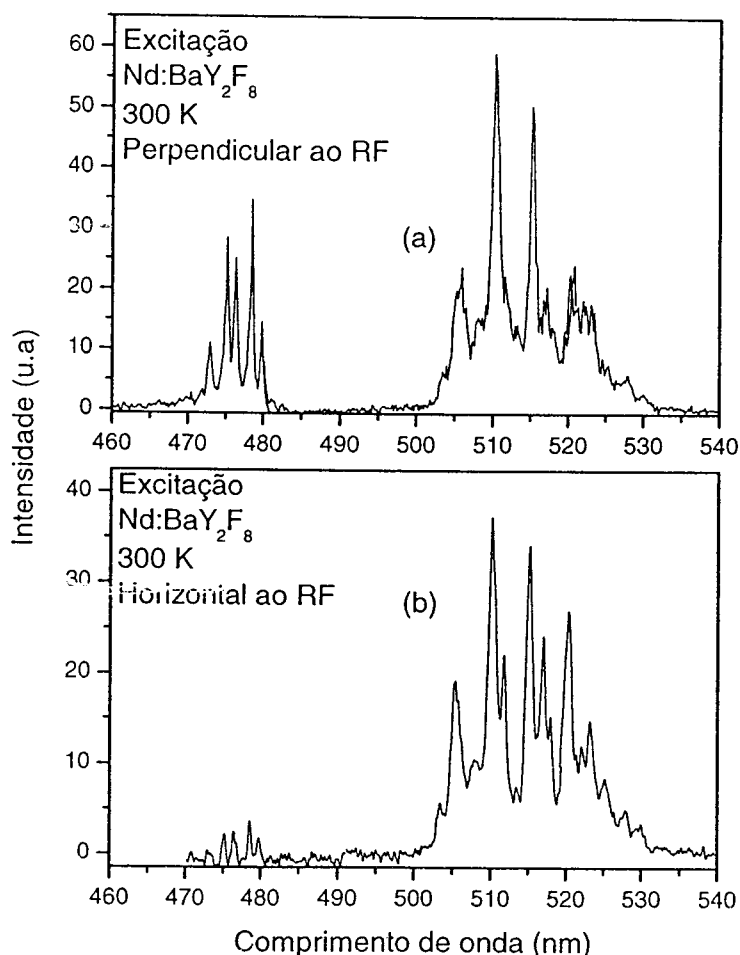


Figura V.2.3. Espectro de excitação do Nd:BaYF na região do visível (E per c , E par c). A sigla RF refere-se ao refino por zona.

medidas. Os resultados obtidos são muito semelhantes aos obtidos quando usamos o eixo c (eixo preferencial de crescimento do cristal do BaYF no refino) como referência.

Na **figura V.2.4** podemos notar que a banda de excitação medida para a região do verde apresenta maior seletividade para a geometria de excitação σ ($E \perp b$) do que ocorre na geometria π ($E \parallel b$). Porém este efeito é comparativamente menos pronunciado no cristal de BaYF do que nos cristais de YLF e LLF. Além disso, a banda de excitação na região do azul mostrou ser relativamente mais intensa nas duas geometrias de excitação (σ e π) no cristal de BaYF com relação ao observado no YLF e LLF. Este é um aspecto interessante, uma vez que as emissões rápidas só são possíveis com a excitação na região do azul. O fato de haver uma intensidade maior dos picos de excitação na região do azul pode contribuir para medidas das emissões na região do verde (~520 nm) e amarelo (590 nm) como uma razão sinal-ruído maior. Não obstante, observamos pequenas diferenças nos espectros de excitação medidos nas duas polarizações no cristal de BaYF.

O pequeno efeito de polarização observado nos espectros de excitação do Nd:BaYF, deve-se ao fato que a transição mais fundamental envolvida no processo multifotônico (primeira absorção) é fracamente dependente da polarização, como mostra o espectro da secção de choque de absorção de estado fundamental na região do visível. (**figura V.2.5(a)**). Diferentemente do que ocorre no YLF (**figura V.2.5(b)**), o efeito de polarização é bem menos pronunciado no cristal de BaYF.

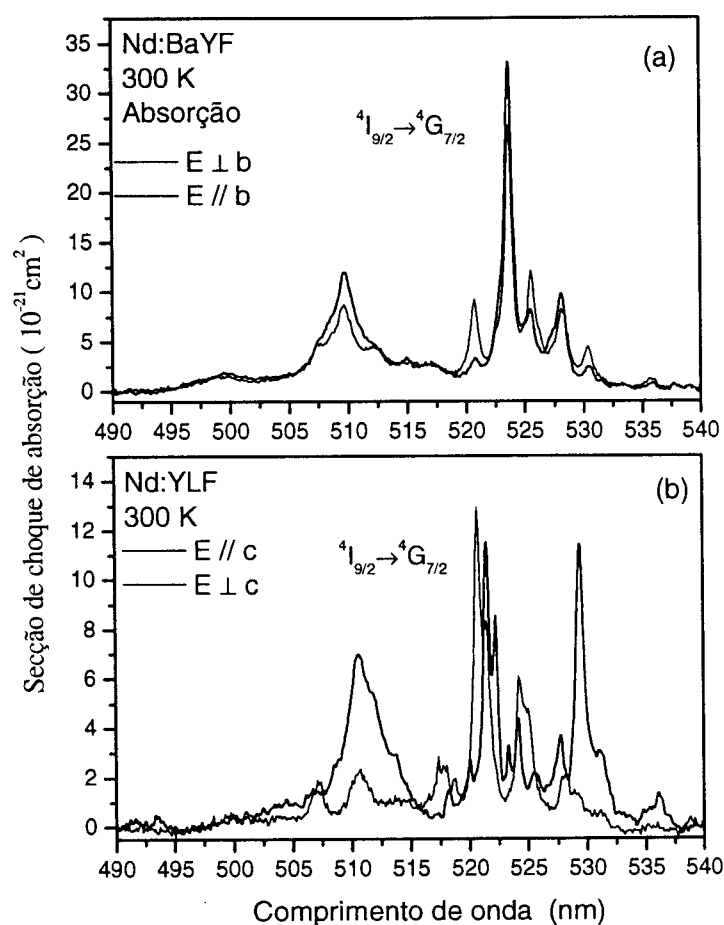


Figura V.2.5. Secção de choque de absorção a partir dos estado fundamental (GSA) do Nd:BaYF (a) e Nd:YLF (b) nas polarizações π e σ (300 K).

Este resultado deve-se ao fato de que as transições f-f no cristal de BaYF são menos polarizadas do que no cristal de YLF. Além disso, na região de bombeamento (banda em torno de 520 nm), a secção de choque do Nd^{3+} no cristal de BaYF é ~ 2 vezes maior na mesma região espectral quando comparada ao cristal de YLF. Uma vez que este resultado não era esperado, foram feitas medidas de absorção em outras regiões espectrais para verificar os efeitos de polarização, como é mostrado na **figura V.2.6**.

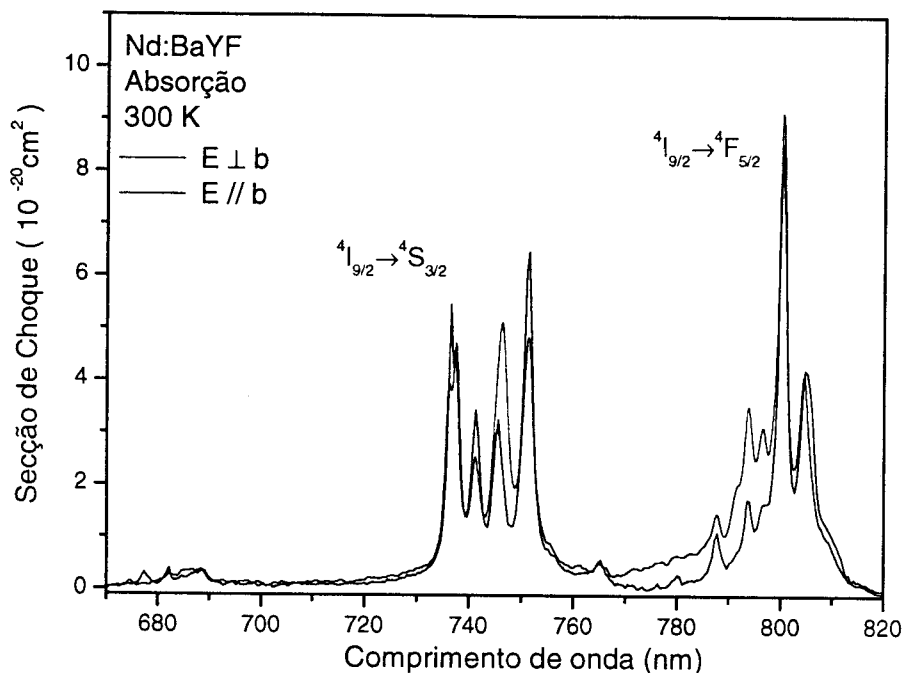


Figura V.2.6. Espectro de absorção polarizado do Nd:BaYF na região do VIS-IR (E paralelo a b e E perpendicular a b).

A figura V.2.6 mostra o espectro de absorção do cristal de Nd:YLF medido na região do vermelho estendendo-se até 820nm. Esta é uma região de interesse uma vez que a maioria dos lasers de diodo que operam em regime contínuo (cw) tem sobreposição nessa região do espectro.

Diferentemente do YLF e do LLF, o cristal de BaYF apresenta um fraco efeito de polarização tanto nas transições envolvendo somente elétrons f (transição f-f) como nas transições interconfiguracionais 4f-5d (transições f-d). Diferentemente do cristal de Nd:YLF e Nd:LLF, este cristal definitivamente mostrou bandas de absorção e excitação da configuração 4f²5d fracamente polarizadas, o que pode ser uma característica importante para futuros testes de ação laser operando nesta região do espectro.

V.3. Espectros de excitação medidos à baixa temperatura

Utilizando arranjo descrito no *item IV.3* e o criostato refrigerador, medimos os espectros de excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} nos cristais de YLF, LLF e BaYF à baixa temperatura. A fim de investigar possíveis diferenças no perfil do espectro relacionadas à mudança de temperatura, medimos o espectro de excitação em diferentes temperaturas. A **figura V.3.1** mostra o espectro de excitação do primeiro (verde) e segundo (azul) estados excitados da configuração $4f^25d$ para o cristal de YLF. Novamente, a amostra foi bombeada pelo terceiro harmônico do Nd:YAG (355nm) + um OPO sintonizável na região do visível.

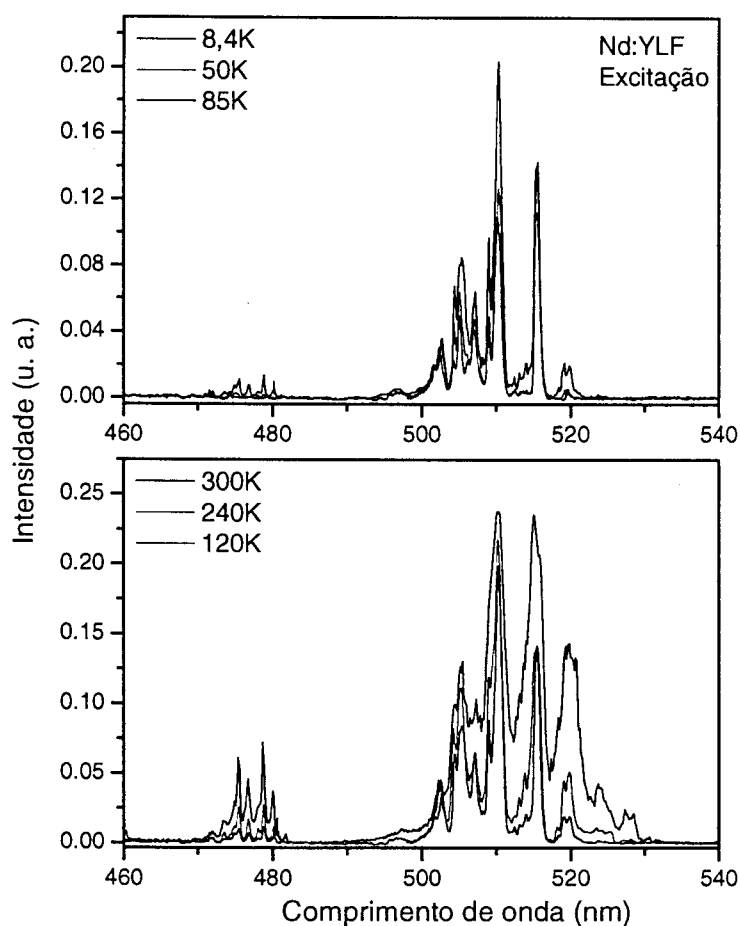


Figura V.3.1. Espectro de excitação (rápida) da configuração $4f^25d$ medido na região do visível para a geometria com E perpendicular a c, com uma energia média de 10mJ em várias temperaturas.

Para isso, escolhemos a emissão em 262 nm como sonda (“probe”). Os espectros de excitação na região do visível foram medidos nas temperaturas de 8,4, 50, 85, 120, 240 e 300 K. Observamos que em temperaturas iguais ou menores do que 50K, não ocorre a banda de excitação no azul pela absorção de três fótons (por não haver ressonância entre os níveis populados e a excitação). A seletividade já observada na geometria σ nos espectros de excitação a temperatura ambiente aparece ainda mais pronunciada à baixa temperatura. Isso é explicado pelo fato de ser ainda mais difícil atingir níveis intermediários, uma vez que a população está distribuída de uma forma menos uniforme nos níveis intermediários, dificultando a ressonância e, conseqüentemente, o processo multifotônico. Também foram medidos os espectros de excitação em várias temperaturas na polarização π (E paralelo a c), sendo o resultado mostrado na **figura V.3.2**.

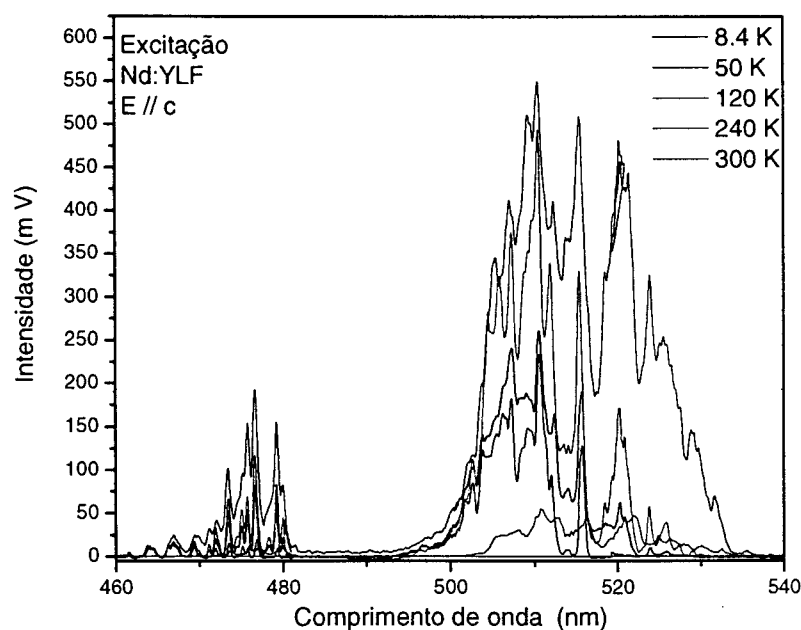


Figura V.3.2. Espectro de excitação (rápida) da configuração $4f^{25}d$ na região do visível na geometria E paralelo a c para diferentes temperaturas no YLF

Tanto na geometria π quanto na geometria σ , observa-se um alargamento nas bandas de excitação multifotônica do Nd^{3+} no YLF causado pela distribuição térmica da população dos níveis intermediários com o aumento da temperatura de 8 à 300K. O

espectro de excitação do Nd:YLF na região do visível à temperatura de 8,4K nas geometrias σ e π é mostrado na figura V.3.3.

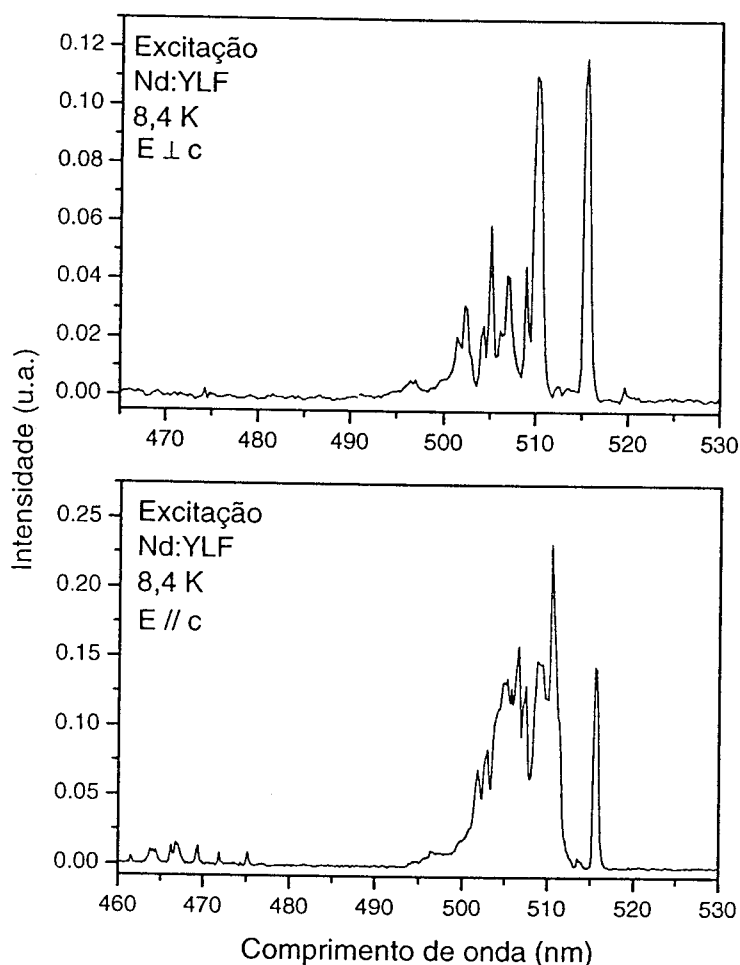


Figura V.3.3. Espectro de excitação (rápida) da configuração $4f^2 5d$ na região do visível na geometria E paralelo a c e E perpendicular a c para 8,4K.

Ao calcularmos a distribuição da população térmica no multiplete $^4I_{9/2}$ vimos que à temperatura de 8,4K somente 10^{-5} de toda a população está no segundo sub-nível do estado fundamental do Nd^{3+} , situado à $132cm^{-1}$. Desta forma podemos considerar que nestas condições, toda a população está no primeiro sub-nível do estado fundamental (localizado em $0 cm^{-1}$). À 8,4K não temos excitação na região do azul na polarização σ , causada pela falta de ressonância discutida anteriormente. Medimos também os espectros de excitação a 8,4K para o Nd LLF. O resultado é mostrado na figura V.3.4.

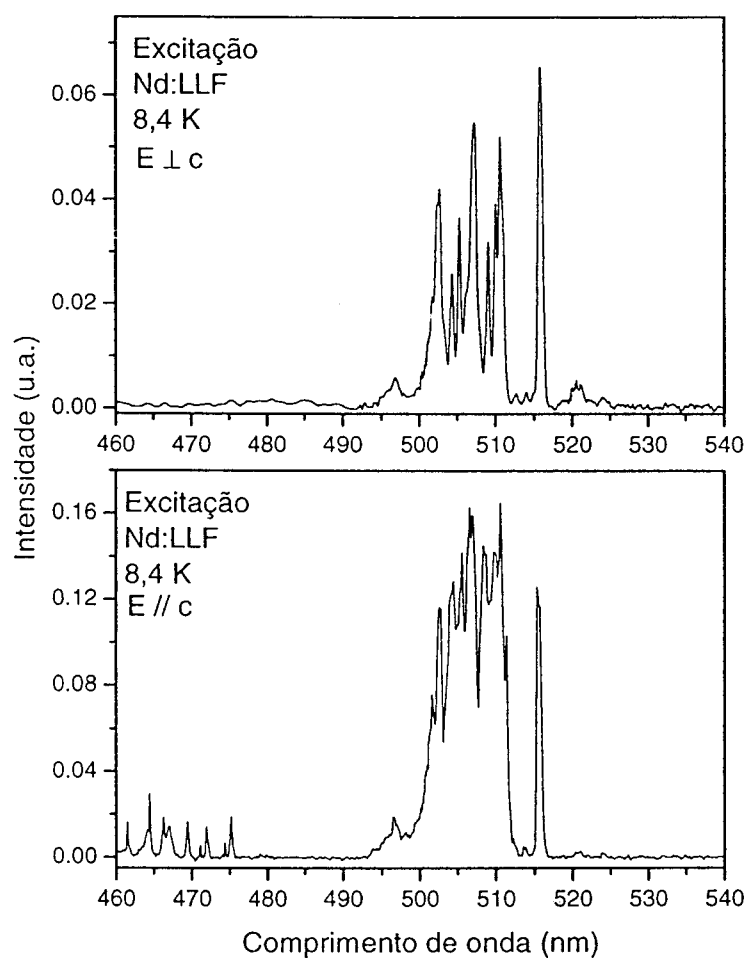


Figura V.3.4. Espectro de excitação (rápida) da configuração $4f^25d$ na região do visível na geometria E paralelo a c para 8,4 K.

Análogo ao cristal de YLF, temos duas bandas de excitação (verde e azul), medidas à 8,4K, bem como o desaparecimento da banda de excitação no azul desaparece para a geometria de excitação σ (E per c). A banda de excitação no azul apresenta-se mais pronunciada na geometria de excitação π quando comparada à banda medida no cristal de YLF (**figura V.3.3**).

A **figura V.3.5** mostra o espectro de excitação não polarizado do Nd:BaYF medido à 8,4K. A amostra utilizada não foi orientada. Desta forma, o espectro de excitação medido é resultante da composição de $2/3\sigma + 1/3\pi$.

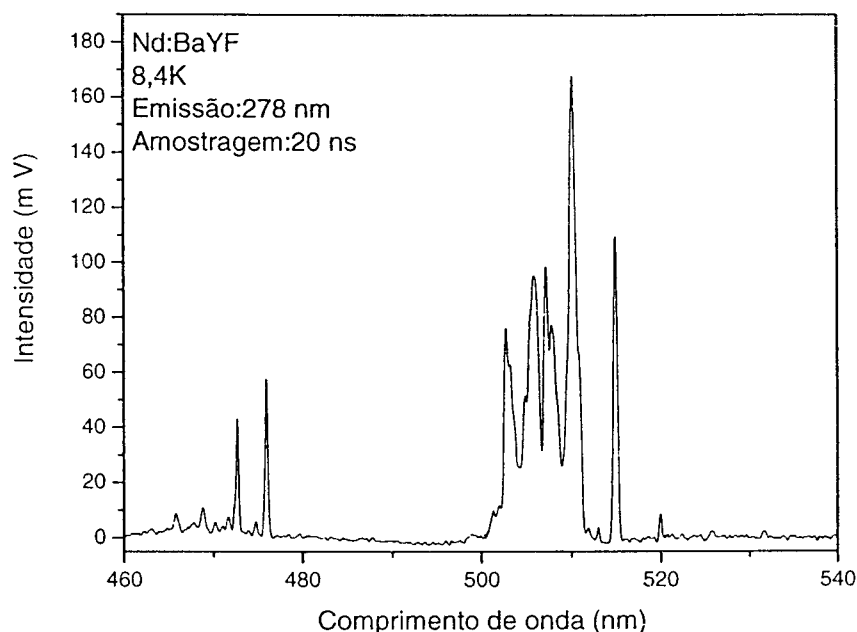


Figura V.3.5. Espectro de excitação (rápida) da configuração $4f^25d$ na região do visível de uma amostra não orientada medida a 8,4K com uma energia média de excitação de 10 mJ.

Ao analisarmos os resultados da **figura V.3.5**, vimos que à baixa temperatura (8,4 K) o espectro de excitação da configuração $4f^25d$ do Nd:BaYF torna-se mais seletivo do que ocorre nos cristais de YLF e LLF, mostrando que a restrição da população causada pela termalização dos níveis diminui as possibilidades de absorção ressonante entre os níveis intermediários no processo multifotônico. A **figura V.3.6** mostra os espectros de excitação do Nd^{3+} (para comparação) nos três cristais estudados, medidos à temperatura de 8,4K. Os espectros dos cristais de YLF e LLF foram compostos de forma a constituírem $2/3\sigma + 1/3\pi$.

Na **figura V.3.6** podemos observar que a banda de excitação no azul é mais intensa e mais seletiva no cristal de BaYF. A mesma tendência de maior seletividade (discutida anteriormente) também é observada para a banda de excitação no verde para o cristal de BaYF.

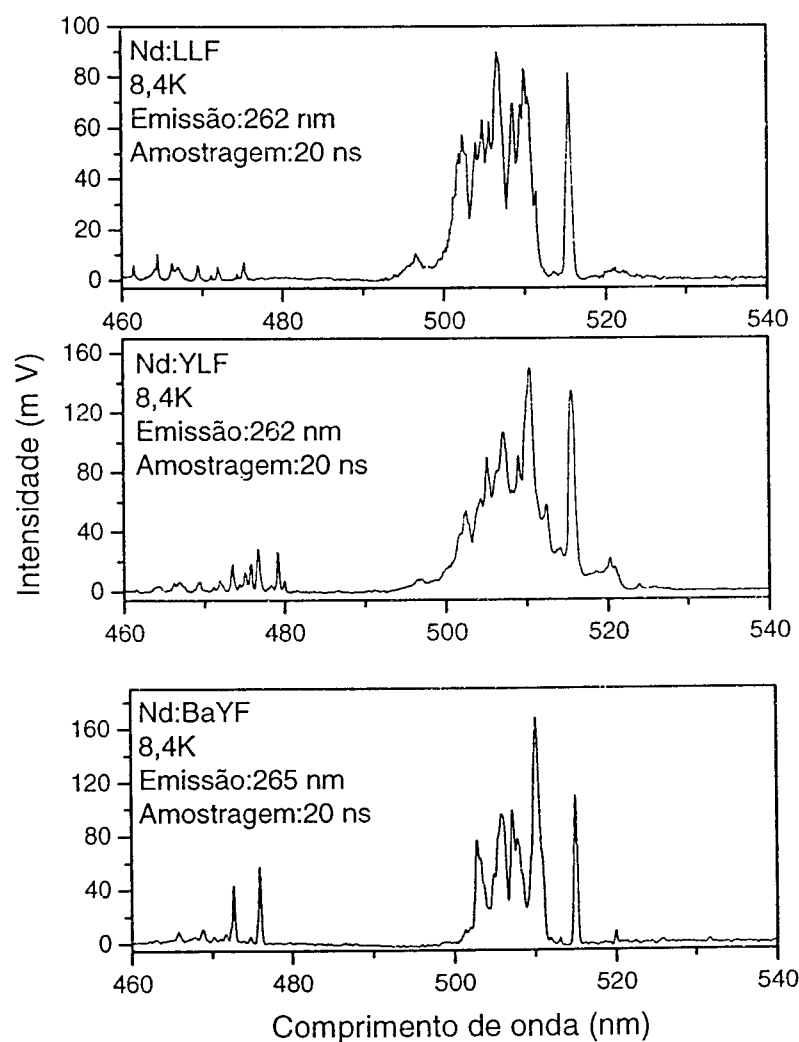


Figura V.3.6. Espectro de excitação (rápida) da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} nos cristais de LLF, YLF e BaYF na região do visível sem polarização para 8,4 K.

Além disso, o cristal de BaYF apresenta o menor efeito de “sideband” (prolongamento da banda de excitação no lado de maior energia) na banda de excitação no verde quando comparado aos outros dois cristais. A partir da **figura V.3.6** podemos calcular a diferença de energia entre o primeiro e segundo estados excitados atingidos da configuração $4f^25d$ nos diferentes cristais à 8,4K. Esta diferença

de energia (ΔE) observada é de aproximadamente 471, 654 e 814 cm^{-1} para os cristais de YLF, LLF e BaYF, respectivamente. Os valores foram obtidos a partir da diferença (em energia) entre o pico de menor energia da segunda banda de excitação f-d (azul) e o pico de maior energia da primeira banda de excitação f-d (região do verde). O fato da maior diferença de energia ser observada no cristal de BaYF deve-se a diminuição acentuada do "sideband" da primeira banda de excitação no verde. Um aumento do campo cristalino sentido pelo Nd^{3+} no BaYF e a diminuição da energia média do fônon local que acopla com a transição f-f (devido o aumento da massa reduzida do oscilador) faz com que o "sideband" de excitação diminua. A **figura V.3.7** mostra em detalhes o lado de energia mais alta da banda de excitação da configuração $4f^25d$ na região do verde ("sideband") nos cristais de YLF e LLF, onde podemos observar a primeira excitação eletrônica (#) em 502,2nm no YLF e 502,6nm no LLF e o "sideband", composto por vários máximos de excitação que envolvem a absorção de um fóton acoplado à emissão de um fônon correspondente à energia do modo local da camada $4f^n$.

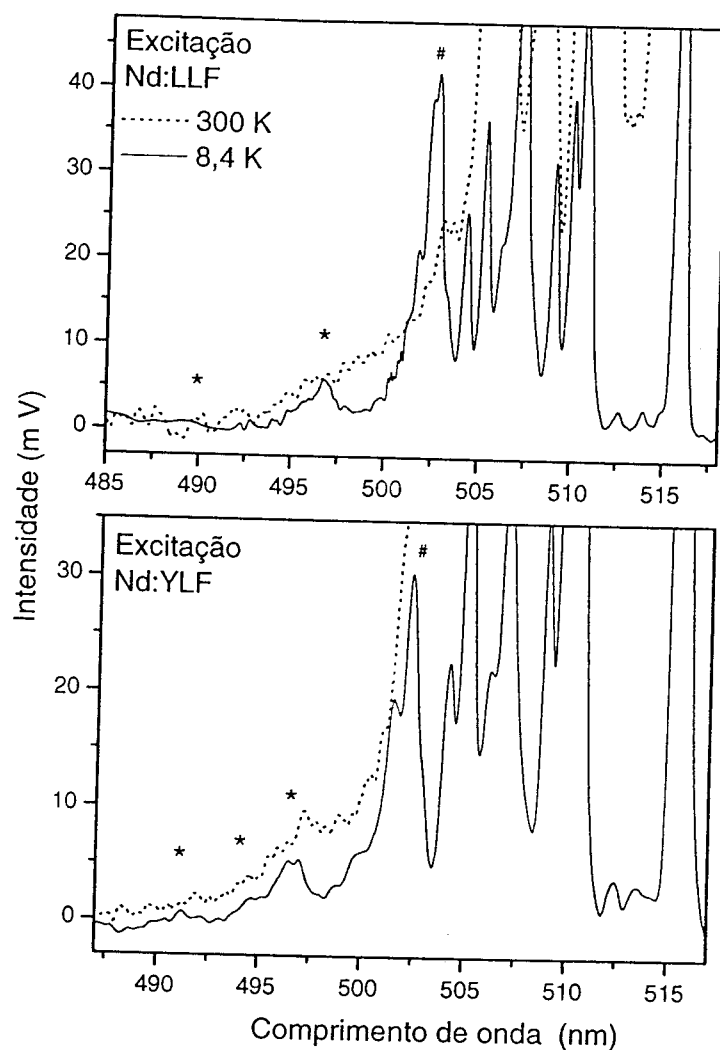


Figura V.3.7. Detalhes da banda de excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} a partir da absorção ressonante de três fótons na região do verde nos cristais de YLF e YLF na polarização σ ($E \perp c$) para 8,4 K, mostrando o “sideband” da excitação. Os máximos do sideband são indicados por (*) e a primeiro máximo da excitação eletrônica é indicado por (#).

A partir da diferença de energia entre a posição do máximo de excitação “puramente” eletrônico (no-phonon) de maior energia (localizado em $\sim 502\text{nm}$) e os máximos de excitação no “sideband” demarcados por (*) calculamos a energia dos fônons envolvidos que valem 228 , 308 e 429cm^{-1} para o YLF e 528 e 210cm^{-1} . Na média, o valor do fônon é 326cm^{-1} e 345cm^{-1} para o YLF e LLF respectivamente. Os valores obtidos para a energia do fônon de baixa frequência estão em concordância com os valores que constam da literatura (330cm^{-1} (YLF) e 335cm^{-1} (LLF)).

A partir destes resultados podemos inferir que as duas etapas consecutivas do processo multifotônico que envolvem transições f-f podem ser assistidas por fônons de baixa frequência (com energias menores que 570cm^{-1}) que comumente participam destas transições.

V.4. Posição dos níveis atingidos pela excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} nos Cristais YLF, LLF e BaYF.

A partir dos espectros de excitação à 8,4K, foi possível determinarmos as posições dos níveis de energia atingidos na configuração $4f^25d$ do íon de Nd^{3+} nas diferentes matrizes hospedeiras, pois a excitação à baixa temperatura garante que somente o sub-nível mais baixo do multipletto $^4I_{9/2}$ esteja populado. O segundo sub-nível deste multipletto localizado em 132cm^{-1} , possui uma fração de população da ordem de 10^{-5} nesta temperatura (8,4K), fração esta que pode ser facilmente calculada utilizando-se a equação de Boltzmann para distribuição de populações. O espectro de excitação medido no verde determina a posição dos níveis da primeira banda da configuração, o estado $4f^2(^3H)5d [^4K_{11/2}]$ (primeira banda) e o espectro de excitação no azul determina a segunda banda, o estado $4f^2(^3H)5d [^4K_{9/2}]$ (segunda banda). As posições dos níveis da configuração $4f^25d$ nos cristais de Nd:YLF e Nd:LLF atingidos no processo multifotônico de ordem 3 (3 fótons) estão relacionadas nas tabelas V.4.1 e V.4.2. As posições destes níveis foram determinadas nas polarizações σ e π para os cristais de YLF, LLF.

Tabela V.4.1. Níveis excitados da configuração $4f^25d$ do íon de Nd^{3+} com E paralelo ao eixo c, obtidos a partir dos espectros de excitação medidos à 8,4 K

YLF (E per c)	LLF (E per c)
Posição do nível (cm^{-1})	Posição do nível (cm^{-1})
$4f^2(^3H)5d [^4K_{9/2}]$ (2nd)	$4f^2(^3H)5d [^4K_{9/2}]$
$\lambda_{\text{máx}}(\text{exc}) = 479,4 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{máx}}(\text{exc}) = 479,4 \text{ nm}$
63291,1	63279,1
63050,4	63047,7
62897,0	62828,5
62814,8	62576,9

62583,4	62360,9
62423,3	62216,1
62231,6	
$4f^2(^3H)5d [^4K_{11/2}](1st)$	$4f^2(^3H)5d [^4K_{11/2}]$
$\lambda_{m\acute{a}x(exc)} = 516,2 \text{ nm}$	$\lambda_{m\acute{a}x(exc)} = 516,5 \text{ nm}$
59663,5	59290,9
59437,7	59004,0
59036,5	58818,9
58691,2	58675,1
58111,4	58075,4
57673,4	57653,5
57545,1	57518,6
57103,7	57080,9
56704,3	56658,3
56595,2	-
56359,2	-

Tabela V.4.2. Níveis excitados da configuração $4f^2 5d$ do íon de Nd^{3+} com E paralelo ao eixo c, obtidos a partir dos espectros de excitação medidos à 8,4 K.

YLF (E par c)	LLF (E par c)
Posição do nível (cm^{-1})	Posição do nível (cm^{-1})
$4f^2(^3H)5d [^4K_{9/2}]$	$4f^2(^3H)5d [^4K_{9/2}]$
$\lambda_{m\acute{a}x(exc)} = 479,6 \text{ nm}$	$\lambda_{m\acute{a}x(exc)} = 479,6 \text{ nm}$
63315,2	63321,9
63029,2	63002,7
62860,1	62870,7
62545,6	62546,9
62425,9	62447,9
$4f^2(^3H)5d [^4K_{11/2}]$	$4f^2(^3H)5d [^4K_{11/2}]$
$\lambda_{m\acute{a}x(exc)} = 510,7 \text{ nm}$	$\lambda_{m\acute{a}x(exc)} = 510,8 \text{ nm}$
59355,4	59290,9
59270,9	59058,6
59038,8	58710,7
58807,4	58482,9

58730,2	58097,9
58510,3	57497,7
58113,7	57126,5
57593,7	56950,8
57465,8	56608,4
57164,6	56352,8
57000,6	
56587,8	
56341,2	

Os níveis da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} para o cristal de BaYF estão relacionados na tabela V.4.3.

Tabela V.4.3. Níveis de energia da banda de excitação $4f^25d$ (1st)
Nd:BaYF medidos à 8.4K (sem polarização).

Nd:BaYF (T=8,4K)	
Posição do nível de energia (cm^{-1})	
$4f^25d$ (1st)	$4f^25d$ (2nd)
$\lambda_{max} (exc) = 510,3 \text{ nm}$	$\lambda_{max} (exc) = 475,9 \text{ nm}$
59838	64400
59667	63990
59319	63807
59148	63696
59088	63600
58818	63471
58605	63300
58479	63183
58248	63027

O fato de somente o sub-nível mais baixo do estado $^4I_{9/2}$ estar populado, permitiu-nos determinar a posição em energia dos níveis localizados nas primeiro e segundo estados excitados (bandas) da configuração $4f^25d$, simplesmente identificando os máximos de excitação nas bandas do azul e do verde medidas nos diferentes cristais

(8,4K), convertendo estes comprimentos de onda em energia (cm^{-1}) e por fim multiplicando os valores obtidos por um fator 3. A partir dos resultados obtidos e mostrados nas tabelas V.4.1, V.4.2 e V.4.3, vimos que as bandas de excitação dos três cristais estão localizadas em posições em energia muito próximas.

V.5. Emissões da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} medidas na região do VIS-UV para os cristais de YLF, LLF e BaYF

Os espectros de emissão rápida (35 ns) do íon de Nd^{3+} proveniente do mínimo da configuração $4f^25d$ (primeira banda(1st)) foram medidos à 300 K para as diversas amostras cristalinas de YLF e LLF dopados com 1mol% de Nd^{3+} e BaYF dopado com ~1,6mol% (do mesmo íon). Nessas medidas, as amostras foram colocadas dentro de uma câmara de vácuo em forma de uma cruzeta com seis saídas e duas janelas ópticas alinhadas para excitação. A câmara de vácuo é conectada no selo de vácuo do slit de entrada do monocromador do VUV, sendo que uma lente de MgF_2 está precisamente posicionada dentro da câmara de vácuo entre a amostra e a entrada do "slit" do monocromador para a coleção e injeção do sinal de luminescência coletado a 90 graus da excitação laser. Todo o sistema (monocromador e câmara da amostra) é evacuado continuamente por uma bomba turbo molecular de 100 mm de diâmetro da Pfeifer, propiciando um vácuo dinâmico de 1×10^{-5} Torr. Esse vácuo foi verificado ser suficiente para não introduzir alterações nos espectros medidos na região de 170-195 nm. A região espectral de sensibilidade do sistema de detecção vai de 120 a 300 nm e que utiliza uma fotomultiplicadora pequena e de baixo ruído elétrico/térmico da Hamamatsu, tipo "side on and solar blind", com catodo especial e janela de MgF_2 , com tempo de resposta de 1 ns. Medidas de emissão à 8,4 K não foram possíveis de se efetuar com este sistema, pois não dispunhamos de uma conexão de vácuo que acoplasse a cabeça óptica do criostato refrigerador com a entrada do "slit" do monocromador do VUV. Para estas medidas, há necessidade de se instalar uma pequena lente de MgF_2 entre essas duas conexões para a coleção e injeção do sinal de luminescência no monocromador (de forma semelhante ao que já temos instalado na câmara de amostras (cruzeta) para medidas a temperatura ambiente). Assim sendo, os espectros de luminescência no VUV foram medidos somente à 300K. Utilizando o

monocromador VUV no arranjo descrito no *item IV.3*, medimos as emissões UV rápidas do Nd^{3+} nos diferentes cristais. A partir da excitação multifotônica em três etapas na região do visível foi possível estudarmos as emissões rápidas na região do UV ($\tau_r \sim 35\text{ns}$) que partem do fundo da configuração $4f^2 5d$ e envolvem elétrons localizados na camada $5d$ e na camada $4f^2$ para os cristais de YLF, LLF e BaYF. Os espectros obtidos são mostrados nas **figuras V.5.1, V.5.2 e V.5.3** respectivamente.

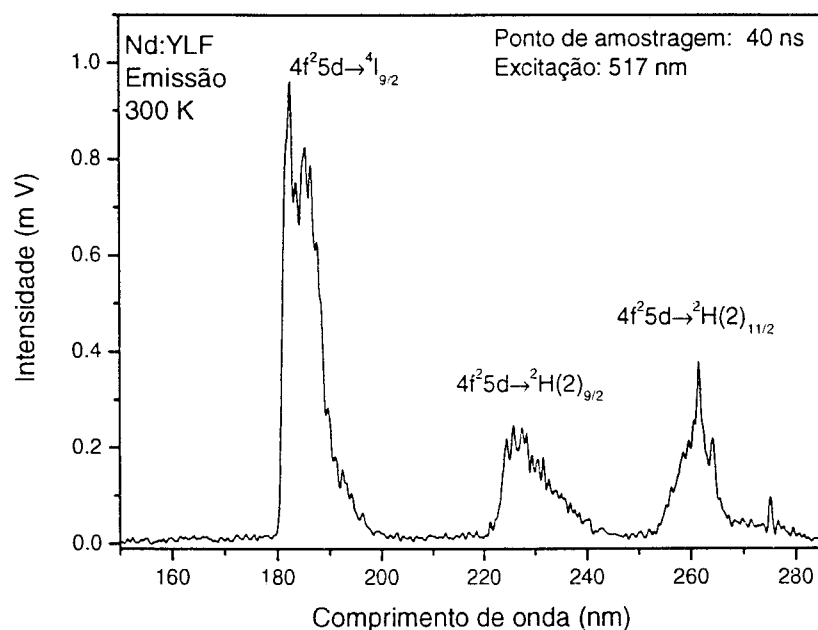


Figura V.5.1. Espectros de emissão do Nd^{3+} na região do UV (rápida) no cristal de YLF à 300K e em alto vácuo (1×10^{-5} Torr).

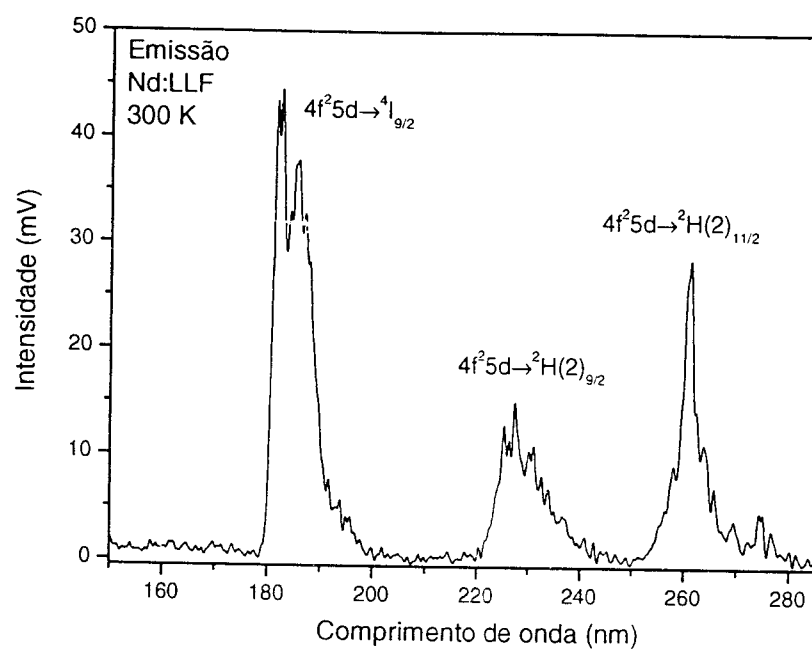


Figura V.5.2. Espectro de emissão do Nd^{3+} na região do UV (rápida) no cristal de LLF à 300K e em alto vácuo (1×10^{-5} Torr).

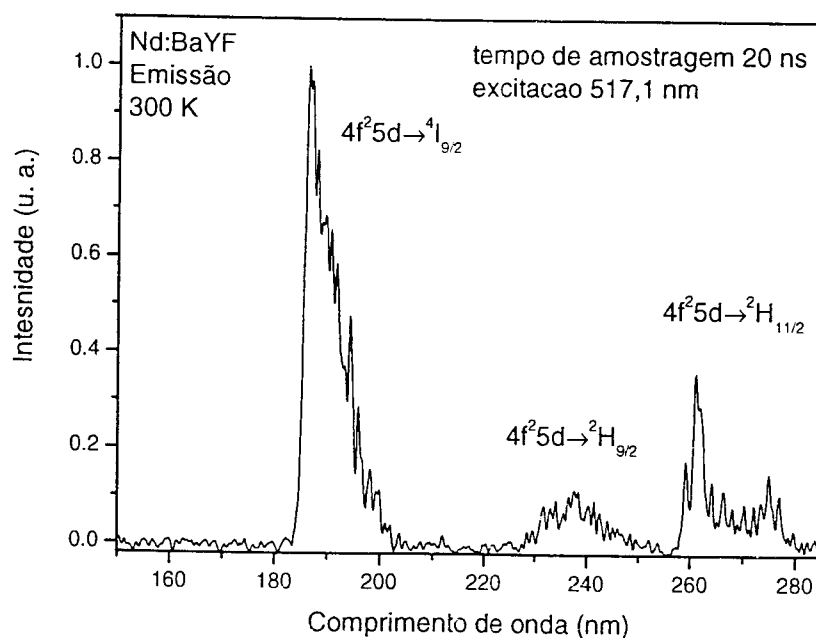


Figura V.5.3. Espectro de emissão do Nd^{3+} na região do UV (rápida) no cristal de BaYF à 300K e em alto vácuo (1×10^{-5} Torr).

A primeira banda de emissão está centrada em 182 nm nos cristais de YLF e LLF e em 186nm no cristal de BaYF e corresponde à transição $4f^25d \rightarrow {}^4I_{9/2}$. A banda de emissão centrada em 230nm (YLF e LLF) e em 238 (BaYF) corresponde à transição $4f^25d \rightarrow {}^2H(2)_{9/2}$ e a banda de emissão em torno de 262 (YLF e LLF) e 272 (BaYF) corresponde a transição $4f^25d \rightarrow {}^2H(2)_{11/2}$. A **figura V.5.4** mostra a medida das bandas de emissão UV do Nd^{3+} no cristal de YLF feita anteriormente utilizando o monocromador Kratos efetuada com a amostra colocada no ar.

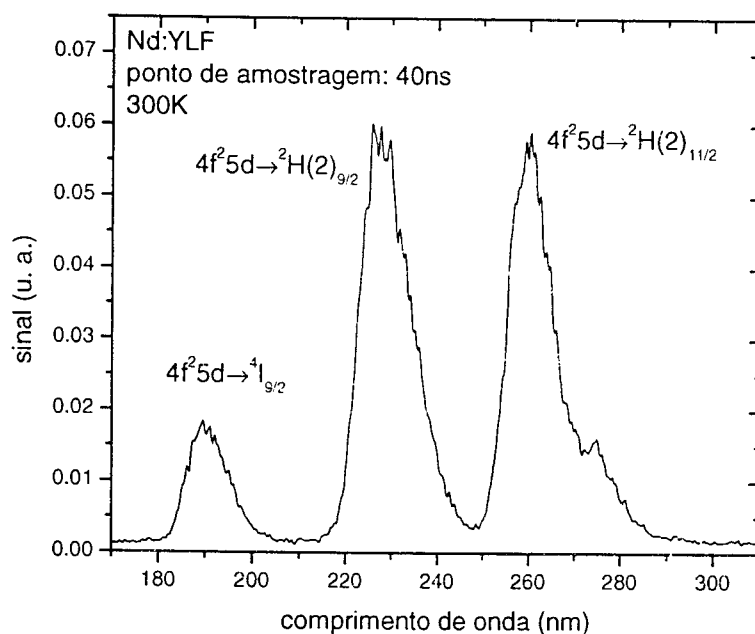


Figura V.5.4. Espectro de emissão do Nd:YLF (A excitação foi em 517 nm) medido à temperatura ambiente com o monocromador Kratos (amostra colocada no ar).

Ao compararmos qualquer dos espectros de emissão efetuado no vácuo (**figura V.5.1**, por exemplo) com o efetuado no ar (**figura V.5.4**), observamos que a banda de emissão centrada em 180nm sofre forte atenuação pela absorção do oxigênio do ar. Nós calculamos que a emissão antes de ser detectada na fotomultiplicadora percorria uma distância no ar de ~1,35m o que causava uma forte atenuação da banda em torno de 180nm. Esta atenuação distorcia a banda, mudando o perfil de linha da mesma e deslocando aparentemente o máximo de emissão para 186nm.

A **figura V.5.5** tem por finalidade a comparação entre os espectros de emissão UV do Nd^{3+} nos cristais de YLF e BaYF medidos em vácuo.

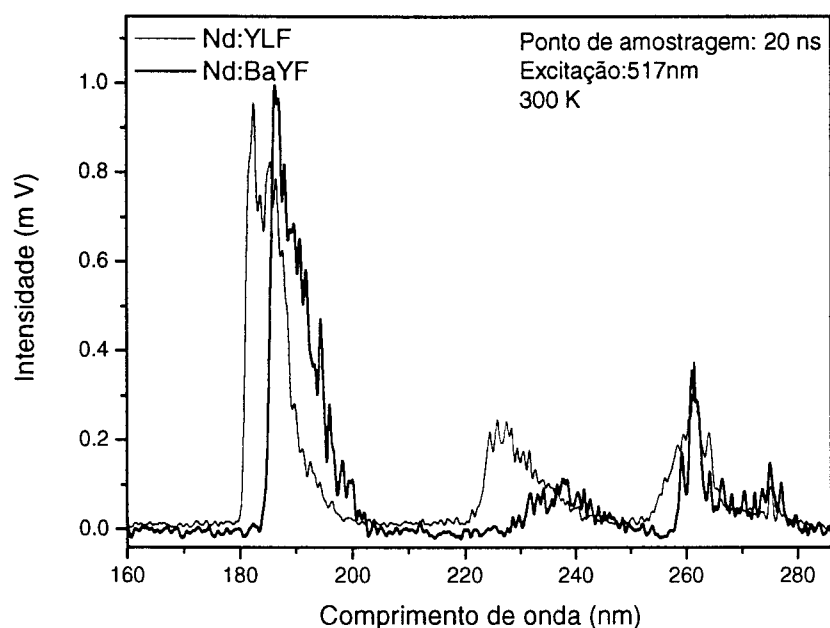


Figura V.5.5. Espectros de emissão do Nd^{3+} na região do UV (rápida) nos cristais de YLF e BaYF à 300 K em alto vácuo (1×10^{-5} Torr).

Ao analisarmos os espectros mostrados na figura acima, notamos um deslocamento das bandas de emissão UV medidas no cristal de BaYF, na direção de menor energia, com relação às bandas medidas no YLF. O máximo da banda de emissão na região de 185nm do Nd^{3+} no BaYF sofre um deslocamento de aproximadamente 1250cm^{-1} na direção de menor energia. Este deslocamento está relacionado ao efeito do aumento do campo cristalino da matriz hospedeira quando se muda do YLF para o BaYF. O campo mais intenso produz um estado mais ligado da configuração $4f^25d$, fazendo com que haja uma diminuição da energia de ionização da camada $4f^3$.

Para investigarmos todas as possíveis emissões da configuração $4f^25d$ na região do UV-VUV, excitamos os cristais em um processo multifotônico em três etapas na região do azul (475nm). Isto permite atingirmos o segundo estado excitado da configuração $4f^25d$ localizado aproximadamente em 63000cm^{-1} . Verificamos que a primeira emissão medida (em torno de 180nm) corresponde a diferença de energia entre o fundo da configuração $4f^25d$ e o estado fundamental. Desta forma, vimos que o fundo da configuração $4f^25d$ está localizado em $\sim 55000\text{cm}^{-1}$ no cristal de YLF e

$\sim 53000\text{cm}^{-1}$ no cristal de BaYF. Isto corrobora com os resultados obtidos por Dooley¹⁰² (discutidos no item III.5.2), confirmando o fato de que somente o fundo da configuração emite. Ao compararmos os espectros da emissão rápida na região de 180nm relacionada a primeira banda de emissão, verificamos que o máximo da banda ocorre em 182nm para o YLF e se desloca para 186 nm no cristal BaYF. Essa primeira banda, também de maior energia corresponde à transição eletrônica do fundo da configuração $4f^25d$ para o estado fundamental $^4I_{9/2}$. Já uma segunda banda que encontra-se sobreposta a esta no lado de menor energia e não separada espectralmente ocorre com máximo em 185nm para o YLF e 191nm para o BaYF. Essa segunda banda de emissão é devido a transição para o segundo estado excitado $^4I_{11/2}$. Observamos também mais duas bandas que ocorrem devido a transições para o terceiro ($^2H(2)_{9/2}$) e para o quarto ($^2H(2)_{11/2}$) estados excitados do Nd^{3+} . A terceira banda de emissão possui máximo em 230nm (YLF) e 238nm (BaYF), enquanto a quarta banda de emissão possui máximos em 262nm e 272nm para os cristais de YLF e BaYF, respectivamente.

Medimos também as emissões rápidas em torno de 370nm do Nd^{3+} no cristal de YLF. Esta medida foi necessária para o cálculo da seção de choque de absorção equivalente em um processo de excitação multifotônica de 2 fótons em 355nm (3ω do Nd:YAG). O resultado é apresentado na **figura V.5.6**.

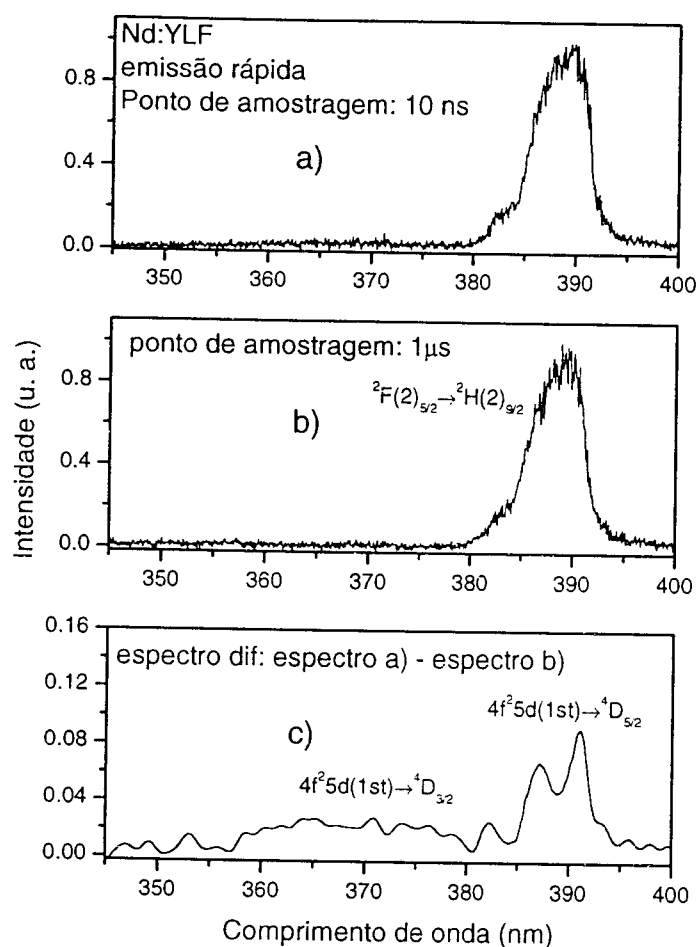


Figura V.5.6. Espectros de emissão rápida (ponto de amostragem de 10ns) (a), lenta com ponto de amostragem de 1μs (b) e o espectro diferença (c= a - b), medido pela excitação laser em 516nm com energia média de 10 mJ.

Utilizando-se a técnica de espectroscopia de emissão resolvida no tempo foi possível separarmos a emissão proveniente da configuração $4f^25d$ com tempo de vida de 35ns, da emissão lenta com tempo de vida de 8μs proveniente da camada ${}^2F(2)_{5/2}$ (emissão dominante). A diferença entre os espectros medidos com ponto de amostragem de 10ns e o medido com ponto de amostragem de 1μs revela o espectro de emissão proveniente da configuração $4f^25d$ (emissão rápida) conforme mostra a **figura V.5.6(c)**. O espectro de emissão mostrado na **figura V.5.6** corresponde à absorção recíproca do segundo fóton de 355nm envolvido na excitação multifotônica em duas etapas e pode ser calculada pelo método de McCumber modificado (*eq. V.7*). As absorções (2 fótons de 355nm) envolvidas no processo de excitação da configuração

$4f^25d$ obedece a seguinte sequência: $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2}$ (primeira etapa) e $^4D_{3/2} \rightarrow 4f^25d(1st)$ (segunda etapa).

V.5.1. Investigação das estruturas finas na banda de emissão UV

Observamos estruturas finas presentes na banda de emissão rápida em 262 nm proveniente da configuração $4f^25d$ para o Nd^{3+} no cristal de YLF e BaYF medidos à 300K, conforme é mostrado com maiores detalhes na **figura V.5.1.1**. Os picos de emissão estreitos (indicados na **figura V.5.1.1** pelo símbolo (*)), são provenientes da transição de estados localizados dentro da configuração $4f^25d$ produzidos pela fraca interação Coulombiana do elétron 5d com os elétrons da camada $4f^2$ e acoplamento spin-órbita. Esses estados são identificados pela notação $^4K_{11/2}(5d)$ gerados pela interação com acoplamento LS, já mencionado na literatura, porém ainda não observado para o Nd^{3+} .¹⁶ A pequena área sob essas bandas estreitas comparadas com a área total sob a banda larga de natureza vibrônica proveniente da interação do elétron 5d com o campo cristalino, reflete a fraca interação Coulombiana do elétron 5d com a camada $4f^2$ como previsto teoricamente para os íons terras raras mais leves como o Nd^{3+} .

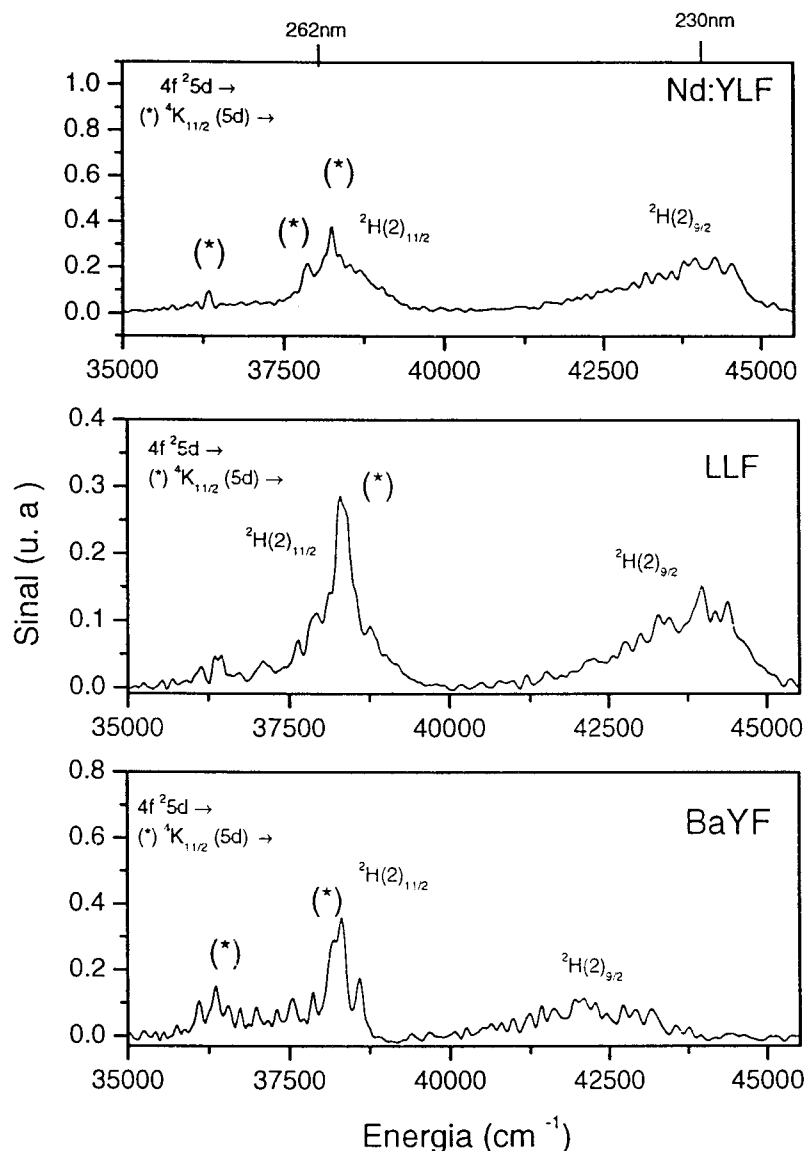


Figura V.5.1.1. Nessa figura mostramos em maior detalhes a terceira (230 nm) e a quarta bandas de emissão rápida (262 nm) proveniente da configuração $4f^25d$ após a excitação laser pulsada em 517 nm à 300 K com $E=10$ mJ, para os cristais de Nd:YLF, Nd:LLF e Nd:BaYF. O símbolo (*) indica os picos provenientes de estados localizados dentro dessa configuração, identificados como $^4K_{11/2}(5d)$.

A figura V.5.1.1 mostra as bandas de emissão em 230 e 262nm nos cristais de YLF, LLF e BaYF. Dentre os três espectros, podemos observar que a melhor medida é a efetuada para o cristal de YLF, uma vez que esta medida é a que apresenta maior razão sinal/ruído e portanto, os picos estreitos da estrutura fina

puderam ser melhor observados. A banda de emissão em 262nm apresenta a ocorrência de linhas finas (em 38303, 38500 e 36000 cm^{-1}) indicadas pelo símbolo (*) sobrepostas à banda vibrônica mais larga. Estas linhas finas são provenientes de estados localizados produzidos pela interação do elétron 5d com os elétrons $4f^2$. O fato de somente a banda de emissão em 262nm apresentar as linhas finas pode estar relacionada à energia da transição. Como a diferença de energia da transição em 262nm é a menor entre as três principais emissões UV da configuração $4f^25d$, ocorre nesse caso um aumento da interação do elétron 5d com os elétrons da camada $4f^2$, durante a transição eletrônica, pois o efeito de perturbação aumenta com a diminuição da energia da transição.

As figuras V.5.1.2(a) e V.5.1.3(a) mostram de forma destacada as estruturas finas sobrepostas à banda vibrônica na banda de emissão em 262nm nos cristais de Nd:YLF e Nd:BaYF respectivamente.

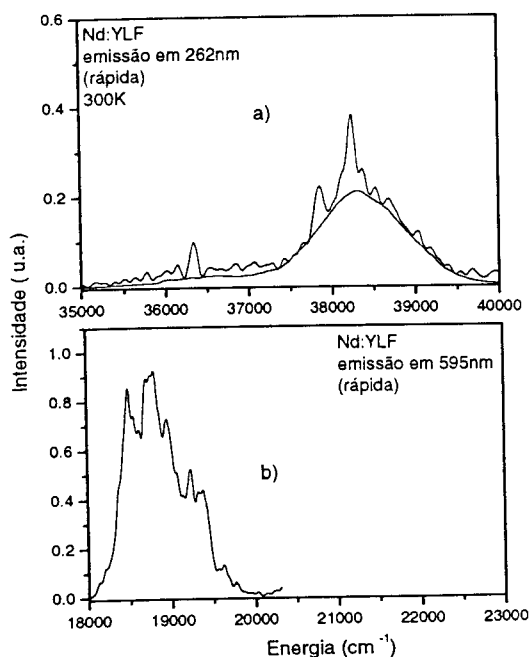


Figura V.5.1.2. Espectros de emissão do Nd^{3+} no cristal de YLF em 262nm (a) e em 595nm (b) provenientes da configuração $4f^25d$ após a excitação laser pulsada em 517nm a 300 K com $E=10$ mJ.

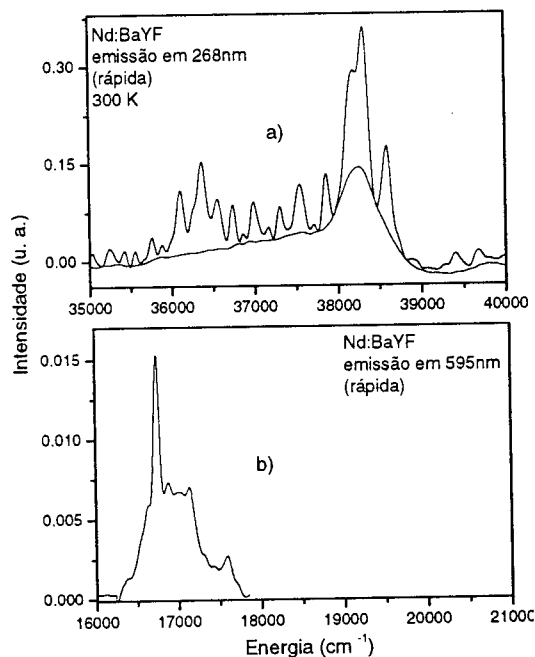


Figura V.5.1.3. Espectros de emissão do Nd^{3+} no cristal de BaYF em 268nm (a) e em 595nm (b) provenientes da configuração $4f^25d$ após a excitação laser pulsada em 517nm a 300 K com $E=10$ mJ.

As figuras V.5.1.2(b) e V.5.1.3(b) mostram a banda de emissão na região do verde para os dois cristais. Nelas, podemos observar que a banda na região do visível sofre um estreitamento, tendo aproximadamente a metade da largura da banda de emissão em 262nm (UV). Este efeito é reflexo da energia da transição, pois à medida que a energia da transição torna-se menor, mais esta transição assume características de transição f, tal qual o estreitamento. Não obstante, a proporção da área da estrutura fina aumenta quando mudamos a rede do YLF para o BaYF (23→42%). A tabela V.5.1.1 mostra a porcentagem das áreas das bandas com estruturas finas e a porcentagem da área da banda vibrônica causada pelo acoplamento do elétron 5d com a rede (Γ_1).

Tabela V.5.1.1. Razão entre as áreas que refletem as características das estruturas da transições f-d.

Cristal	${}^4K_{11/2}$	Γ_1
YLF	23%	77%
LLF	36%	64%
BaYF	42%	58%

A partir dos dados apresentados na tabela V.5.1.1, podemos concluir que quanto maior intensidade do campo cristalino maior é a porcentagem observada da transição ${}^4K_{11/2}(5d) \rightarrow {}^2H(2)_{11/2}$ comparada a banda relativa a transição $4f^25d \rightarrow {}^2H(2)_{11/2}$.

V.5.2. Investigação de luminescência visível proveniente da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} nos cristais de YLF e BaYF

Usando a excitação laser sintonizável na região do azul em 479,3nm com energia de ~12 mJ, observamos duas novas bandas de emissão na região do visível: uma banda centrada na região do verde e outra centrada na região do amarelo. Investigando estas emissões utilizando a técnica de espectroscopia de emissão resolvida no tempo, descobrimos que três estados excitados do Nd^{3+} contribuem para o sinal luminescente medido: os estados ${}^4G_{7/2}$, ${}^2F(2)_{5/2}$ e o primeiro estado excitado da

configuração $4f^25d$. Medimos duas bandas de emissão provenientes do estado excitado $^4G_{7/2}$ (atingido na primeira etapa da absorção) com picos em 529 e 590nm exibindo um tempo de vida luminescente de 8,5ns (τ_1) para o YLF. Observamos também uma banda de emissão em 540nm com tempo de vida de 8 μ s proveniente do estado excitado $^2F(2)_{5/2}$ atingido pelo segundo fóton. O fundo da configuração $4f^25d$ apresentou duas bandas de emissão distintas com picos em 535 e 595nm com tempo de vida de 35ns (τ_2) no YLF, atingida pela absorção do terceiro fóton de 479,3nm. As três emissões puderam ser espectralmente discriminadas utilizando a técnica de espectroscopia resolvida no tempo, na qual foi utilizado um “boxcar averager” operando em modo “static gate”, onde o ponto de amostragem foi previamente escolhido de acordo com a constante de tempo do nível emissor de interesse.

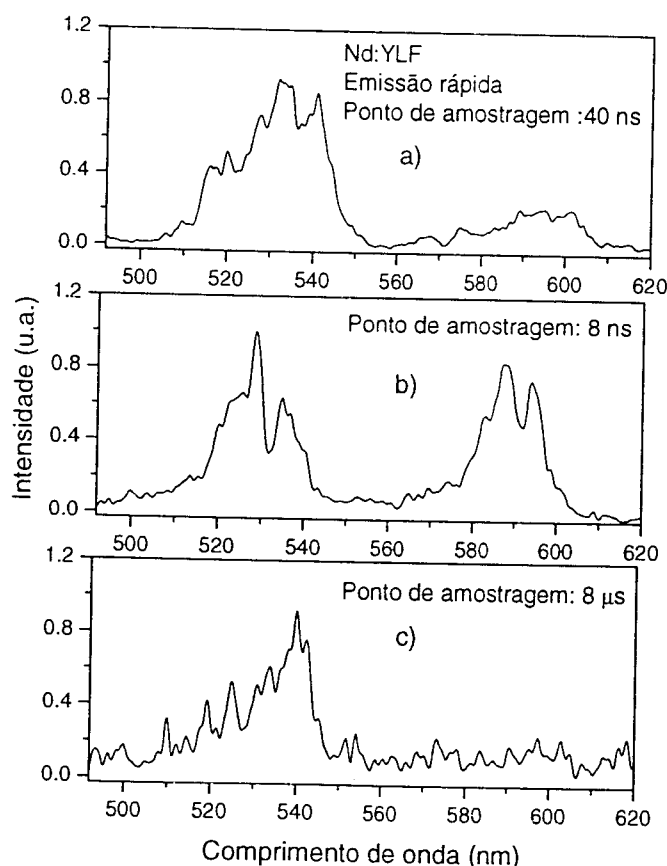


Figura V.5.2.1. Espectros de emissão do Nd^{3+} no cristal de YLF mostrando a discriminação temporal das emissões da configuração $4f^25d$ na região do visível obtidos pela excitação laser pulsada em 479,3nm e energia média de 12mJ. As transições são: a) $4f^25d \rightarrow ^2H(2)_{11/2}$ (535nm), $^2F_{5/2}$ (595nm); b) $^4G_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (530nm), $^4I_{11/2}$ (590nm); c) $^2F(2)_{5/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ (540nm).

A **figura V.5.2.1** mostra estas três emissões discriminadas temporalmente. Um ponto de amostragem de 8ns foi escolhido para discriminar o espectro de emissão do nível $^4G_{7/2}$. Foi utilizado um ponto de amostragem de 40 ns para a medida do espectro de emissão proveniente da configuração $4f^25d(1st)$. Por outro lado, o espectro de luminescência do nível $^2F(2)_{5/2}$ foi observado utilizando-se um ponto de amostragem de 8 μ s. A **figura V.5.2.1(a)**, **V.5.2.1(b)** e **V.5.2.1(c)** mostram os espectros de luminescência medidos dos estados excitados $4f^25d(1st)$, $^4G_{7/2}$ e $^2F(2)_{5/2}$, respectivamente. A excitação laser em 479,3 nm eficientemente induz a excitação da configuração $4f^25d$ produzindo duas novas bandas de emissão rápida ($\tau \sim 35$ ns) no visível em 535 e 595nm, além das bandas de emissão já conhecidas no UV (180, 230 e 262nm). Estas emissões partem do estado relaxado da configuração $4f^25d$ situado $\sim 55000\text{cm}^{-1}$ que chamamos de “relaxed excited state” (RES). As emissões rápidas em 535 e 595nm possuem um tempo de vida da ordem de 36ns consistente com o tempo de vida das emissões do UV (180, 232 e 262nm), que certamente são provenientes do fundo da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} no cristal de YLF. Em adição, estas emissões rápidas observadas na região do visível apresentaram-se pouco polarizadas, o que é uma característica das transições f-d, semelhante ao observado para as medidas de emissões rápidas do UV anteriormente mencionadas (*item III.5*).

De acordo com nossas observações, a emissão lenta na região do verde centrada em 540nm (no YLF) é proveniente do nível $^2F(2)_{5/2}$ excitado pela absorção do segundo fóton em 479,3nm (azul). Uma importante conclusão é que ambas as razões de ramificação de luminescência dos níveis $4f^25d(1st)$ e $^2F(2)_{5/2}$ devem ser recalculadas levando-se em consideração estas novas emissões observadas na região do visível. A **figura V.5.2.2** mostra o decaimento temporal da luminescência em 588nm com duas componentes: $\tau_1=9$ ns e $\tau_2=34$ ns. A contribuição da emissão do estado $^4G_{7/2}$ é de 77% (estado excitado na primeira etapa do processo multifotônico) e a contribuição da configuração $4f^25d$ é de 22%. O ajuste obtido foi efetuado utilizando-se dois decaimentos exponenciais.

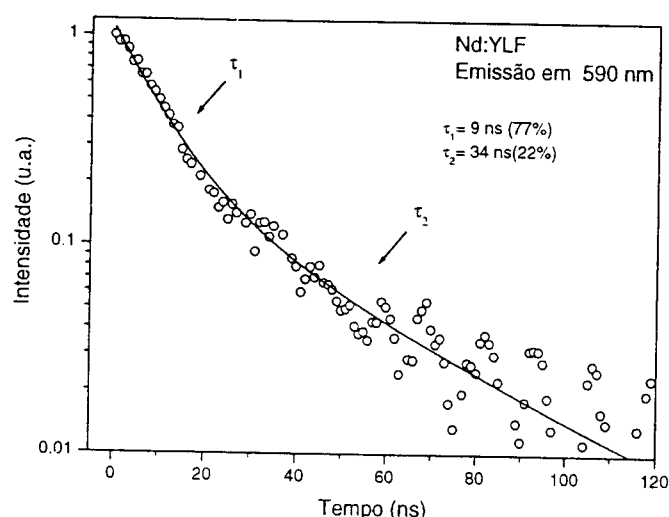


Figura V.5.2.2. Tempo de vida luminescente do nível $^4G_{7/2}$ e $4f^25d$ do Nd:YLF à temperatura ambiente.

O ajuste obtido mostra claramente duas constantes de tempo: uma em 9ns (τ_1) e outra em 34ns(τ_2) . O fato do nível $^4G_{7/2}$ ter um tempo de vida mais rápido do que o esperado para uma transição permitida por paridade indica claramente a presença de um forte processo de decaimento não radiativo que diminui acentuadamente a eficiência de luminescência do nível $^4G_{7/2}$.

A configuração $4f^25d(1st)$, que é excitada em um processo que envolve a absorção sequencial em três etapas, contribui com 22% da luminescência na região do visível. Desta forma, o estado excitado $^2F(2)_{5/2}$ que é atingido pelo processo multifotônico em duas etapas, contribui somente com 1% de todo o sinal luminescente na região do visível.

Medimos também as emissões provenientes da configuração $4f^25d$ na região do visível no cristal de Nd:BaYF. A **figura V.5.2.3** mostra as emissões discriminadas temporal e espectralmente. Para o Nd^{3+} na matriz de BaYF foram escolhidos outros pontos de amostragem: 8ns para discriminar o espectro de emissão do nível $^4G_{7/2}$, e 60ns para a discriminação da luminescência proveniente do estado excitado $4f^25d(1st)$. Para a observação da luminescência proveniente do nível $^2F(2)_{5/2}$ utilizamos o ponto de amostragem em 1 μs .

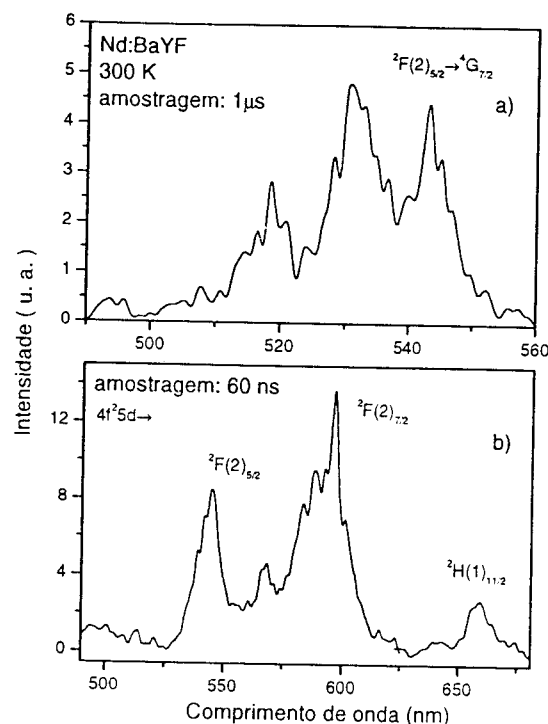


Figura V.5.2.3. Espectros de emissão na região do visível medido para o cristal de BaYF discriminadas temporal e epectralmente utilizando-se excitação pulsada em 476,3nm com $E \sim 10\text{mJ}$.

A **figura V.5.2.3** mostra o espectro de luminescência dos estados excitados $4f^25d(1st)$ e $^2F(2)_{5/2}$ do Nd^{3+} no cristal de BaYF, medidos pela técnica de espectroscopia resolvida no tempo. A excitação laser na região do azul em 476,3nm foi utilizada nestas medidas, pois este comprimento de onda é capaz de induzir o processo de excitação da configuração $4f^25d$ de forma eficiente. Observamos então as bandas de emissão em torno em 535 e 595nm provenientes da configuração $4f^25d$. Estas emissões rápidas em 535 e 595 nm possuem tempo de vida da ordem de 25ns, o que está consistente com os tempos de vida das emissões UV rápidas observadas no BaYF centradas em 191, 238 e 272 nm, e que também são provenientes do fundo da configuração $4f^25d$. As emissões rápidas mostraram-se pouco polarizadas o que é característico das transições f-d. A observação destas bandas de emissão rápida do Nd^{3+} no BaYF são importantes para a determinação da secção de choque de absorção do estado excitado e também para o cálculo da razão de ramificação da luminescência da configuração $4f^25d$.

V.6. Medidas das emissões do nível $^2F(2)_{5/2}$ do Nd^{3+} nos cristais de YLF e BaYF

Medimos também as emissões do Nd: BaYF provenientes do nível $^2F(2)_{5/2}$, com o intuito de calcularmos a razão de ramificação deste nível. O nível $^2F(2)_{5/2}$ é excitado pela absorção de dois fótons na região do visível (excitação no azul ou verde). As emissões típicas do nível $^2F_{5/2}$ nos cristais de BaYF e YLF são mostradas na figura V.6.1(a) e (b), respectivamente.

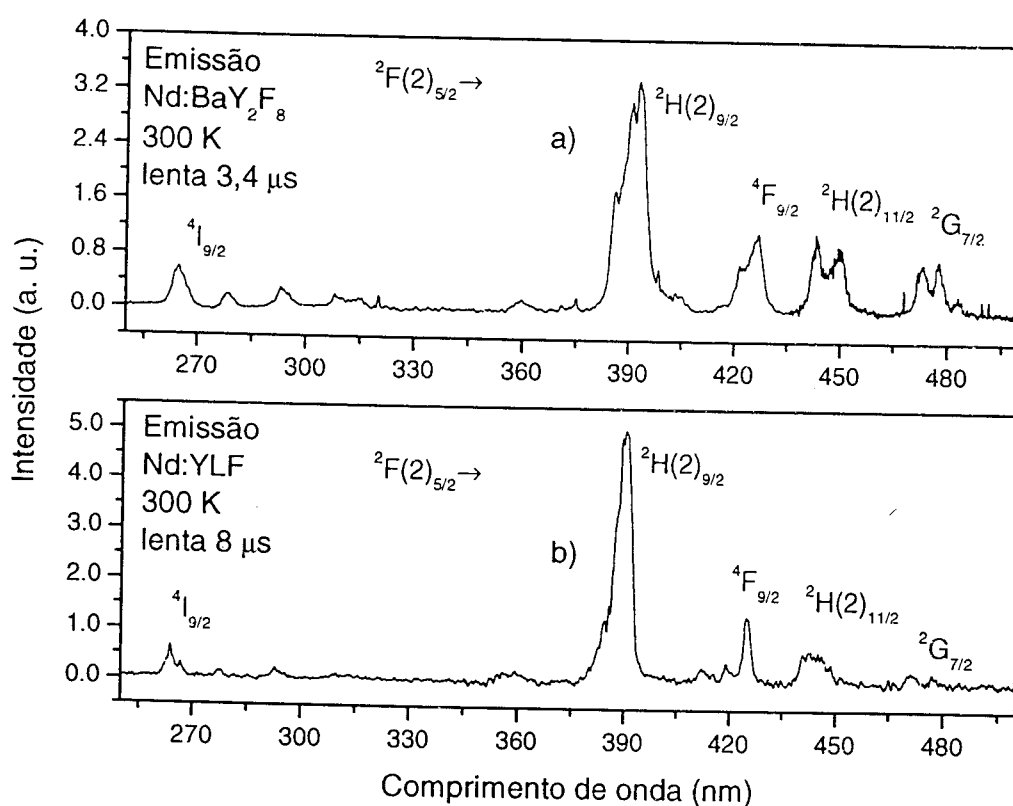


Figura V.6.1. Espectro das emissões lentas do Nd^{3+} nos cristais de BaYF e YLF na região do UV-VIS à temperatura ambiente. a) medida com ponto de amostragem de 3,4μs e b) medida com ponto de amostragem em 8μs.

Estas emissões apresentam tempo de vida característico de 8μs para o cristal de YLF e LLF e de 3,5μs para o cristal de BaYF. Elas são fortemente polarizadas, sendo que a emissão mais intensa ocorre em 392nm nos três cristais medidos. Tipicamente, as emissões internas da camada $4f^3$ do íon de Nd^{3+} são compostas por emissões

envolvendo linhas de fônon zero ⁸⁰(estreitas com 1nm de largura). Estas transições eletrônicas não envolvem acoplamento vibrônico com a rede cristalina. Devido a quebra de degenerescência das transições pela simetria local da rede, várias linhas de fônon zero podem ocorrer em certas posições espectrais superpondo-se de modo a apresentar uma banda estruturada ou espectralmente não resolvida. A **figura V.6.2** mostra em detalhes o espectro da emissão principal na região do UV em 392nm para os cristais de YLF e BaYF.

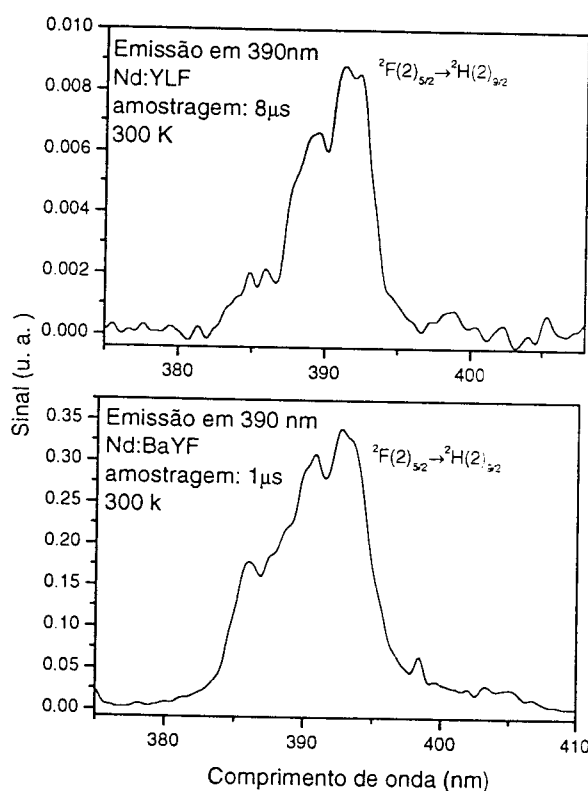


Figura V.6.2. Banda de emissão em torno de 390 nm nos cristais de YLF e BaYF dopados com Nd³⁺ medida à temperatura ambiente.

Verificamos a existência de um deslocamento no máximo da banda de emissão de 15cm⁻¹ quando se muda do BaYF para o YLF. Esta emissão mostrou-se interessante para ser utilizada no projeto de lasers de Nd:YLF ou Nd:BaYF, emissor em 392nm bombeados pelo laser de OPO sintonizado no verde em ~520nm.

V.7. Cálculo da razão de ramificação de luminescência do fundo da configuração $4f^25d(^4K_{11/2})$

A fim de calcularmos de forma correta a razão de ramificação, foi necessário medirmos os espectros de todas as emissões rápidas (medidas com ponto de amostragem em 40ns), além dos espectros de emissão na região do UV, e compararmos com os espectros medidos com o ponto de amostragem em 10 μ s na mesma região espectral. A razão de ramificação foi calculada fazendo-se a razão da área individual de cada banda de emissão pela área total de cada uma das bandas de emissão em função do número de onda (cm^{-1}), a fim de eliminar a dependência da área sob a banda com a posição espectral da mesma. Para o cálculo da razão de ramificação de luminescência utilizamos ainda o espectro das duas novas emissões (rápidas) localizadas na região do visível, uma no verde centrada em 520nm e outra no amarelo centrada em 590nm. De posse de todas essas bandas de emissão pudemos calcular a razão de ramificação β que é dada por :

$$\beta_j = \frac{A_j}{A_T} , \quad (\text{V.1})$$

onde β_j é a razão de ramificação da emissão, A_j é a área individual das bandas e A_T é a área total dada pela soma de todas as áreas dos espectros de emissão da configuração $4f^25d$.

Tabela V.7.1. Razão de ramificação do estado $[^4K_{11/2}]$ da configuração $4f^25d(1st)$ do Nd^{3+} no cristal de YLF.

Emissão UV rápida (nm)	β_j (exp)
182	0,34
186	0,24
230	0,18
262	0,13
365	0,01
535	0,07
595	0,03

A razão de ramificação obtida para o estado [$^4K_{11/2}$] da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} no cristal de YLF é mostrada na **tabela V.7.1**. Neste cálculo, nós assumimos que o estado $4f^25d$ [$^4K_{11/2}$] possui eficiência de luminescência de 100%, porque este nível está situado à 7310 cm^{-1} acima do nível imediatamente inferior ($^2G(2)_{9/2}$), desabilitando o processo de decaimento por multifônons ($N = 10$ se considerarmos o fônon de mais alta energia observado no YLF tendo $\sim 570\text{ cm}^{-1}$).²⁸

De modo análogo, calculamos a razão de ramificação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} no cristal de BaYF. O resultado está na **tabela V.7.2**.

Tabela V.7.2. Razão de ramificação do estado [$^4K_{11/2}$] da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} no cristal de BaYF.

Emissão UV rápida (nm)	β_j (exp)
182	0,44
186	0,34
230	0,07
262	0,11
535	0,015
595	0,026
655	0,005

Neste cálculo, também assumimos que o estado $4f^25d$ [$^4K_{11/2}$] tem eficiência de luminescência de 100%, uma vez que este nível imediatamente inferior ($^2G(2)_{9/2}$) está situado $\sim 6000\text{ cm}^{-1}$ do fundo da configuração $4f^25d(1st)$, o que desabilita o processo de decaimento por multifônons ($N=15$ se considerarmos o fônon de mais alta energia observado no BaYF como tendo $\sim 376\text{ cm}^{-1}$).

A partir dos dados obtidos e relatados nas **tabelas V.7.1 e V.7.2**, podemos inferir que as emissões na região do VUV e UV correspondem a 89% (no YLF) e 96% (no BaYF) de toda a luminescência proveniente do fundo desta configuração.

V.8. Tempo de vida dos estados envolvidos no processo multifotônico da configuração $4f^25d$

Uma das etapas importantes deste trabalho foi a determinação dos tempos de vida dos estados luminescentes atingidos no processo de excitação multifotônica do Nd^{3+} , o que possibilitou a investigação mais detalhada de alguns dos mecanismos envolvidos no processo de desexcitação deste íon. Para esta medida foi utilizado o mesmo aparato experimental de espectroscopia resolvida no tempo de modo que o monocromador analisador permaneça fixo no comprimento de onda observado. O tempo de vida luminescente de um íon num cristal pode ser dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad V.2$$

onde,

τ é o tempo de vida luminescente do nível.

τ_r é o tempo de vida radiativo do nível (calculado).

τ_{nr} é o tempo de vida não radiativo do íon.

Nesta etapa medimos o tempo de vida luminescente dos estados $4f^25d(1st)$ (última etapa do processo multifotônico) e do $^2F(2)_{5/2}$ (segunda etapa no processo de absorção sequencial de três etapas).

V.8.1 Tempo de vida do estado de menor energia da configuração $4f^25d$

O tempo de vida medido para o nível fluorescente do fundo da configuração $4f^25d$ de menor energia situado em $\sim 55000\text{cm}^{-1}$ foi de 35 e 34,8ns para os cristais de YLF e LLF respectivamente. Os resultados estão de acordo com valores encontrados na literatura.⁴⁰

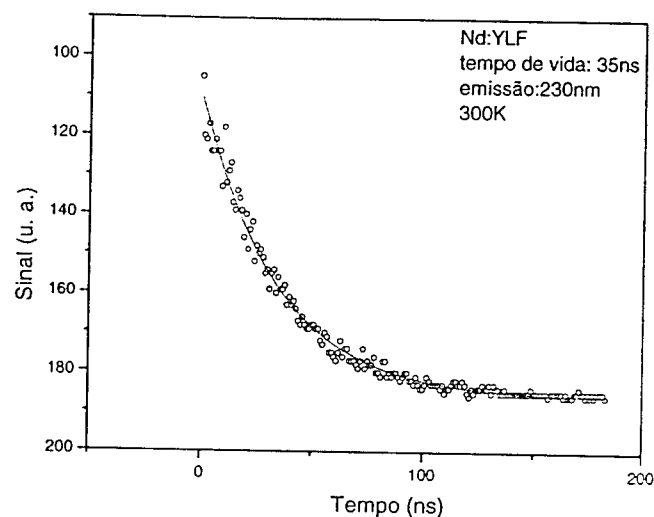


Figura V.8.1.1. tempo de vida de luminescência do nível $4f^25d$ do Nd:YLF.

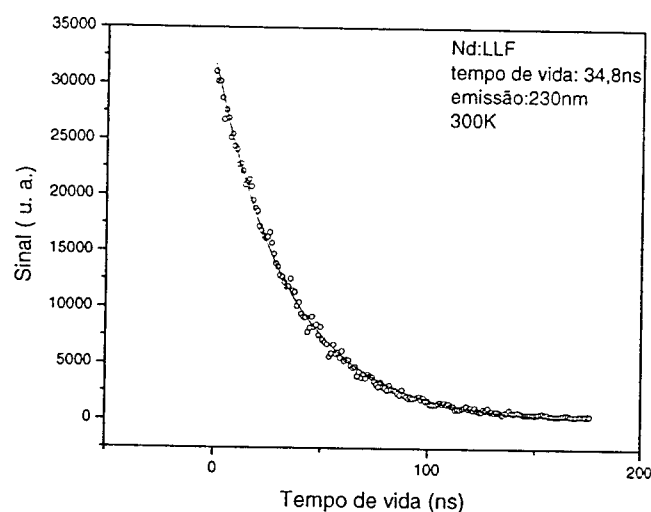


Figura V.8.1.2. tempo de vida de luminescência do nível $4f^25d$ do Nd:LLF (300K).

A partir da monitoração da emissão rápida em 190nm, medimos o tempo de vida luminescente da configuração $4f^25d$, de onde partem as emissões rápidas do íon de Nd^{3+} no cristal de BaYF, conforme é mostrado na **figura V.8.1.3**.

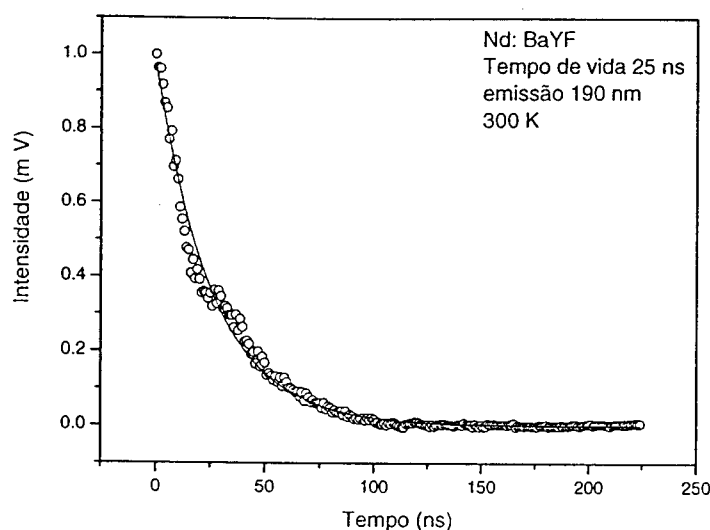


Figura V.9.3. Tempo de vida luminescente da configuração $4f^{25}d$ do Nd^{3+} no cristal de BaYF (300K).

O decaimento observado no BaYF é do tipo exponencial com uma constante de tempo de 25ns. Esse sinal é totalmente eficiente (“full luminescence efficiency”), ou seja, não existem efeitos não radiativos competindo com a luminescência. O tempo de vida do fundo da configuração $4f^{25}d$ do Nd^{3+} é 40% menor do que os medidos para o YLF e LLF (35ns). Este resultado já era esperado pois o campo cristalino proporcionado pelo BaYF é mais forte, fazendo com que a probabilidade de transição por dipolo elétrico aumente com relação ao YLF, o que reduz o tempo de vida do estado excitado.

A eficiência de luminescência da configuração $4f^{25}d$ deve ser total, uma vez que a separação de energia existente entre este nível emissor e o nível imediatamente inferior é grande, da ordem de 7000 cm^{-1} para o YLF e LLF e 6000 cm^{-1} no BaYF. Isto implica que um processo não radiativo deveria ter uma ordem de 10 para o YLF e LLF e 8 para o BaYF, tornando este tipo de processo pouco competitivo (eficiência de $\sim 0,0002\%$) com o decaimento radiativo.

V.8.2. Tempo de vida do estado intermediário $^2F(2)_{5/2}$

O nível $^2F(2)_{5/2}$ é o segundo estado excitado atingido no processo de excitação multifotônico da configuração $4f^{25}d$, e portanto foi investigado em maiores detalhes.

A monitoração do tempo de vida do nível $^2F(2)_{5/2}$ foi efetuada observando-se a emissão mais intensa em 392nm proveniente do mesmo, pela excitação laser pulsada em 517nm (com 10mJ). A **figura V.8.2.1** mostra a curva de decaimento desse nível no YLF.

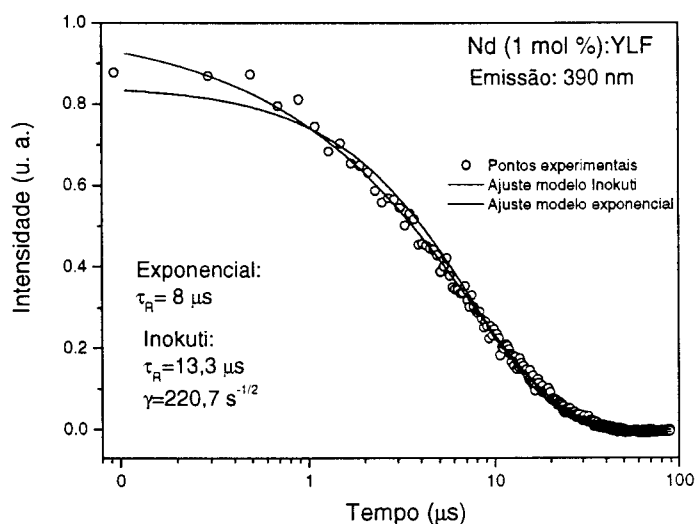


Figura V.8.2.1. Tempo de vida luminescente do nível $^2F(2)_{5/2}$ do Nd^{3+} no cristal de YLF. A curva vermelha foi obtida pelo melhor ajuste por uma exponencial e a curva preta foi obtida pelo ajuste do modelo de Inokuti-Hyriaama.

O decaimento observado é não exponencial e indica ocorrência de um processo de decaimento não radiativo deste nível, provavelmente induzido por uma relaxação cruzada envolvendo dois íons de Nd, sendo um no estado excitado ($^2F(2)_{5/2}$) e outro no estado fundamental ($^4I_{9/2}$). Um processo possível pode envolver os seguintes estados: $(^2F_{5/2}, ^4I_{9/2})_i \rightarrow (^4G_{7/2}, ^4G_{7/2})_f$. Isso explicaria a redução no tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ pois a relaxação cruzada é um processo não radiativo que ocorre em sistemas com concentrações altas ($>1\text{mol}\%$) e compete eficientemente com a transição radiativa. A **figura V.8.2.2** mostra o tempo de vida radiativo do nível $^2F(2)_{5/2}$ no cristal de BaYF.

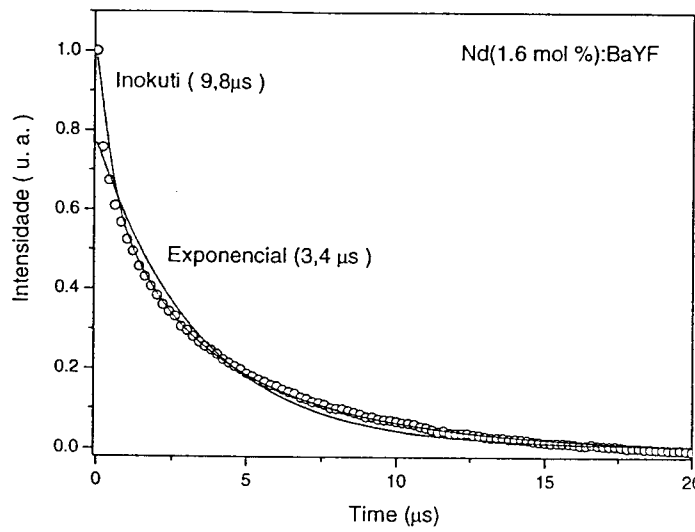


Figura V.8.2.2. Tempo de vida luminescente do nível $^2F(2)_{5/2}$ do Nd^{3+} no cristal de BaYF (300K).

A curva de decaimento do nível $^2F(2)_{5/2}$ no cristal de BaYF é uma exponencial não pura. Análogo ao que aconteceu com YLF, a curva que melhor se ajustou aos pontos experimentais foi a que utilizou o modelo de Inokuti-Hirayama como descrito a seguir. O modelo de Inokuti-Hirayama considera uma transferência de energia $D \rightarrow A$ sem incluir o mecanismo de migração de energia entre os íons doadores. A intensidade de luminescência do doador para uma interação dipolo-dipolo foi descrita como:

$$\phi(t) = \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - \left(\frac{c_A}{c_0} \right) \Gamma \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{1/2} \right] \quad V.3$$

onde $\Gamma(1/2)$ é $\sqrt{\pi}$, τ_D (ou τ_r) é o tempo de vida do nível doador na ausência do aceitador, c_A é a concentração de aceitadores e $c_0^{-1} = 4\pi R_c^3/3$ é a concentração crítica de aceitadores. Neste modelo de desexcitação com transferência de energia não radiativa, a queda de eficiência de luminescência do nível emissor é dada por :

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_r} \quad V.4$$

onde,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \gamma^2 \quad \text{V.5}$$

O parâmetro γ está relacionado ao processo de transferência de energia não radiativo entre os íon de Nd^{3+} , sendo que γ^2 é igual a taxa de transferência em s^{-1} . Se γ for igual a 0, então não existem efeitos não radiativos e a eficiência η_i é unitária. O fato de obtermos um bom ajuste pelo modelo Inokuti-Hirayama indica que o processo de relaxação cruzada entre os níveis $4f(^2F_{5/2}, ^4I_{9/2})_i \rightarrow (^4G_{7/2}, ^4G_{7/2})_f$ é o responsável pelo decréscimo da eficiência de luminescência deste nível tanto no YLF quanto no LLF. No caso do YLF, o efeito de relaxação cruzada é menos pronunciado e a eficiência de luminescência é de 61%. No caso do BaYF a eficiência calculada foi de apenas 28% para uma concentração de Nd^{3+} de 1,6mol%. A **tabela V.8.2.1** relaciona o tempo de vida dos níveis que emitem na região do UV para os cristais de YLF, LLF e BaYF dopados com Nd^{3+} e as respectivas eficiências de luminescência calculadas.

Tabela V.8.2.1. Tempos de vida luminescente dos níveis do Nd^{3+} , obtidos do ajuste utilizando o modelo de Inokuti-Hirayama (eq. V.3). Os valores das eficiências de luminescência estão entre parênteses

Nível	Tempo de vida YLF(1 mol%)	Tempo de vida BaYF(1,6mol%)	Tempo de vida LLF(1mol%)
$4f^25d$	34,8 ns(100 %)	25 ns (100%)	35 ns(100%)
$^2F(2)_{5/2}$	13,3 μs (62%)	9,8 μs (28%)	13,3 μs (60 %)
	8,0 μs (medido)	3,4 μs (medido)	8,2 μs (medido)

A partir dos dados obtidos anteriormente para as eficiências de luminescência nos cristais de BaYF dopado com 1,6 mol % e YLF dopado com 1mol %, verificamos que existe uma forte dependência da eficiência de luminescência (η) com a concentração de dopante na matriz. Utilizando as eq.V.4 e V.5 e sabendo-se que

$$\gamma = \frac{4\pi^{3/2}}{3} c_A R_{D-A}^3 \frac{1}{\sqrt{\tau_D}} \quad (\text{eq. III.18}), \text{ calculamos o valor teórico da eficiência de}$$

luminescência do nível ${}^2F(2)_{5/2}$ em função da concentração de Nd^{3+} nos cristais de YLF e BaYF. O resultado está na **figura V.8.2.3**.

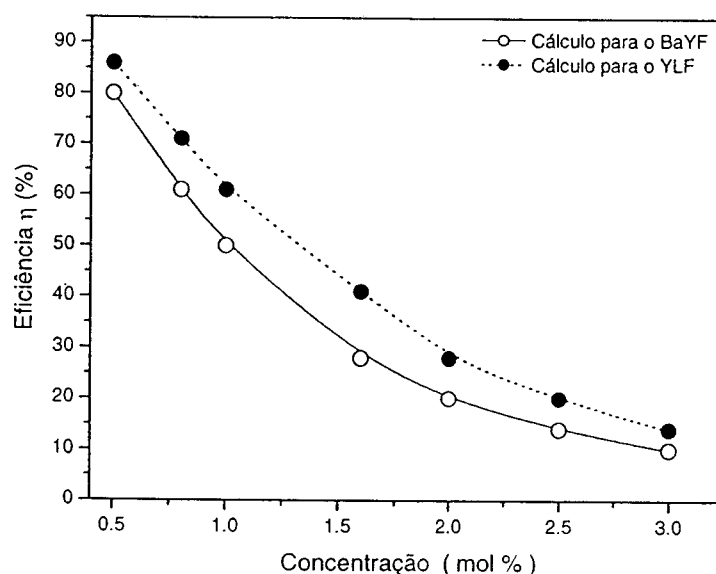


Figura V.8.2.3. Eficiência de luminescência calculada do nível ${}^2F(2)_{5/2}$ em função da concentração de Nd^{3+} para os cristais de YLF e BaYF.

A partir destes cálculos, vemos que η apresenta forte dependência com a concentração de Nd^{3+} , porém não varia muito com a mudança da matriz de YLF para BaYF. Embora a diferença seja pequena (aproximadamente 10%) para todos os valores de concentração calculados, a eficiência de luminescência do nível ${}^2F(2)_{5/2}$ é maior para o cristal de YLF em relação ao BaYF. Estes resultados indicam que a concentração de Nd^{3+} para os testes de ação laser em 390nm (emissão do nível ${}^2F(2)_{5/2}$) deve ser de ~0,7 mol% para obtermos uma eficiência de luminescência da ordem de 75% a fim de não comprometer o ganho do sinal na superação de perdas inerentes ao sistema de bombeamento deste nível por um processo multifotônico de dois fótons na região do verde.

V.9. Cálculo da secção de choque de emissão

Utilizando a *eq.VIII.5*, calculamos a secção de choque de emissão a partir dos espectros de emissão medidos para as transições entre os níveis intermediários participantes do processo de excitação multifotônico (3 fótons) da configuração $4f^25d$.

O resultado é importante, uma vez que a secção de choque é uma grandeza intrínseca ao íon na matriz hospedeira, não dependendo das dimensões da amostra, da concentração de dopante no cristal ou das condições da medida. Os resultados são mostrados nas figuras V.9.1 e V.9.2.

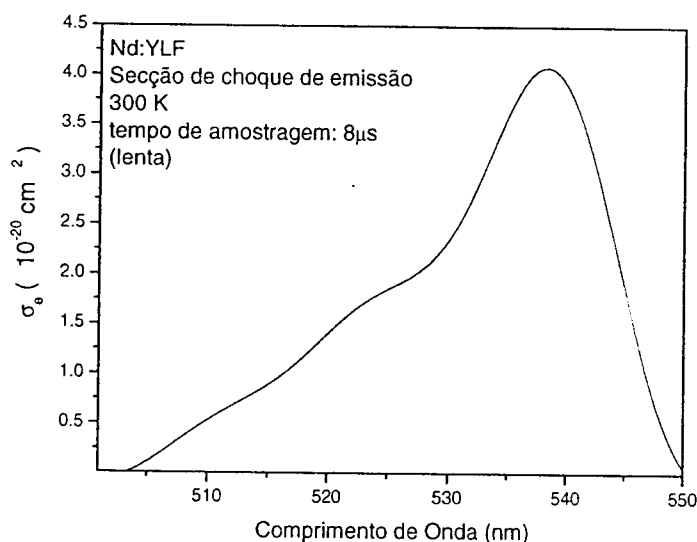


Figura V.9.1. Espectro de secção de choque de emissão (lenta) do Nd:YLF, medida para a região do visível ($^2F(2)_{5/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$) medida com ponto de amostragem de $8\mu s$.

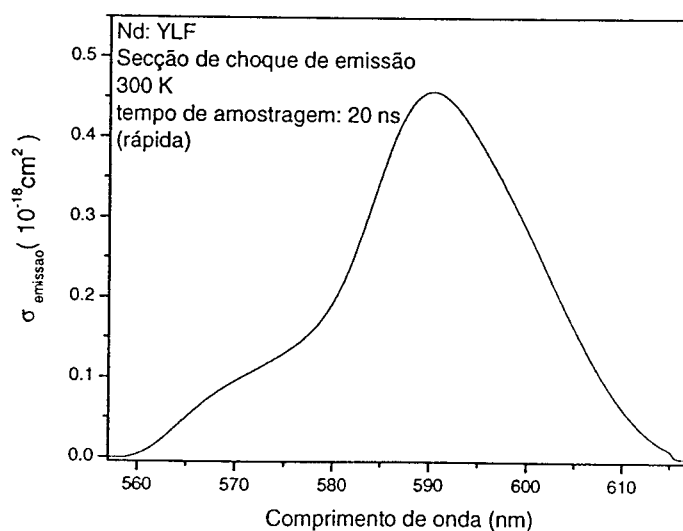


Figura V.9.2. Espectro de secção de choque de emissão (rápida) do Nd:YLF devido a transição $4f^25d \rightarrow ^2F(2)_{5/2}$, medida com ponto de amostragem de 20 ns.

No cálculo da secção de choque de emissão em 540 nm (lenta) utilizamos os seguintes valores para os parâmetros ópticos da *eq. VIII.5* para o YLF: índice de refração $n=1,45$ para a região do visível, tempo de vida radiativo (τ_{rad}) de 13 μ s e razão de ramificação experimental (β_{ji}) da luminescência de 25%.⁹⁵ Para o cálculo da secção de choque de emissão rápida utilizamos o índice de refração $n=1.45$ para a região do visível, um tempo de vida radiativo (τ_{rad}) de 35ns e a razão de ramificação da luminescência de 3% (experimental).

As **figuras V.9.3 e V.9.4** mostram os espectros das secções de choque de emissão lenta e rápida calculadas para o Nd³⁺ no BaYF.

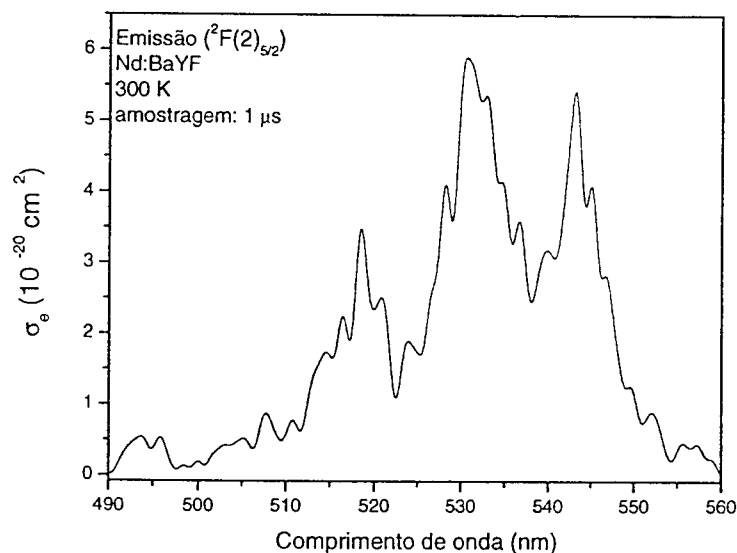


Figura V.9.3. Espectro de secção de choque de emissão lenta (8 μ s) do Nd:BaYF na região do visível, relativa a transição. $^2F(2)_{5/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$, medida com ponto de amostragem de 1 μ s.

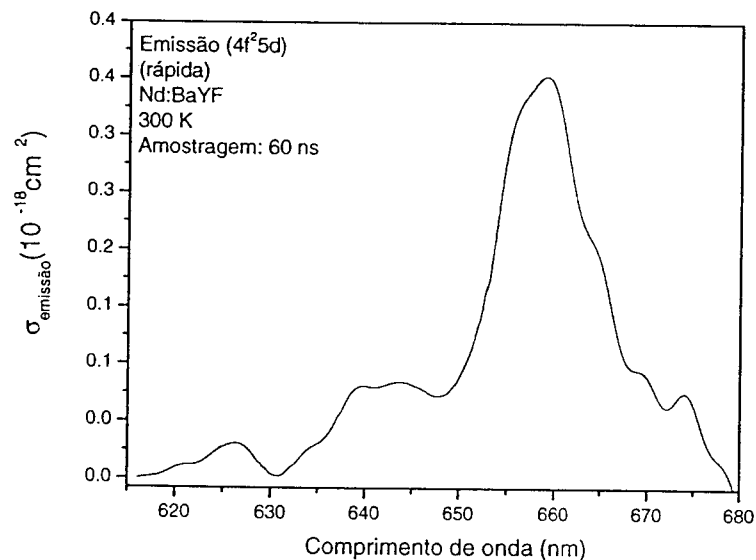


Figura V.9.4. Espectro de secção de choque de emissão (rápida) do Nd:BaYF na região do visível devido a transição $4f^2 5d \rightarrow {}^2F(2)_{5/2}$. O ponto de amostragem foi de 60ns.

No caso do Nd:BaYF, utilizamos os seguintes valores para os parâmetros espectroscópicos: i) transição ${}^2F(2)_{5/2} \rightarrow ({}^4G_{7/2}, {}^2K_{13/2})$ (emissão em 540nm): $\tau_{rad} = 9,8\mu s$ e $\beta = 0,25$, ii) transição $4f^2 5d[{}^4K_{11/2}] \rightarrow {}^2F(2)_{5/2}$ (emissão em 590nm): $\tau_{rad} = 25ns$ e $\beta = 0,016$. O resultado mostra que para o cristal de BaYF a secção de choque de emissão lenta em torno do verde é 30% maior quando comparada a secção de choque de emissão no YLF. No caso da emissão rápida proveniente da configuração $4f^2 5d$, o cristal de Nd:YLF apresentou um valor para a secção de choque 83% maior quando comparada ao Nd:BaYF.

V.10. Cálculo da secção de choque de absorção das transições envolvidas no processo multifotônico

A partir das medidas de absorção e também dos cálculos das secções de choque de emissão calculados na secção anterior, é possível calcularmos a secção de choque de absorção de estado fundamental (GSA) bem como a secção de choque de absorção

de estado excitado (ESA) relativas às transições f-f e f-d envolvidos na excitação multifotônica, como descrito a seguir.

V.10.1. Cálculo da secção de choque de absorção do estado fundamental (GSA)

A partir dos espectros de absorção ótica medidos para os cristais de YLF e BaYF (**figura V.1.1**), obtivemos a medida da secção de choque de absorção do Nd^{3+} . Os espectros da secção de choque da primeira absorção no processo de excitação multifotônica (na região do verde) da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} no YLF e LLF são mostrados nas **figuras V.10.1.1 e V.10.1.2**. A secção de choque de absorção foi calculada segundo a equação:

$$\sigma_a = \frac{2,307 \text{ D.O}}{N(\text{cm}^{-3})d(\text{cm})} \quad \text{V.6}$$

onde $D.O$ é a densidade ótica medida, N é a concentração de íons de Nd^{3+} e d é a espessura da amostra. Nos cálculos de σ_a foram utilizadas concentrações de $1,41 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (1 mol%) e $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (1,6 mol%) e espessuras de 0,34 e 0,22cm para o YLF e BaYF, respectivamente. As **figuras V.10.1.1 e V.10.1.2** mostram a secção de choque de absorção da transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ envolvida na primeira etapa de absorção do processo de excitação da configuração $4f^25d$ por três fótons na região do verde, utilizando-se 3ω do laser de Nd:YAG + OPO-VIS.

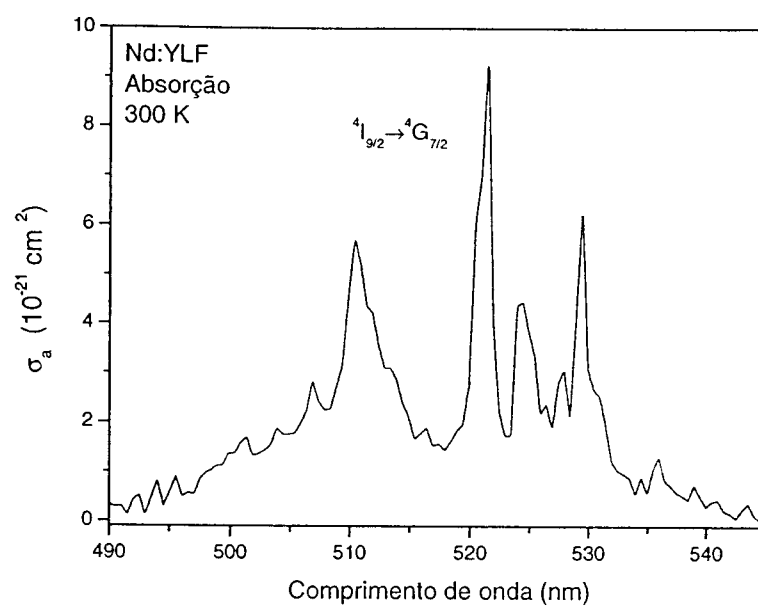


Figura V.10.1.1. Secção de choque de absorção (GSA) do Nd:YLF (polarização $\pi+\sigma$) na região do verde correspondente a primeira etapa de excitação da configuração $4f^25d$ por um processo multifotônico na região do verde.

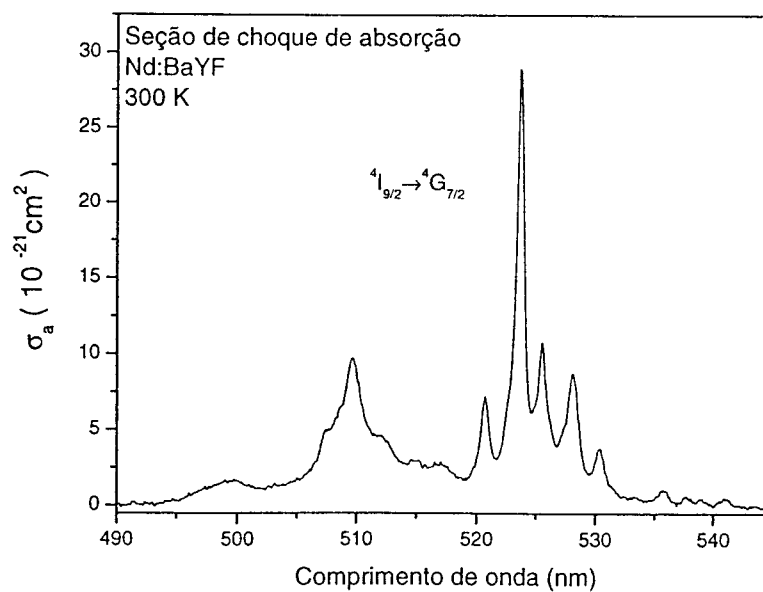


Figura V.10.1.2. Secção de choque de absorção do Nd:BaYF (GSA) medida com polarização $(\pi+\sigma)$.

A figura V.10.1.3 mostra a secção de choque de absorção da transição $^4I_{9/2} \rightarrow (^4D_{3/2}, ^4D_{5/2})$ envolvida na primeira etapa de absorção do processo de excitação da configuração $4f^25d$ por dois fótons na região de 355nm, utilizando-se 3ω do laser de Nd:YAG.

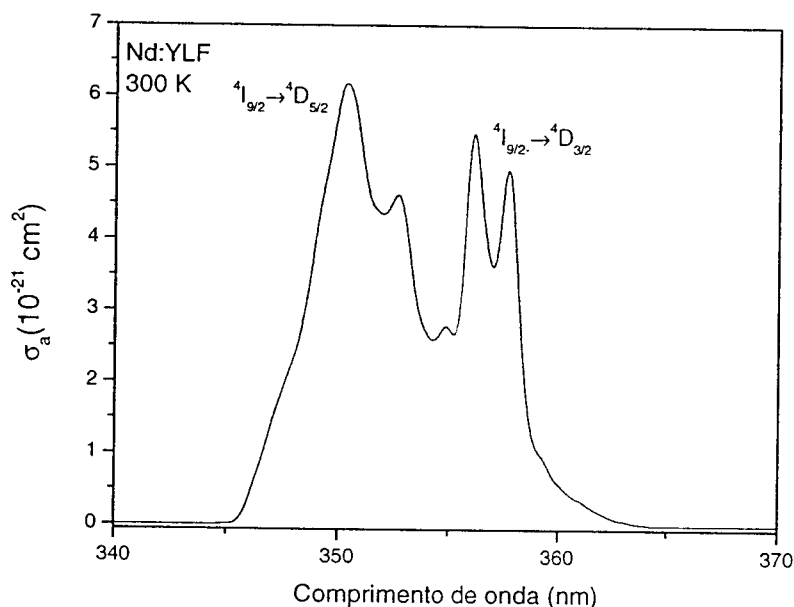


Figura V.10.1.3. Secção de choque de absorção (GSA) do Nd:YLF com polarização $(\pi+\sigma)$ à 300K.

A medida da secção de choque de absorção a partir do estado fundamental ($^4I_{9/2}$) é importante, uma vez que o processo multifotônico mostrou-se fortemente dependente desta absorção, a qual inicia o processo de excitação sequencial (multifotônico). Os valores obtidos para as secções de choque da absorção no verde e no UV (em 355nm) são da ordem de $6-8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ e estão de acordo com os valores encontrados na literatura para o YLF.

Podemos notar que a secção de choque de absorção do Nd^{3+} na região do verde no cristal de BaYF é ~ 2 vezes maior do que no cristal de YLF. Este resultado é bastante favorável para o aumento da eficiência do processo multifotônico (com 3 etapas) da configuração $4f^25d$ no cristal de BaYF, uma vez que este processo é fortemente dependente da primeira absorção.

V.10.2. Cálculo da secção de choque de absorção de estado excitado (ESA) de transições f-f (σ_2)

O cálculo da secção de choque de absorção de estado excitado relativa a transição ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^2F(2)_{5/2}$ no cristal de YLF, que está relacionada à emissão lenta mostrada na **figura V.10.2.1** (correspondente a segunda etapa de absorção da excitação multifotônica da configuração $4f^25d$ no verde), foi efetuado utilizando-se a relação de McCumber dada na *eq.VIII.6*. Esta relação está baseada no princípio da reciprocidade entre a secção de choque de absorção e a secção de choque de emissão envolvido numa transição eletrônica onde a relaxação da rede é mínima, ou seja, o fator de acoplamento s_0 é menor do que 1. Para os cálculos das populações dos níveis, utilizamos os seguintes parâmetros: i) $\bar{g}_1 = 10$, $\bar{E}_1 = 19128 \text{ cm}^{-1}$ (${}^4G_{7/2}$; ${}^2K_{13/2}$) e $g_2 = 6$, $\bar{E}_2 = 38640 \text{ cm}^{-1}$ (${}^2F(2)_{5/2}$). O resultado é mostrado na **figura V.10.2.1**.

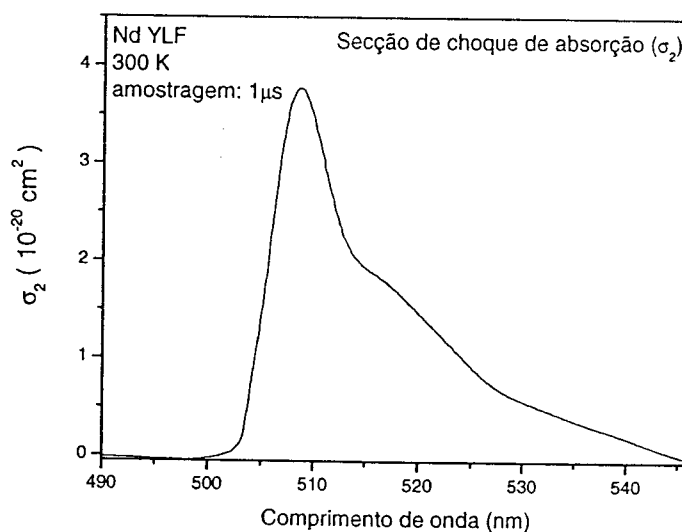


Figura V.10.2.1. Espectro de secção de choque de absorção σ_2 do Nd:YLF correspondente a segunda absorção no verde relativo a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^2F(2)_{5/2}$.

Para efeito de cálculos posteriores as secções de choque de absorção calculadas nesta seção ($\sigma_a(\text{ESA})$) serão denominadas σ_2 .

Calculamos também a secção de choque de absorção (σ_2), para o cristal de BaYF dopado com Nd^{3+} , envolvendo a emissão em torno do verde a partir da emissão lenta mostrada na **figura V.9.3**, cujo resultado é mostrado na **figura V.10.2.2**.

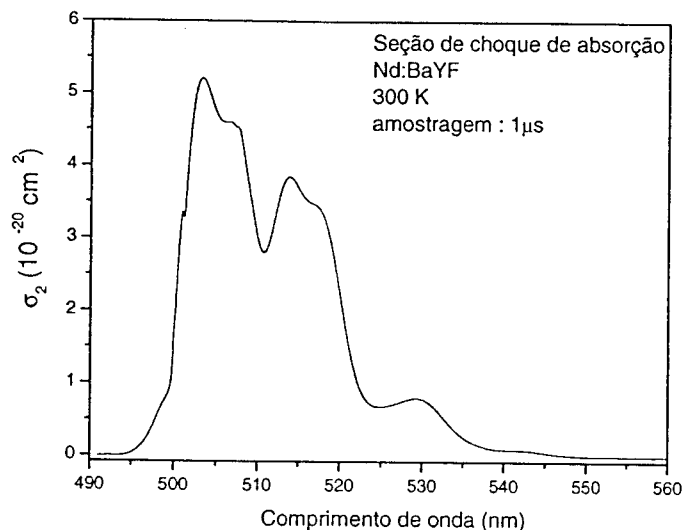


Figura V.10.2.2. Espectro de secção de choque de absorção σ_2 do Nd:BaYF correspondente a segunda absorção no verde relativo a transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^2F(2)_{5/2}$.

Para os cálculos das populações dos níveis, utilizamos os seguintes parâmetros: i) $\bar{g}_1 = 10$, $\bar{E}_1 = 19128 \text{ cm}^{-1}$ ($^4G_{7/2}$; $^2K_{13/2}$) e $g_2 = 6$, $\bar{E}_2 = 38640 \text{ cm}^{-1}$ ($^2F(2)_{5/2}$). Com estes resultados podemos verificar que a secção de choque de absorção σ_2 do BaYF é maior (~53%) do que a no YLF (na região do verde).

V.10.3. Cálculo da secção de choque de absorção de estado excitado da transição f-d (σ_3)

As secções de choque de absorção de estado excitado relativas às transições f-d (denominadas por σ_3) foram calculadas usando as *eqs. VIII.6 e VIII.8*. As populações N_1 e N_2 foram calculadas para $T = 300\text{K}$ usando as seguintes degenerescências do estado $4f^3$, dada por $2J+1$ e energia média das posições $g_1 = 6$, $\bar{E}_1 = 38640 \text{ cm}^{-1}$ ($^2F(2)_{5/2}$) e $g_2 = 2$, $\bar{E}_2 = 56025 \text{ cm}^{-1}$ ($4f^25d(^4K_{11/2})$). Entretanto, a estimativa de $\bar{g}_u$ para o mais baixo estado excitado da configuração $4f^25d$ ainda carece de alguma discussão

considerando-se o desenvolvimento teórico encontrado na literatura mais recente sobre transições envolvendo elétrons 4f e 5d. As posições dos níveis de energia da configuração $4f^2 5d$ do Nd^{3+} ainda não foram determinadas para o íon livre (no gás), mas foram estimados nos dados disponíveis para o isoeletrônico Pr^{2+} na configuração supracitada.¹¹²

Usando estes dados para o íon livre de Nd^{3+} , uma decomposição da configuração $4f^2 5d$ resulta em 107 ($2^{S+1}L(5d)$) níveis que abrem-se em 910 ($2^{S+1}L_J$) subníveis depois de considerarmos o efeito da interação spin-órbita.⁹⁹ O nível $^4K_{11/2}(5d)$ tem sido indicado como o mais baixo estado excitado da configuração $4f^2 5d$.^{4,58} Recentes desenvolvimentos teóricos e experimentais tem sido feitos com o intuito de descrever o espectro de excitação f-d dos lantanídeos leves ($n < 7$), onde n é o número de elétrons da camada 4f, em três matrizes diferentes (YPO_4 , CaF_2 e YLF).^{41,113} Neste artigo, o espectro de excitação f-d do Ce^{3+} foi usado como probe (sonda) do efeito Stark e parâmetros de spin-órbita dos elétrons 5d em novos materiais que não o LaF_3 . O elétron 5d ($l=2$) na simetria S_4 da matriz YLF abre em quatro estados Γ_1 , $2\Gamma_2$, Γ_3 e Γ_4 de acordo com a teoria de grupos (usando a notação de Bethe). Cada uma destas representações irredutíveis resulta em uma banda larga de excitação na região do UV e VUV devido às transições $4f^1 \rightarrow 5d^1$ do Ce^{3+} no cristal de YLF.

A representação de spin ($D_{1/2}$) é também reduzida na simetria local na representação irredutível ($\Gamma_5 + \Gamma_6$). O mais baixo estado da configuração $4f^2 5d$ é obtido pelo produto direto entre a representação do elétron Γ_1 e a representação de spin ($\Gamma_5 + \Gamma_6$). Este mais baixo estado tem uma representação bidimensional ($\Gamma_5 + \Gamma_6$) a qual tem uma similaridade com a simetria cubica (cubic parentage) 2E porque a simetria S_4 é similar a $D_{1/2}$ que é uma distorção da simetria cúbica. Pieterse et al.^{41,12} observaram bandas de excitação f-d similares devido ao efeito Stark e interação spin-órbita para Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} e Eu^{3+} na mesma matriz. Eles concluíram que os estados eletrônicos produzidos pelo interação do efeito de campo cristalino com elétrons 5d dominam os espectros de excitação f-d, mesmo nos casos mais complexos (íons de terra rara com mais que um elétron na camada 4f), isto é, bandas largas com a presença de linhas de fônon zero vistos a baixa temperatura, as quais são características de transições vibrônicas. A contribuição da interação Coulombiana podia adicionar a estes espectros estruturas mais estreitas, mas isto não é observado experimentalmente. No caso do Nd^{3+} no YLF, foi observado que o parâmetro de interação Coulombiana foi

reduzido em 74% em relação ao calculado para o íon livre. Já, no caso do Ce^{3+} na mesma matriz foi de 98%. Isto significa que o elétron 5d interage mais fortemente com o campo cristalino da matriz de YLF do que os elétrons da configuração $4f^2$. Por todos estes argumentos nós concluímos que a maior parte das bandas de excitação observadas no Nd:YLF são devido ao efeito de campo nos elétrons 5d e à interação spin-órbita e também que o mais baixo estado da configuração $4f^25d$ é razoavelmente representado pela composição dos estados ($\Gamma_5 + \Gamma_6$) duplamente degenerado. Isto justifica o uso de $g_u=2$ (e $E_u=56025\text{cm}^{-1}$) no cálculo da secção de choque de absorção σ_3 (eq. VIII.6) a partir da transição $4f^25d(1st) \rightarrow {}^2F(2)_{5/2}$.

Não obstante, o procedimento determinado pelo método de McCumber descrito pela eq. VIII.6 para estimar a secção de choque de absorção a partir da secção de choque de emissão correspondente medida, necessita de uma alteração para aplicações no caso de transições ópticas ($4f^n-4f^{n-1}5d$), pois estas envolvem um processo de relaxação mais significativo ($S_0 \sim 3,5$). Estas transições apresentam um acoplamento elétron-fônon intermediário tal que ocorre uma relaxação do íon de Nd^{3+} logo após a absorção multifotônica para uma nova posição de equilíbrio, produzindo o RES. Para o caso do estado $4f^2({}^3H)5d [{}^4K_{11/2}]$ do Nd^{3+} no cristal de YLF, nós descobrimos que o deslocamento de energia ("Stokes shift") de $\sim 2000\text{cm}^{-1}$. Esta diferença de energia entre a absorção e a emissão gera um estado excitado relaxado posicionado abaixo do estado atingido na absorção. A figura V.10.3.1 mostra esta diferença de energia entre a absorção a partir do estado fundamental do Nd^{3+} para a excitação da configuração $4f^25d$ (NRES) e o estado excitado relaxado (RES) de onde partem as emissões ($4f^25d(1st)$).

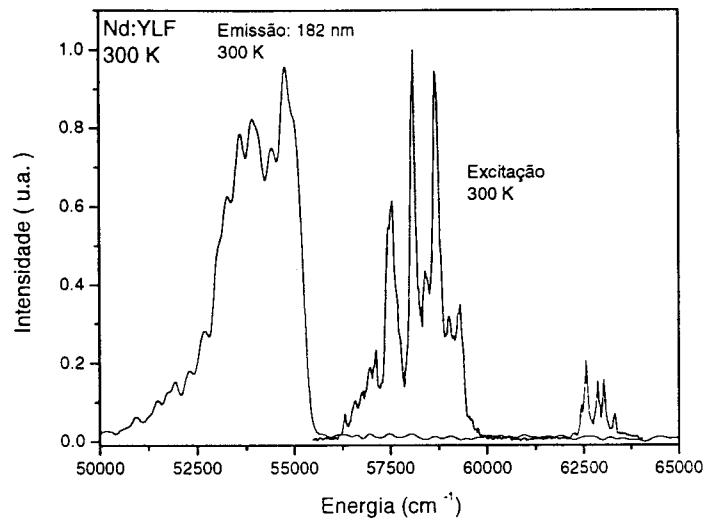


figura V.10.3.1. Diferença de energia entre a emissão (RES) e absorção (NRES) da configuração $4f^2 5d$ do Nd: YLF.

O valor de 2000cm^{-1} foi obtido computando-se a diferença entre o pico de menor energia da banda de absorção (excitação) localizado em 57000cm^{-1} e o pico de maior energia da banda de emissão localizado em 55000cm^{-1} . Sabendo-se que $\Delta E = S_0 \hbar \omega$, onde $\hbar \omega$ é a energia máxima dos fônons da rede de YLF que é 570cm^{-1} , obtivemos o valor de S_0 (fator de acoplamento elétron fônon) de $\sim 3,5$. Uma vez feita a correção do efeito de relaxação da rede, podemos aplicar o princípio da reciprocidade que relaciona a secção de choque de emissão com a da absorção recíproca e que por sua vez, pode ser deslocada de ΔE a fim de produzir a absorção real antes da relaxação. A eq. V.6 que descreve o método utilizado é dada por:

$$\sigma_{abs}(\lambda') = \sigma_{abs}^{(RES)} \left(\frac{1 + \lambda \Delta E}{\lambda} \right), \quad \text{V.6}$$

onde λ' é o comprimento de onda de absorção (antes da relaxação da rede) e λ é a absorção envolvendo a transição (absorção recíproca) $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ (RES) e ΔE é a diferença de energia dissipada na rede ("Stokes shift") observada entre os processos de absorção e emissão. A secção de choque de absorção obtida com este método constitui uma boa aproximação do espectro de absorção, caso a estrutura do estado mais excitado seja preservada depois da relaxação da rede produzindo o RES. Portanto,

método é importante para o cálculo da secção de choque de absorção de estados excitados mais altos que dificilmente seriam observados pelas medida da absorção óptica.

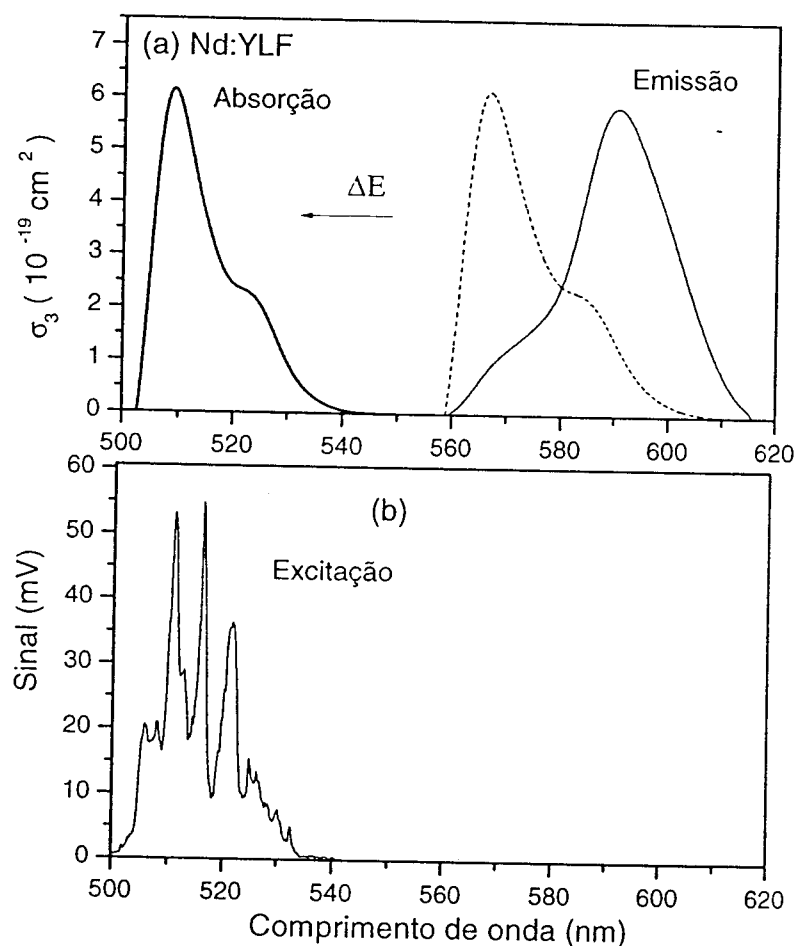


Figura V.10.3.2. Seccão de choque de absorção σ_3 calculada levando-se em conta o shift de 2000cm^{-1} . A curva pontilhada em (a) é a absorção recíproca calculada utilizando-se o método de McCumber a partir da emissão.

A **figura V.10.3.2** ilustra o método utilizado para o cálculo da secção de choque de absorção σ_3 descrito anteriormente. Nesta figura vemos a secção de choque de emissão e a secção de choque de absorção calculada, considerando-se a diferença de energia (ΔE). Vimos que o valor desta secção de choque vale aproximadamente $0,62 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ em 510 nm e $0,29 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ em 521nm. Podemos observar também que a banda

da secção de choque de absorção σ_3 possui boa sobreposição espectral com a banda de excitação multifotônica (3 fótons) medida, o que mostra a consistência do método de McCumber modificado utilizado.

Este método também foi utilizado para o cálculo da secção de choque de absorção em 355nm verificado no processo de excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} no cristal de YLF com 2 fótons no UV. Nesse caso, o íon de Nd^{3+} é excitado para a configuração $4f^25d$ em apenas duas etapas. A secção de choque de absorção de estado excitado σ_2 para a transição $4f^25d(1st) \rightarrow {}^4D_{3/2}$ (excitação em 355nm), foi calculada usando as eqs. VIII.6 e VIII.8. As populações N_1 e N_2 foram calculadas para $T=300K$ usando as seguintes degenerescências do estado $4f^3$, dada por $2J+1$ e energia média das posições dos níveis: i) $\bar{g}_1 = 4$, $\bar{E}_1 = 28193 cm^{-1}$ (${}^4D_{3/2}$) e $g_2 = 2$, $\bar{E}_2 = 55240 cm^{-1}$ ($4f^25d({}^4K_{11/2})$). A figura V.10.3.3 mostra a banda de emissão medida para a transição equivalente a absorção do segundo fóton nesse processo (curva sólida fina), a absorção recíproca calculada pelo método de McCumber (curva tracejada) e a banda de absorção final (σ_2) obtida após a translação do espectro por $2000 cm^{-1}$ (curva sólida mais espessa).

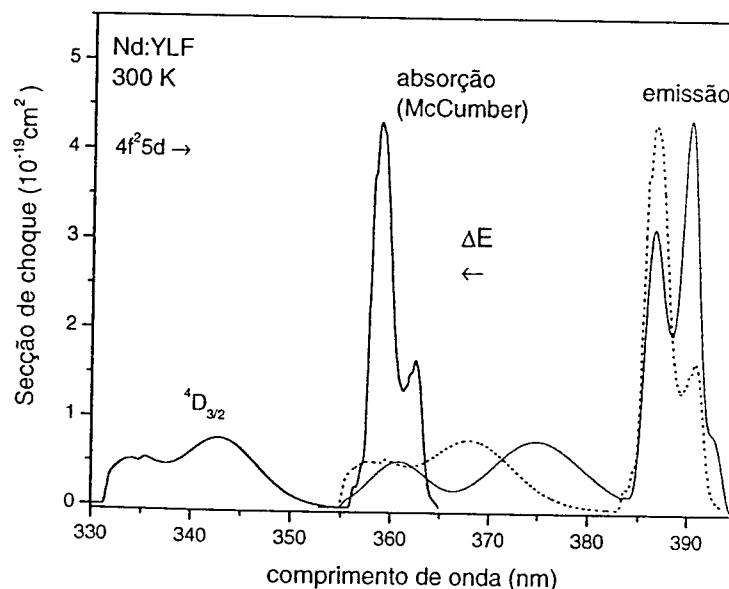


Figura V.10.3.3. Secção de choque de absorção σ_2 calculada levando-se em conta o deslocamento de energia de $2000 cm^{-1}$ para o processo de excitação de dois fótons em 355nm.

No entanto, a secção de choque de absorção relativa a transição $4f^25d \rightarrow ^4D_{3/2}$ (aqui também denominada σ_2 por tratar-se da segunda etapa no processo de excitação da configuração $4f^25d$ com fótons de 355nm) é muito pequena ($\sim 1 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$) e deve envolver um processo de fônons. Para o cálculo da secção de choque de absorção relativa a transição ($4f^25d \rightarrow ^4D_{3/2}$) foi necessária a deconvolução do espectro em três gaussianas centradas em 362, 370 e 385 nm. Essa deconvolução deu origem a três bandas. A banda que foi usada no cálculo da secção de choque de absorção estava centrada em 333 nm. Foi calculada a contribuição da banda de absorção lateral (mostrada na **figura VI.10.3.4(b)**) envolvendo a absorção de um e dois fônons locais da rede (sidebands). O resultado final está apresentado na **figura VI.10.3.4(a)**.

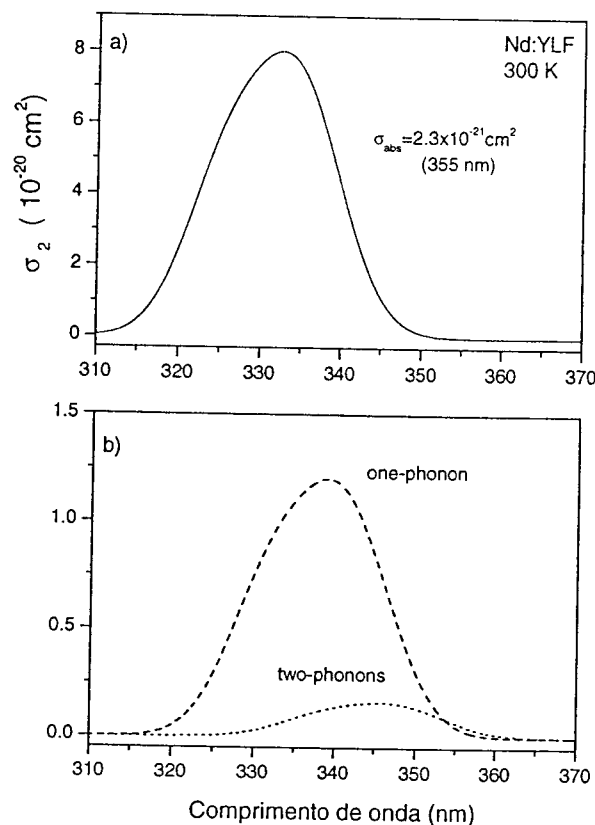


Figura VI.10.3.4. Secção de choque de absorção σ_2 relacionada à segunda etapa do processo multifitônico mostrando a contribuição do “sideband” de absorção envolvendo um e dois fônons locais da rede no Nd:YLF (a) e a contribuição da banda da absorção lateral (b).

A **figura VI.10.3.4** mostra a secção de choque σ_2 (linha cheia) envolvendo um e dois fônons (linha pontilhada), levando-se em conta a probabilidade da destruição de

1 fônon (P_1^-) de 570cm^{-1} com $S_0=3,5$ (fator de acoplamento) que vale no YLF (0,15), e dois fônons (P_2^-) que é de 0,02. Para estes cálculos utilizamos a eq III.8.

O mesmo procedimento foi utilizado para o cálculo das seções de choque de absorção para o BaYF, sendo que nesse caso o deslocamento de energia (ΔE) utilizado nos cálculos foi de 3250cm^{-1} . A **figura V.10.3.5** mostra o espectro de absorção fundamental e a banda de emissão de maior energia do Nd^{3+} excitado na configuração $4f^25d$. Utilizando o mesmo procedimento adotado para o YLF, concluímos que $\Delta E=3250\text{cm}^{-1}$ para o BaYF.

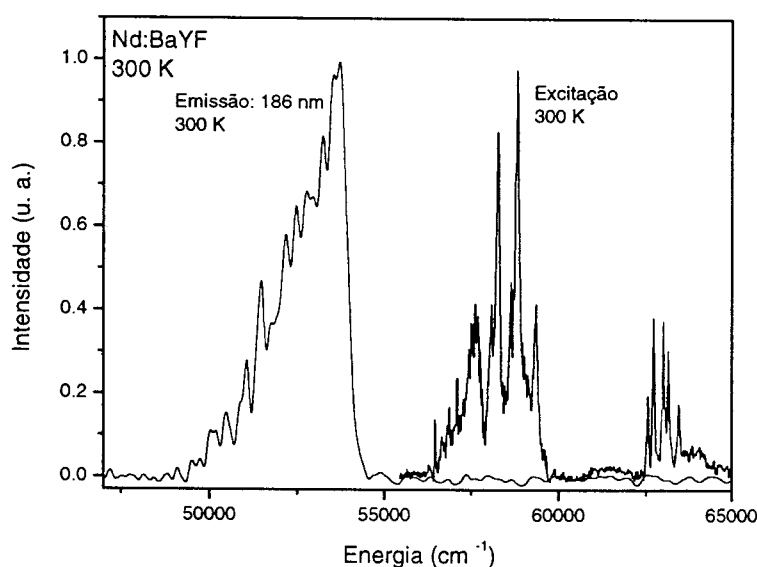


Figura V.10.3.5. Diferença de energia entre a emissão (RES) e absorção (NRES) da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} no BaYF.

Considerando que a energia máxima dos fônons da rede do BaYF seja $\sim 280\text{cm}^{-1}$, consistente com o aumento da massa total dos íons da célula primitiva com relação ao YLF, obtivemos uma estimativa para o valor de S_0 (fator de acoplamento) como sendo de aproximadamente 10. Uma vez definido o “Stokes shift” observado para a configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} no cristal de BaYF, aplicamos novamente o método de McCumber modificado para calcularmos a secção de choque de absorção σ_3 correspondente à terceira etapa de absorção multifotônica na região do visível, a partir da banda de emissão rápida mostrada pela curva sólida fina centrada em 655nm . O resultado é mostrado na **figura V.10.3.6**.

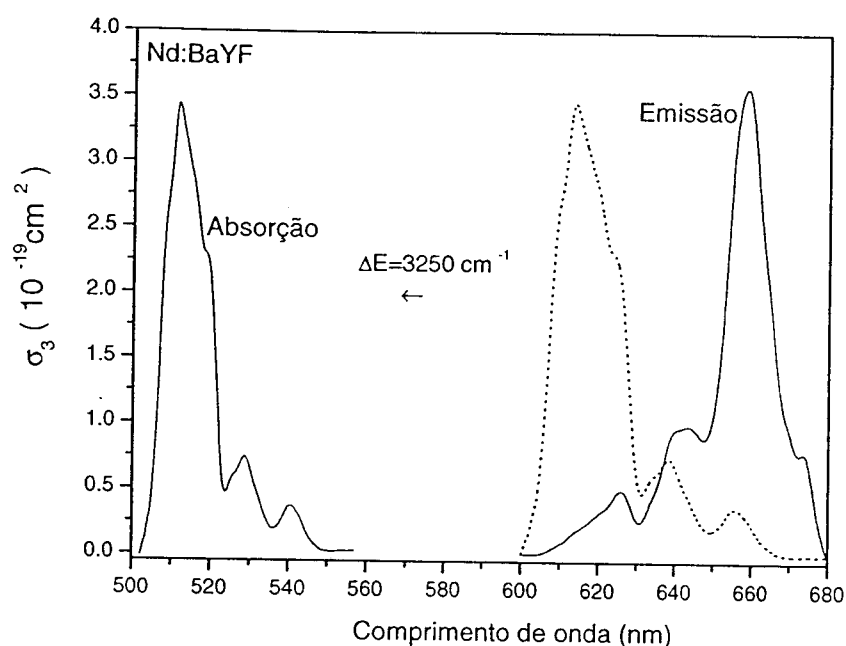


Figura V.10.3.6. Secção de choque de absorção σ_3 calculada para o cristal de Nd:BaYF levando-se em conta o shift de 3250 cm^{-1} . A curva tracejada ilustra a absorção recíproca obtida pelo método de McCumber (sem a correção).

Para o cálculo das populações N_1 e N_2 para $T = 300\text{K}$, usamos as seguintes degenerescências do estado $4f^3$ e $4f^25d$, dada por $2J+1$ e energia média das posições dos níveis: $i) \bar{g}_1 = 6$, $\bar{E}_1 = 38640 \text{ cm}^{-1}$ ($^2F(2)_{5/2}$) e $g_2 = 2$, $\bar{E}_2 = 56000 \text{ cm}^{-1}$ ($4f^25d(^4K_{11/2})$).

A curva tracejada (**figura V.10.3.6**) mostra o espectro de absorção recíproca obtido pela aplicação do método de McCumber. A curva sólida mais espessa, mostra o espectro de absorção obtido na região do verde (após a translação por $\Delta E = 3250 \text{ cm}^{-1}$). A secção de choque é $3,46 \times 10^{-18}$ e $1,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ em 509 e 521nm respectivamente. Este valor é quase 2 vezes menor que as secções de choque para os mesmos comprimentos de onda obtidas no cristal de YLF.

A **figura V.10.3.7** mostra a banda de excitação na região do verde que corresponde a absorção do fundo da configuração $4f^25d$ (NRES) e a banda de emissão $4f^25d \rightarrow ^4I_{9/2}$ (RES) nos cristais de YLF, LLF e BaYF para o Nd^{3+} para efeitos de comparação entre os vários sistemas.

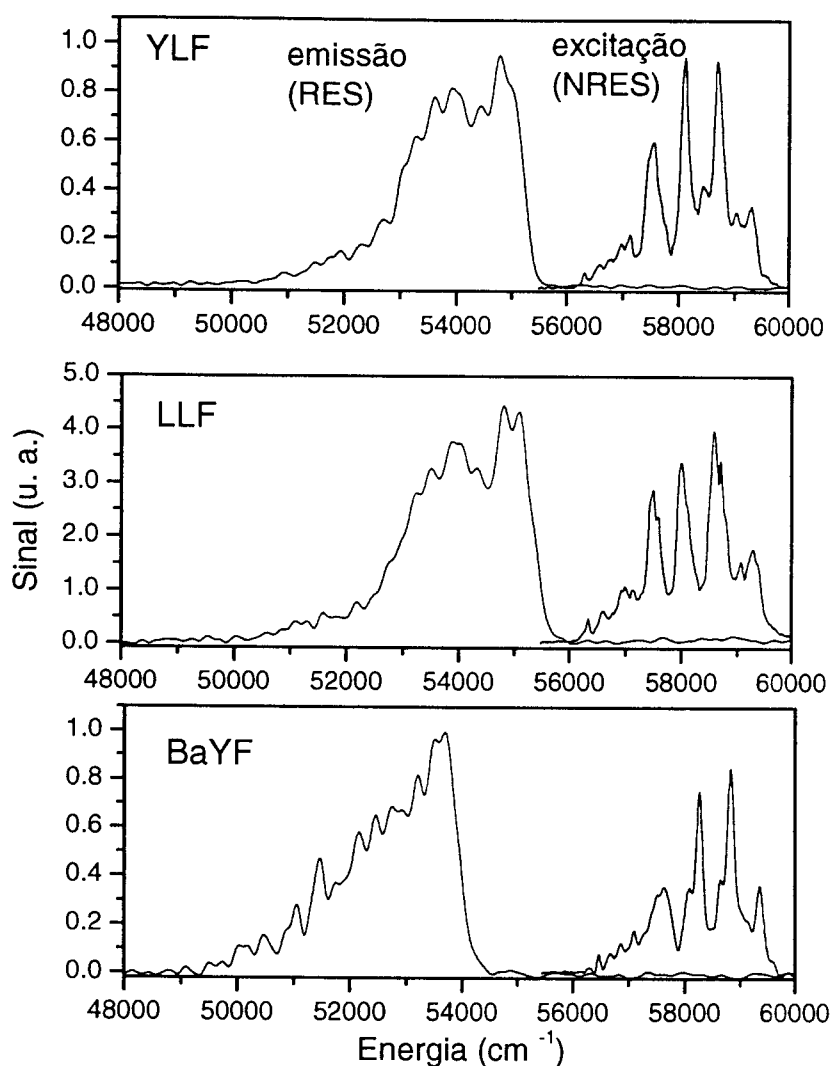


Figura V.10.3.7. Diferença de energia entre a emissão (RES) e a excitação (NRES) nos cristais de YLF, LLF e BaYF dopados com Nd³⁺.

Ao analisarmos a **figura V.10.3.7**, verificamos que a diferença de energia entre a banda de excitação (NRES) e a banda de emissão (RES) da configuração $4f^25d$ é muito maior no cristal de BaYF ($\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$) quando comparada a diferença de energia (ΔE) verificada nos cristais de YLF e LLF ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$). Este valor maior de energia de relaxação encontrada no BaYF está relacionado a um aumento do acoplamento do estado eletrônico $4f^25d$ com a rede cristalina do BaYF, que por sua vez possui campo cristalino mais intenso do que no YLF e LLF.

V.11. Conclusões sobre o processo de excitação da configuração $4f^25d$

A configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} no cristal de YLF tem uma larga distribuição de níveis de energia ($\sim 25000\text{cm}^{-1}$), estendendo-se desde 56500 a 81000cm^{-1} . Embora alguns autores tenham anteriormente descrito a configuração $4f^25d$ como uma sequência “quase” contínua de níveis, na verdade ela é constituída por quatro bandas correspondentes. A **figura V.11.1** mostra os estados mais altos da configuração $4f^25d$ atingidos nos processos de excitação.

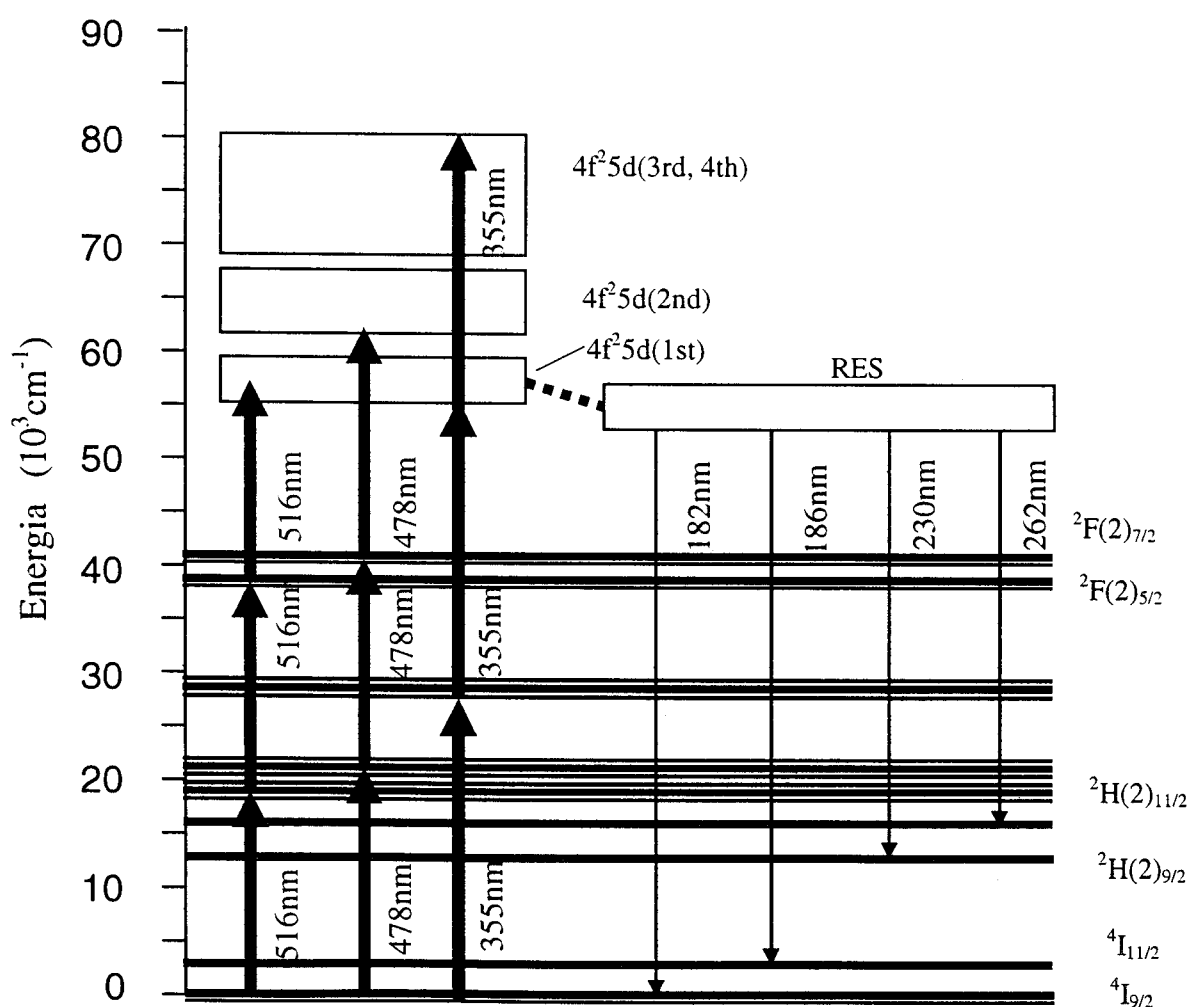


Figura V.11.1. Diagrama simplificado de níveis do Nd:YLF, mostrando os esquemas de excitação multifotônica utilizados neste trabalho, bem como as emissões UV investigadas. ○

A abertura da configuração $4f^25d$ em quatro grandes bandas é explicada pela teoria de grupos, principalmente devido a interação do elétron $5d$ com o campo cristalino local de simetria S_4 .¹³ Neste caso, a representação do elétron $5d$ (D_2) é reduzida no grupo de simetria S_4 em 4 representações irredutíveis: Γ_1 , $2\Gamma_1$, Γ_3 e Γ_4 (notação de Bethe). A representação de maior simetria Γ_4 representa o estado de menor energia da configuração $4f^25d(1st)$. A **figura V.11.1** também ilustra os processos de excitação multifotônica seletivos utilizados neste trabalho. As setas ascendentes indicam os esquemas de excitação multifotônica em 516, 478 e 355nm, que promovem o elétron do estado $^4I_{9/2}$ (estado fundamental) para a configuração $4f^25d$ (1st, 2nd, 3rd e 4th). Embora tenhamos atingido indubitavelmente a banda em 63000 cm^{-1} pela absorção sequencial de três fótons de 476nm e níveis mais altos (ainda questionável) localizados acima de 82000 cm^{-1} , pela excitação com fótons de 355nm, observamos somente emissões UV que partem do fundo da configuração $4f^25d$ (RES) que resultou em uma banda de emissão centrada em 182nm (no YLF). Este valor equivale à diferença de energia entre o fundo da configuração $4f^25d$ e o estado fundamental.

Concluimos então que os níveis mais altos atingidos na excitação sofrem um processo de relaxação não radiativo provocado principalmente pela relaxação dos íons da vizinhança, produzindo então o estado excitado relaxado (RES) da configuração $4f^25d$, de onde partem todas as emissões rápidas. Essa afirmação foi validada com o uso do monocromador do VUV, que permitiu uma investigação mais ampla da luminescência até 120nm ($\sim 90000\text{ cm}^{-1}$) pelo fato da amostra estar alojada em uma câmara de alto vácuo. A diferença de energia entre a primeira banda de excitação da configuração $4f^25d$ e o estado relaxado (RES) do fundo da configuração do Nd^{3+} varia conforme a matriz hospedeira, sendo este valor igual a 2000 cm^{-1} para o YLF (e LLF) e 3250 cm^{-1} para o cristal de BaYF. Este efeito é diretamente proporcional a intensidade do campo cristalino no sítio do Nd^{3+} , que é mais intenso no caso do BaYF quando comparado ao campo do YLF. Este fato também pode ser comprovado pelo efeito do aumento da separação entre os picos de absorção no BaYF observados na transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ do Nd^{3+} , que em média apresentou um aumento da separação entre os máximos de absorção de 15 cm^{-1} em relação ao valor medido para o YLF para a mesma transição.

Capítulo

VI

Resultados e discussões

- Cálculos das secções de choque equivalente σ^2 e σ^3
- Eficiência do processo

VI.1. Equações de taxa do sistema de excitação multifotônica

Baseado nas medidas experimentais dos espectros de excitação da luminescência UV rápidas, obtidas pela conversão ascendente induzida pela excitação laser na região do visível, propusemos as seguintes sequências de excitação as quais promovem o elétron à configuração $4f^2 5d$ do Nd^{3+} nos cristais estudados a partir da absorção sequencial de três fótons num tempo $t \leq 4\text{ns}$ de acordo com:

Processo 1: $^4I_{9/2} + h\nu' \rightarrow (^4G_{7/2}, ^2K_{13/2}) + h\nu' \rightarrow ^2F(2)_{5/2} + h\nu' \rightarrow 4f^2(^3H)5d [^4K_{11/2}]$
(ou $4f^2 5d$ (1st))

($h\nu'$ = excitação no verde),

Processos 2: $^4I_{9/2} + h\nu'' \rightarrow ^2G(1)_{9/2} + h\nu'' \rightarrow ^2F(2)_{7/2} + h\nu'' \rightarrow 4f^2(^3H)5d [^4K_{9/2}]$
(ou $4f^2 5d$ (2 nd))

($h\nu''$ = excitação no azul).

A **figura VI.1.1** mostra os níveis do sistema envolvidos no processo de excitação no verde, bem como as secções de choque equivalentes a um processo de dois (σ^2) e três (σ^3) fótons.

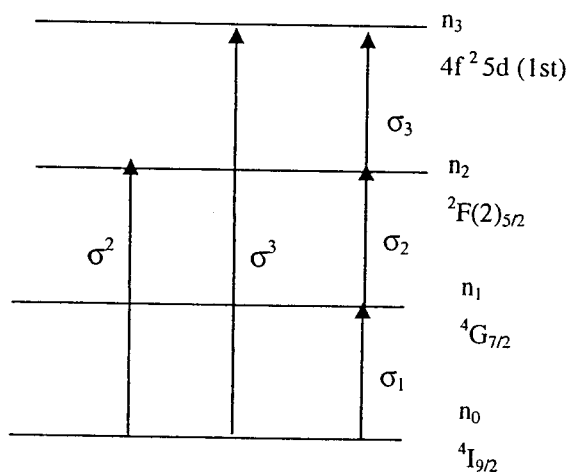


Figura VI.1.1. Diagrama esquemático da excitação da configuração $4f^2 5d$ do Nd^{3+} nos cristais de YLF e BaYF em um processo multifotônico de três etapas com fótons na região do verde.

As seguintes equações de taxa foram obtidas, as quais descrevem a evolução das populações dos níveis envolvidos (n_0 , n_1 , n_2 e n_3) válidas para $t \sim t_p$ (onde t_p é a duração do pulso do laser e I_p é a intensidade da excitação).

$$\frac{dn_0}{dt} = -\sigma_1 I_p n_0 \quad \text{VI.1}$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \sigma_1 I_p n_0 - \sigma_2 I_p n_1, \quad \text{VI.2}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \sigma_2 I_p n_1 - \sigma_3 I_p n_2, \quad \text{VI.3}$$

$$\frac{dn_3}{dt} = \sigma_3 I_p n_2, \quad \text{VI.4}$$

onde n_0 é a população do estado fundamental, n_1 , n_2 e n_3 são as populações dos estados excitados atingidos pela absorção de um, dois e três fótons na região do verde, respectivamente. O parâmetro ($I_p t_p$) é a intensidade integrada da excitação laser em um pulso dada por (fótons/cm²), e t_p é a duração do pulso laser (4 ns). Considerando-se as condições iniciais: $n_0 = 1$ e $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ para $t = 0$, ou $(n_0 + n_1 + n_2 + n_3) = 1$, obtivemos as soluções abaixo válidas para os casos onde $t \leq t_p$

$$n_0(t) = n_0 \exp(-\sigma_1 I_p t), \quad \text{VI.5}$$

$$n_1(t) = \frac{\sigma_1}{\sigma_2 - \sigma_1} n_0 [\exp(-\sigma_1 I_p t) - \exp(-\sigma_2 I_p t)], \quad \text{VI.6}$$

$$n_2(t) = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3(\sigma_2 - \sigma_1)} n_0 [\exp(-\sigma_1 I_p t) - \exp(-\sigma_2 I_p t)], \quad \text{VI.7}$$

Usando o princípio da conservação de população e as soluções das equações de taxa do sistema, podemos estimar $n_3(t) = 1 - [n_0(t) + n_1(t) + n_2(t)]$ resultando em: (eq. VI.8)

$$n_3(t) = 1 - \exp(-\sigma_1 I_p t) - \frac{\sigma_1(\sigma_3 + \sigma_2)}{\sigma_3(\sigma_2 - \sigma_1)} \exp(-\sigma_1 I_p t) + \frac{\sigma_1(\sigma_3 + \sigma_2)}{\sigma_3(\sigma_2 - \sigma_1)} \exp(-\sigma_2 I_p t) \quad \text{VI.8}$$

Uma vez definidas as equações de taxa do sistema e encontradas as soluções, estamos aptos a calcular a população de cada nível, bem como a secção de choque de excitação equivalente a um processo de dois (σ^2) e três fótons (σ^3), respectivamente, usando as mesmas na solução nas equações de taxa para a escala de tempo de duração do pulso ($t \sim t_p$).

VI.1.1 Cálculo da secção de choque de absorção equivalente σ^3 (excitação no verde)

Duas outras equação de taxa para o *níveis* 3 e 2 podem ser escritas usando-se a secção de choque de absorção equivalente a um processo de três fótons (σ^3) e de dois fótons (σ^2) respectivamente, obtendo-se:

$$\frac{dn_3}{dt} = \sigma^3 I_p n_0(t) \quad (\text{VI.9})$$

$$n_0(t) = n_0 \exp(-\sigma_1 I_p t) \quad (\text{VI.11})$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \sigma^2 I_p n_0(t) \quad (\text{VI.10})$$

$$n_2(t) = n_0 \frac{\sigma^2}{\sigma_1} [1 - \exp(-\sigma_1 I_p t)] \quad (\text{VI.12})$$

$$n_3(t) = n_0 \frac{\sigma^3}{\sigma_1} [1 - \exp(-\sigma_1 I_p t)] \quad (\text{VI.13})$$

onde as eqs. VI.12 e VI.13 são soluções das eqs. VI.10 e VI.9. Substituindo a eq. VI.13 na eq. VI.8 e fazendo $t = t_p$, nós obtemos $\sigma^3(\lambda)$ que é o espectro de excitação dependente da intensidade integrada do pulso de excitação laser ($I_p t_p$). similarmente obtivemos $\sigma^2(\lambda)$ equivalente (eq. VI.14).

$$\sigma^3(\lambda) = \sigma_1 \left[1 + \frac{\sigma_1}{(\sigma_2 - \sigma_1)} \left(1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_3} \right) \frac{\exp(-\sigma_2 I_p t_p)}{1 - \exp(-\sigma_1 I_p t_p)} - \frac{\sigma_1(\sigma_3 + \sigma_2)}{\sigma_3(\sigma_2 - \sigma_1)} \frac{\exp(-\sigma_1 I_p t_p)}{1 - \exp(-\sigma_1 I_p t_p)} \right] \quad \text{VI.14}$$

Similarmente, substituindo-se a eq. VI.12 na eq. VI.7 obtivemos $\sigma^2(\lambda)$ equivalente dado por:

$$\sigma^2(\lambda) = \frac{(\sigma_1)^2 \sigma_2}{(\sigma_2 - \sigma_1) \sigma_3} \left[\frac{\exp(-\sigma_1 I_p t_p)}{1 - \exp(-\sigma_1 I_p t_p)} - \frac{\exp(-\sigma_2 I_p t_p)}{1 - \exp(-\sigma_1 I_p t_p)} \right] \quad (\text{VI.15})$$

Nas expressões de σ^2 e σ^3 usaremos as secções de choque da absorção $\sigma_1(\lambda)$, $\sigma_2(\lambda)$ e $\sigma_3(\lambda)$, anteriormente obtidas para os cristais de YLF e BaYF. No entanto, para um melhor entendimento deste método utilizado, mostramos novamente nas **figuras VI.1.1.1 e VI.1.1.2**, os espectros de $\sigma_1(\lambda)$, $\sigma_2(\lambda)$ e $\sigma_3(\lambda)$ para os cristais de YLF e BaYF, respectivamente.

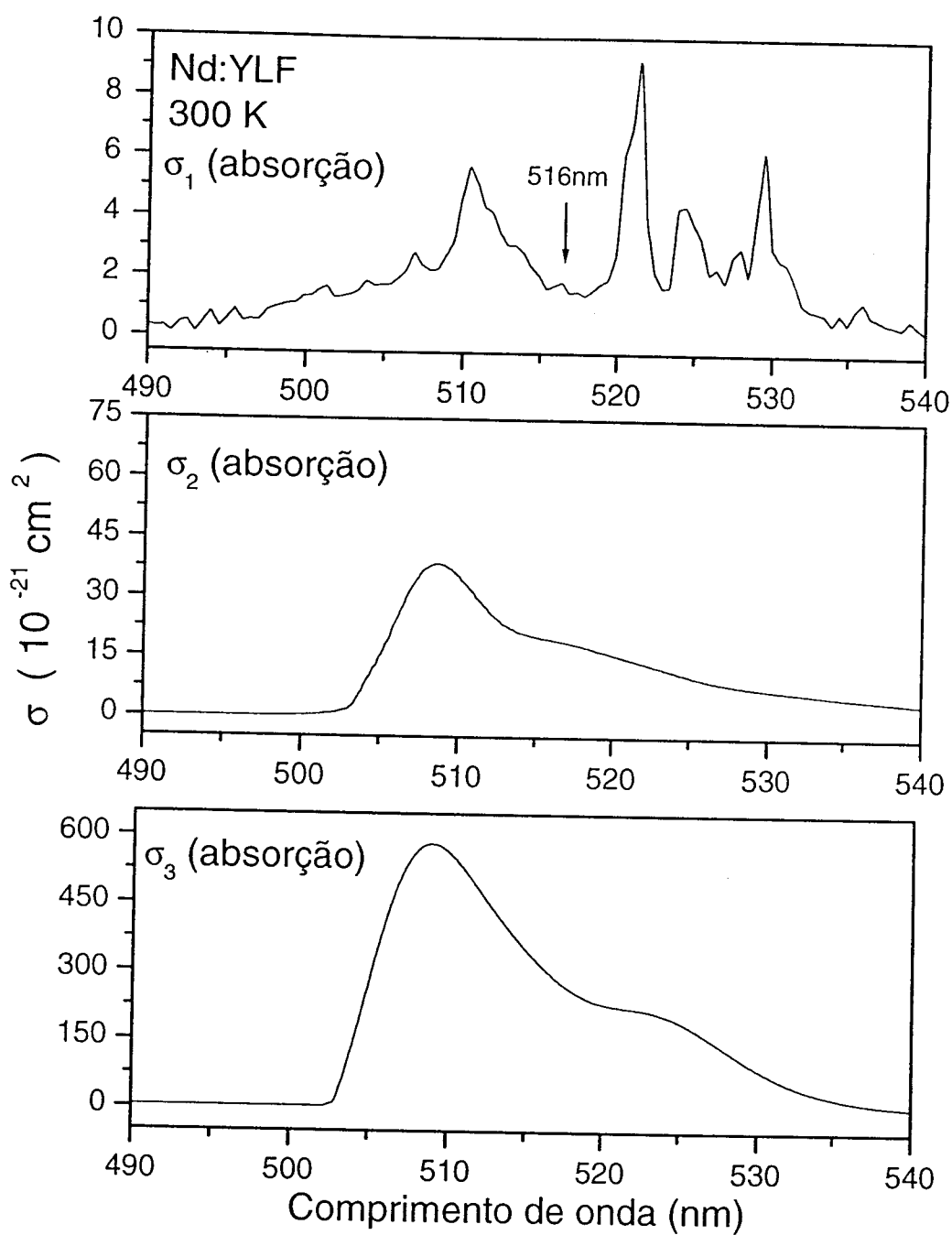


Figura VI.1.1.1. Secções de choque de absorção σ_1 , σ_2 , σ_3 calculadas para o cristal de Nd:YLF. As secções de choque de absorção σ_2 e σ_3 foram obtidas a partir das secções de choque de emissão medidas para a polarização $\pi + \sigma$, utilizando o método de McCumber.

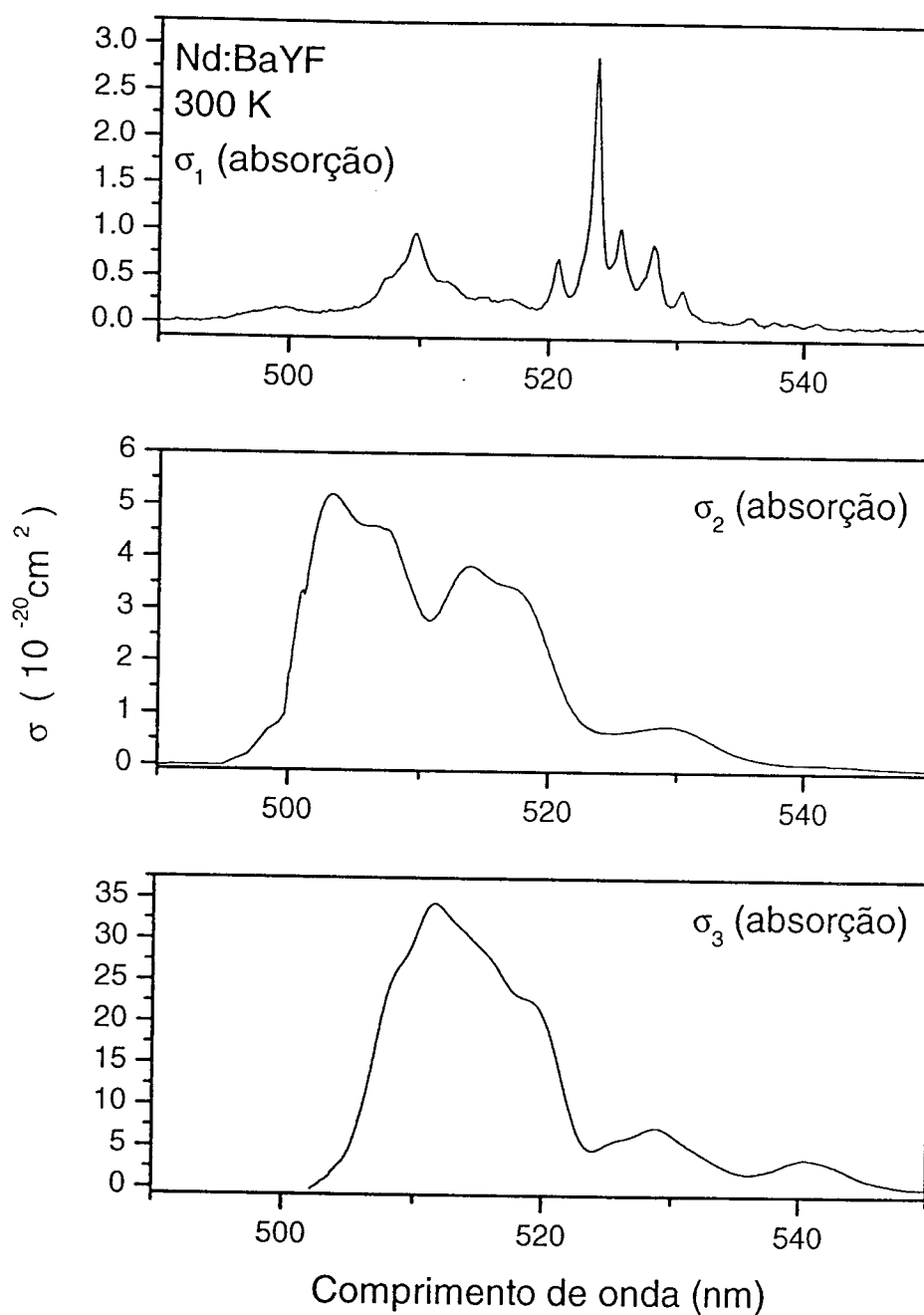


Figura VI.1.1.2. Secções de choque de absorção σ_1 , σ_2 , σ_3 calculadas para o cristal de Nd:BaYF. As secções de choque de absorção σ_2 e σ_3 foram obtidas a partir das secções de choque de emissão utilizando o método de McCumber (medidas na polarização $\pi + \sigma$).

A figura VI.1.1.3(a) e (b) mostra a secção de choque equivalente (σ^3) obtida para um processo multifitônico em três etapas calculada usando a eq.VI.14 para uma intensidade de bombeamento I_{p1p} de $1,5 \times 10^{19}$ fótons/cm², para os cristais de YLF (a) e BaYF (b).

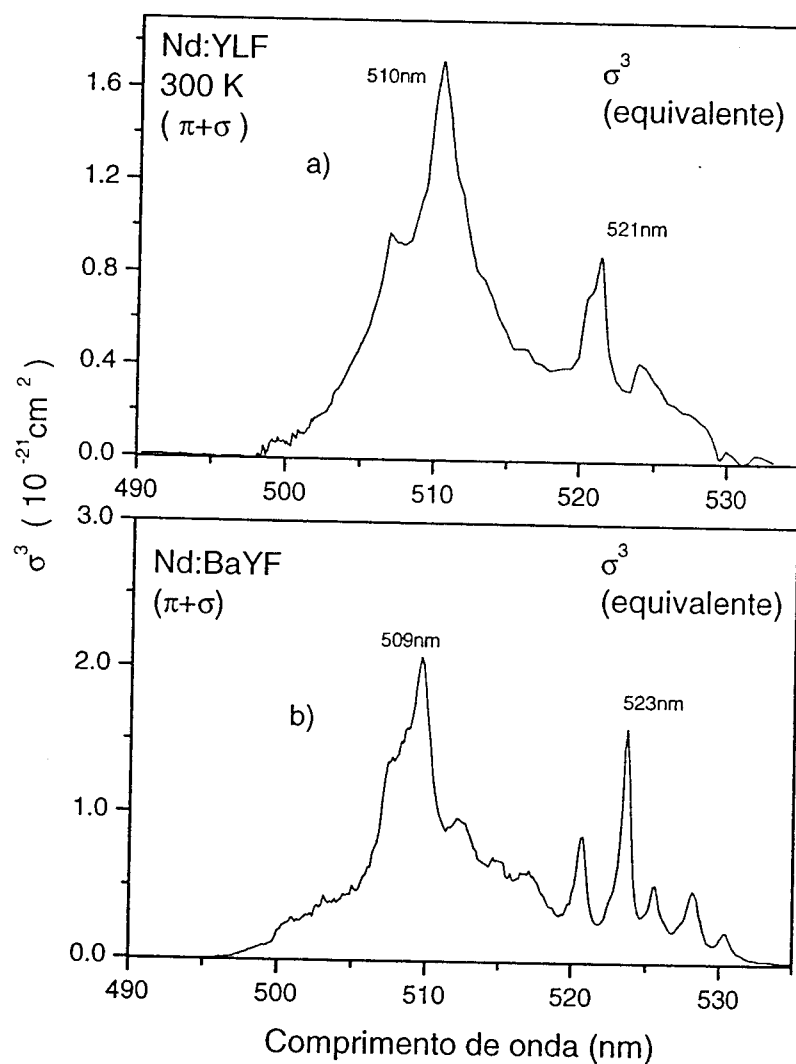


Figura VI.1.1.3. Secção de choque de absorção equivalente $\sigma^3(\lambda)$ calculada para a intensidade de bombeamento (I_{p1p}) de $1,5 \times 10^{19}$ fótons/cm² nos cristais de YLF e BaYF na polarização $(\pi + \sigma)$.

Dois máximos de excitação ocorrem em 510 e 521nm no YLF e em 509 e 523nm no BaYF, conforme mostrado na figura VI.1.1.3. Uma vez calculadas as secções de choque equivalente, pudemos estabelecer uma comparação entre o espectro de excitação calculado (a) $\sigma^3(\lambda)$ (teórico) com o espectro de excitação laser medido

(experimental) como é mostrado na **figura VI.1.1.4(a) e (b)**. Não obstante, as **figuras VI.1.1.4 (c) e (d)** mostram o espectro de excitação laser do nível $^4G_{7/2}$ e a absorção fundamental ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$) relativo a primeira absorção na região do verde, respectivamente. Todos estes espectros são relacionados ao YLF.

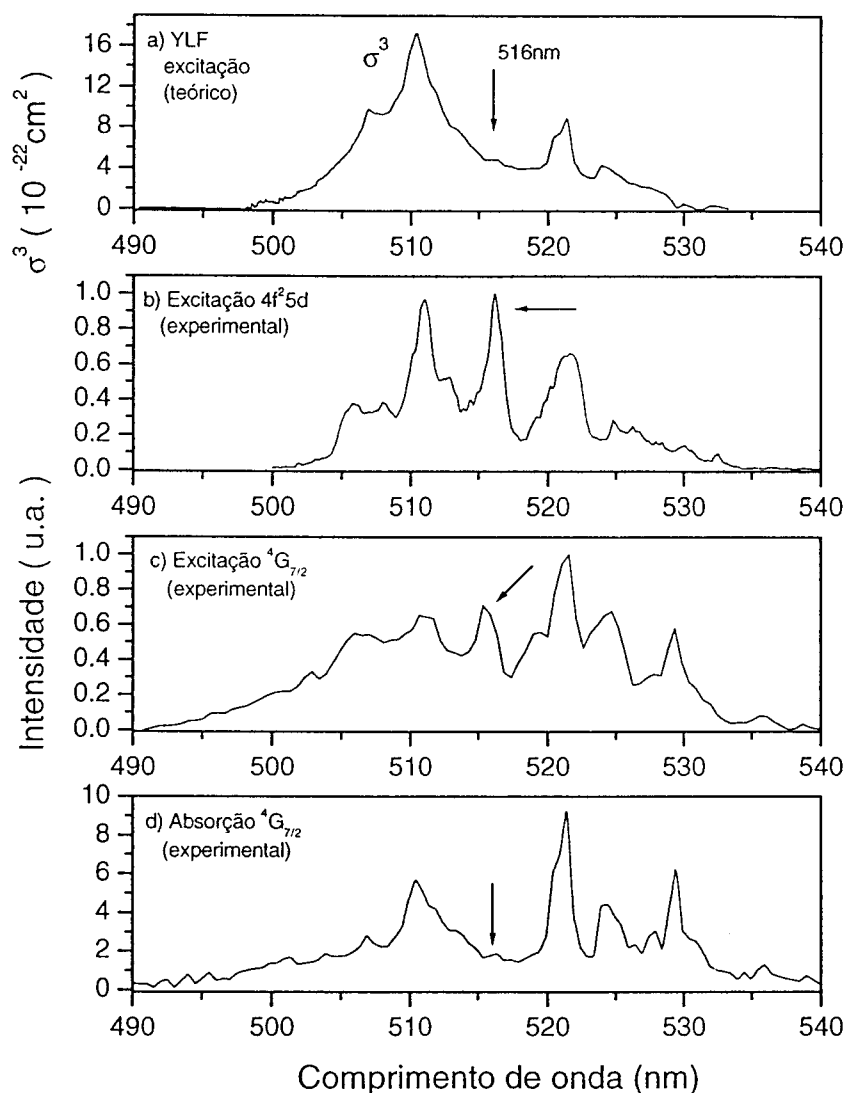


Figura VI.1.1.4. (a) Secção de choque de excitação σ^3 , obtida para o processo de três fótons, espectro de excitação da configuração $4f^2 5d$, espectro de excitação do nível $^4G_{7/2}$ e espectro de absorção (b) a partir do estado fundamental ($^4I_{9/2}$) na região do verde, medido para o cristal de YLF(300K). As **figuras VI.1.1.4(c) e (d)** mostram o espectro de excitação laser do nível $^4G_{7/2}$ e a absorção fundamental ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$), respectivamente.

O espectro de excitação experimental não polarizado exibido na **figura VI.1.1.4(b)** foi composto pela soma dos espectros de excitação medidos nas polarizações σ e π e oferece uma comparação com o espectro calculado (a). Os

resultados exibidos na **figura VI.1.1.4(a)** mostram que o espectro calculado de $\sigma^3(\lambda)$ é muito similar ao espectro medido (mostrado em **(b)**), com exceção de que o espectro de excitação calculado não exibe um pico em 516nm o qual é facilmente distinguível no espectro de excitação experimental **(b)**. Por exemplo, o pico em 516nm também é observado no espectro de excitação do nível $^4G_{7/2}$ (primeiro estado excitado produzido no processo multifotônico) e exibido na **figura VI.1.1.4(c)**. Por outro lado, o mesmo pico de excitação não aparece no espectro de absorção. Este efeito indica que o pico de excitação laser em 516nm é devido a uma excitação (absorção) óptica assistida por um fônon local, a qual está presente na excitação laser de alta intensidade, conforme foi também demonstrado pela observação do “sideband” da banda de excitação da configuração $4f^25d$ medida à 8,4K, nos cristais de YLF, LLF e BaYF (seção V.3, **figura V.3.6**). Uma outra explicação seria a suavização da estrutura fina da configuração $4f^25d$ causada pela relaxação da rede na geração do RES (Relaxed Excited State), de onde partem as emissões medidas σ_3 (*emis*). Nesse caso, a diferença apresentada estaria por conta de que o espectro de excitação calculado está baseado nos espectros de emissão que partem do RES medidos. É interessante ressaltar que a secção de choque σ^3 , bem como o equilíbrio das populações envolvidas no processo multifotônico, variam com a intensidade de bombeamento, uma vez que existe uma competição no processo de população dos diferentes níveis envolvidos que é dependente da intensidade de bombeamento.

VI.1.2. Cálculo da secção de choque de absorção equivalente σ^2 (excitação no verde)

A partir dos resultados mostrados nas **figuras VI.1.1.1 e VI.1.1.2**, calculamos a secção de choque de absorção equivalente (σ^2) a um processo de excitação por dois fótons na região do visível. A **figura VI.1.2.1** mostra o espectro de excitação calculado (σ^2) para os cristais de YLF e BaYF dopados com Nd^{3+} .

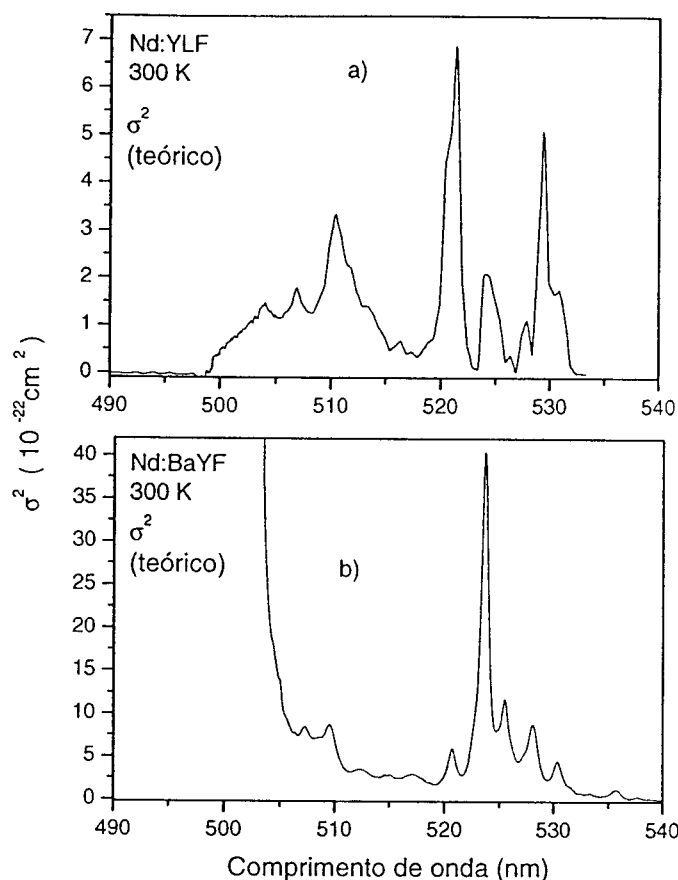


Figura VI.1.2.1. Espectro calculado da secção de choque equivalente σ^2 para o processo de dois fótons nos cristais de YLF (a) e BaYF (b).

Os resultados teóricos obtidos indicam que o valor da secção de choque σ^2 é 10 vezes menor do que a secção de choque σ^3 relativa ao processo ao processo sequencial de excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} nos cristais de YLF e BaYF. Isto é justificado pelo fato da secção de choque de ordem 2 envolver somente transições f-f proibidas por paridade, o que reduz drasticamente a secção de choque de excitação σ^2 comparada a σ^3 que envolve uma transição f-d. Observamos também que o maior valor de σ^2 no YLF ocorre para $\lambda=521\text{nm}$ enquanto que σ^3 apresenta o maior valor para $\lambda=510\text{nm}$. Isto indica que o comprimento de onda mais indicado para a excitação do nível $^2F(2)_{5/2}$ para futuros testes de ação laser do Nd:YLF em 392nm é 521nm, embora o espectro de excitação do nível $^2F(2)_{5/2}$ medido (figura VI.6.2) indique $\lambda=510\text{nm}$ como seu máximo. No caso do cristal de BaYF, os resultados sugerem maior

eficiência de bombeamento em 509nm, pois neste comprimento de onda obtivemos os maiores valores de secção de choque equivalente σ^2 (processo de dois fótons).

VI.1.3 Cálculo das populações envolvidas no processo multifotônico (excitação em 510 e 521nm)

Utilizando-se as equações para o cálculo de $n_0(t)$, $n_1(t)$ e $n_2(t)$ descritas pelas eqs. VI.5, VI.6 e VI.7, $n_3(t)$ obtida pela relação $n_3 = 1 - n_0(t) - n_1(t) - n_2(t)$ e os valores das secções de choque de absorção fundamental (σ_1) e do estado excitado (σ_2 e σ_3), obtivemos o gráfico mostrado na figura VI.1.3.1 para $t=tp$. Para isso, utilizamos $\sigma_1=5,54 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, $\sigma_2=4,76 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\sigma_3=0,62 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ obtidos para $\lambda=510\text{nm}$.

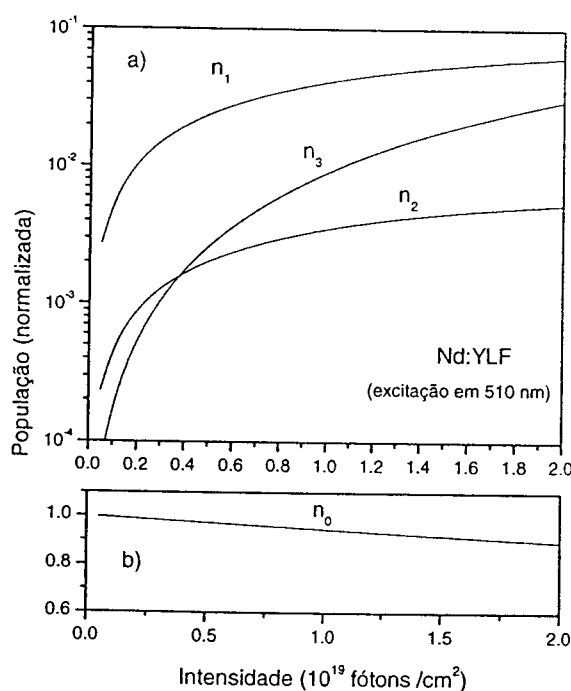


Figura VI.1.3.1. População normalizada (calculada) em função da intensidade de bombeamento em 510nm no cristal de YLF.

Neste caso de utilização das populações normalizadas, o próprio valor de n_i (Itp) é o valor da eficiência de população do nível (i) no processo de excitação de um, dois e três fótons.

O mesmo procedimento foi efetuado para o cristal de BaYF, resultando nas curvas de população exibidas na **figura VI.1.3.2**. Para este cálculo foram utilizados os seguintes valores: $\sigma_1=9,76 \times 10^{-21} \text{cm}^2$, $\sigma_2=3,66 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ e $\sigma_3=0,31 \times 10^{-18} \text{cm}^2$, obtidos para $\lambda=509 \text{nm}$.

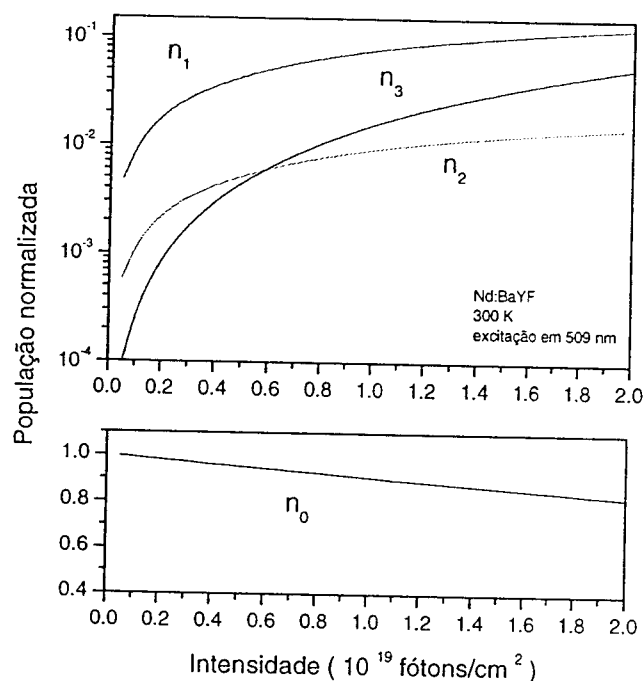


Figura VI.1.3.2. População normalizada (calculada) em função da intensidade de bombeamento em 509nm no cristal de BaYF.

As **figuras VI.1.3.1 e VI.1.3.2** mostram que a população n_3 do estado $[^4K_{11/2}]$ ou $4f^25d (1st)$, torna-se maior que a população n_2 do estado $^2F(2)_{5/2}$ a partir da intensidade de $3,6 \times 10^{18} \text{fótons/cm}^2$ para o YLF e de $6 \times 10^{18} \text{fótons/cm}^2$ para o BaYF. Este cálculo prevê que no cristal de YLF a população n_3 se iguala a população n_1 dos estados ($^4G_{7/2}$; $^2K_{13/2}$) para uma intensidade de bombeamento de $6,5 \times 10^{19} \text{fótons/cm}^2$ (i.e., neste caso $n_3 = n_1 = 0,14$). No caso do BaYF as populações n_3 e n_1 são iguais para a intensidade de $4,0 \times 10^{19} \text{fótons/cm}^2$ (i.e., neste caso $n_3 = n_1 = 0,16$). Tão logo a intensidade de bombeamento vai além deste valor, n_3 tende a convergir para a unidade. Calculamos também a distribuição da população para o bombeamento em 521nm mostrada na **figura VI.1.3.3** para o YLF e na **figura VI.1.3.4** para o BaYF.

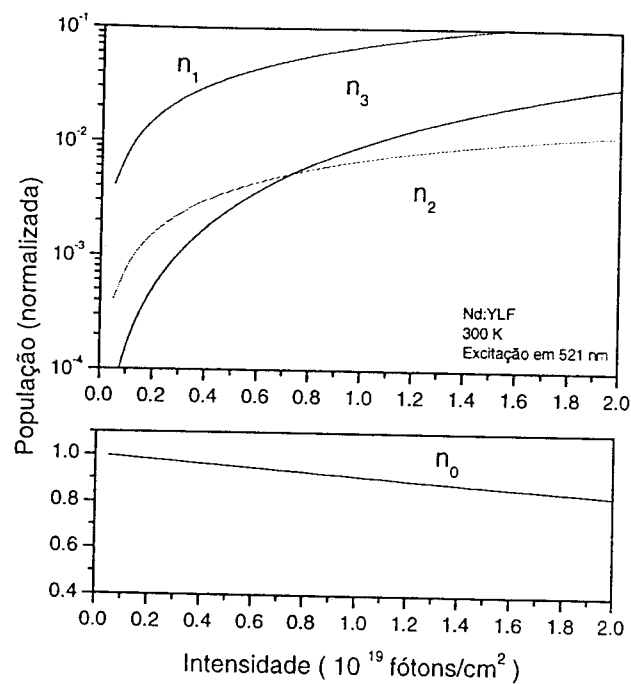


Figura VI.1.3.3. População normalizada (calculada) em função da intensidade de bombeamento em 521 nm para o cristal de YLF.

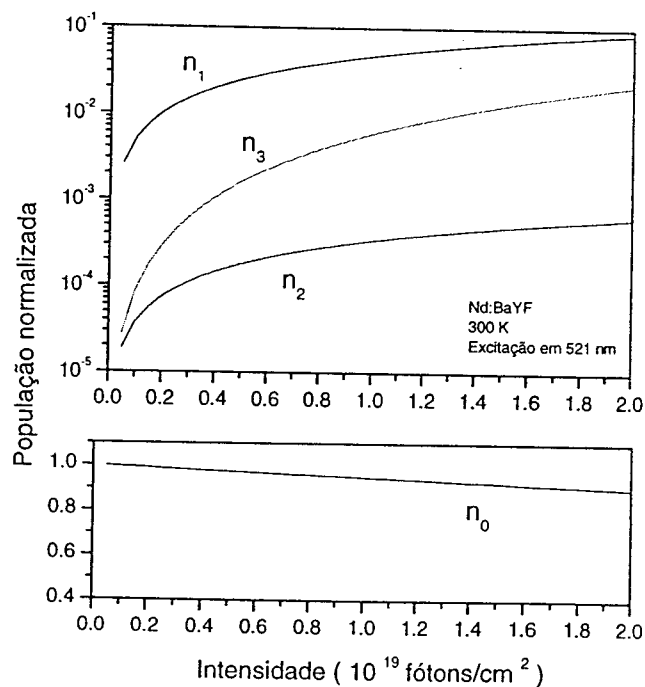


Figura VI.1.3.4. População normalizada (calculada) em função da intensidade de bombeamento em 523 nm.

VI.5. Cálculo da secção de choque equivalente da excitação multifotônica de ordem 2 (excitação em 355 nm)

Semelhante ao cálculo da secção de choque σ^3 equivalente para uma excitação na região do visível, calculamos agora a secção de choque de excitação equivalente para o processo de absorção de dois fótons em 355 nm, a qual segue a seguinte sequência de excitação:

Processo : ${}^4I_{9/2} + h\nu' \rightarrow ({}^4D_{3/2}) + h\nu' \rightarrow 4f^2({}^3H)5d[{}^4K_{11/2}]$ (ou $4f^25d(1st)$)
($h\nu' = \text{excitação em 355 nm}$).

A **figura VI.2.1** mostra o diagrama simplificado da excitação multifotônica dos estados envolvidos no processo de 2 fótons.

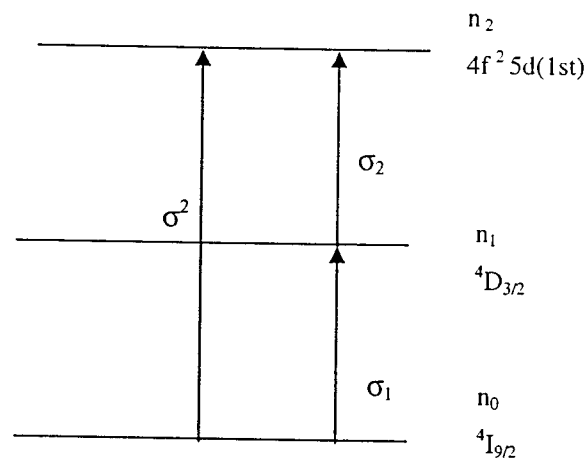


Figura VI.2.1. Diagrama esquemático da excitação multifotônica da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} no YLF na região do UV em 355nm.

O esquema de excitação neste caso, pode ser descrito pelas seguintes equações de taxa:

$\frac{dn_0}{dt} = -\sigma_1 I_p n_0$ VI.16	$\frac{dn_1}{dt} = \sigma_1 I_p n_0 - \sigma_2 I_p n_1$ VI.17	$\frac{dn_2}{dt} = \sigma_2 I_p n_1$ VI.18
--	--	---

onde n_0 é a população do estado fundamental, n_1 e n_2 são as populações dos estados excitados atingidos por um e dois fótons em 355 nm, respectivamente. O parâmetro (I_p

t_p) é a intensidade do pulso de excitação laser dada por (fótons/cm²), e t_p é a duração do pulso laser (4 ns). As condições iniciais são tais que $n_0 = 1$ and $n_1 = n_2 = 0$ para $t = 0$, ou $(n_0 + n_1 + n_2) = 1$. As soluções destas equações em $t=t_p$ são dadas por:

$$n_0(t) = n_0 \exp(-\sigma_1 I_p t), \quad \text{VI.19}$$

$$n_1(t) = \frac{\sigma_1}{\sigma_2 - \sigma_1} n_0 [\exp(-\sigma_1 I_p t) - \exp(-\sigma_2 I_p t)], \quad \text{VI.20}$$

$$n_2(t) = 1 - n_0 \exp(-\sigma_1 I_p t) - \frac{\sigma_1}{(\sigma_2 - \sigma_1)} n_0 [\exp(-\sigma_1 I_p t) - \exp(-\sigma_2 I_p t)] \quad \text{VI.21}$$

Também podemos escrever que $\frac{dn_2}{dt} = \sigma^2 I_p n_0(t)$, sendo que a solução desta equação é dada por:

$$n_2(t) = n_0 \frac{\sigma^2}{\sigma_1} [1 - \exp(-\sigma_1 I_p t)] \quad \text{VI.22}$$

Substituindo-se a eq.VI.22 em VI.21, obtemos a expressão para o cálculo de σ^2 equivalente para a excitação UV, dada por:

$$\sigma^2(\lambda) = \sigma_1 - \frac{(\sigma_1)^2}{(\sigma_2 - \sigma_1)} \left[\frac{\exp(-\sigma_1 I_p t_p)}{1 - \exp(-\sigma_1 I_p t_p)} - \frac{\exp(-\sigma_2 I_p t_p)}{1 - \exp(-\sigma_1 I_p t_p)} \right] \quad \text{VI.23}$$

A **figura VI.2.2** mostra o espectro de absorção σ^2 equivalente (teórico), calculado a partir das secções de choque de absorção σ_1 e σ_2 (já obtidas anteriormente).

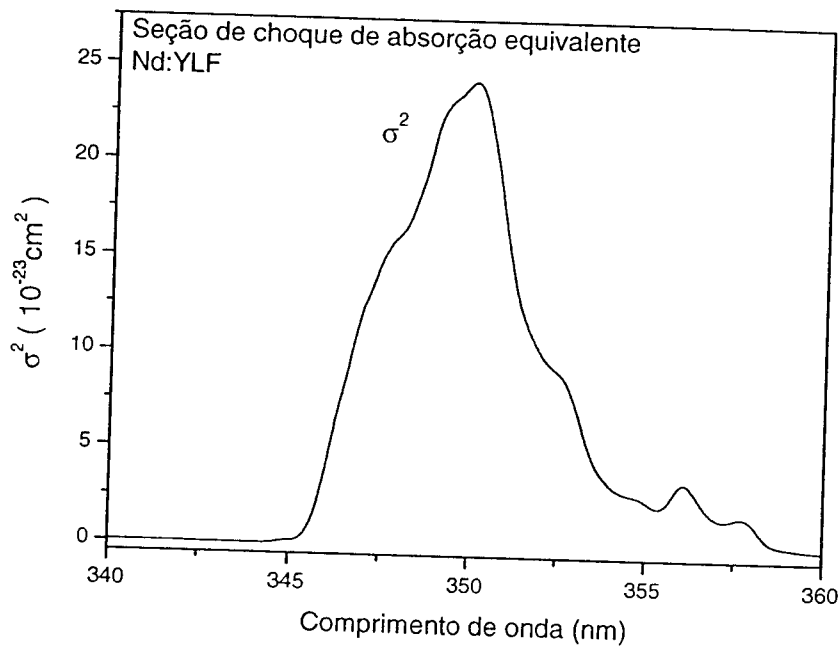


Figura VI.2.2. Secção de choque de absorção equivalente a um processo de excitação de dois fótons na região de 350nm para o cristal de Nd:YLF.

Podemos notar a partir dos resultados obtidos (**figura VI.2.2**), que a secção de choque de excitação equivalente de dois fótons apresenta um máximo em 350nm e não em 355nm (correspondente ao terceiro harmônico do laser de Nd:YAG). A falta de ressonância de σ^2 em 355nm faz com que o valor da secção de choque equivalente, calculada neste comprimento de onda, seja aproximadamente 10 vezes menor que o máximo em 350nm. Ao compararmos o valor do máximo da secção de choque equivalente do processo de excitação no verde com a secção de choque equivalente de excitação em 355 nm, vimos que a excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} no YLF é ~100 vezes mais eficiente quando efetuada em 521nm com o laser OPO do que a excitação em 355nm efetuada com o 3ω do Nd:YAG.

VI.2.1. Cálculo das populações envolvidas no processo multifotônico (excitação no UV)

Com as soluções das equações de taxa do sistema de excitação da configuração $4f^25d$ por dois fótons no UV, construímos as curvas da **figura VI.2.1.1**, utilizando-se os seguintes valores das secções de choque de absorção envolvidos no processo multifotônico:

Excitação em 350nm: $\sigma_1=5,49 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, $\sigma_2=2,99 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$

Excitação em 355nm: $\sigma_1=2,39 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, $\sigma_2=2,25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$

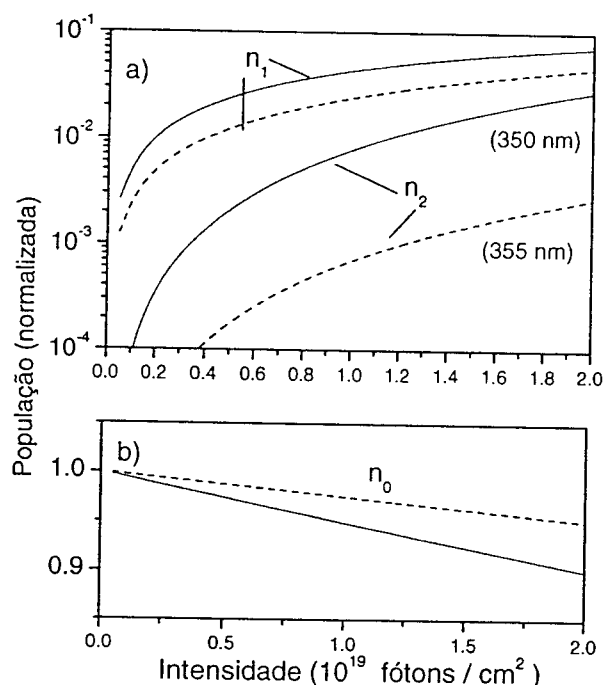


Figura VI.2.1.1. Distribuição de população entre os estados envolvidos na excitação de 2 fótons pela excitação laser pulsada em 350 e 355nm para o Nd:YLF.

O cálculo da população normalizada prevê que a população n_2 da configuração $4f^25d$ se iguala a população dos estados ($^4D_{3/2}$; $^4D_{5/2}$) (n_1) para uma intensidade de bombeamento de $4,5 \times 10^{19}$ fótons/cm² em 350 e $2,4 \times 10^{20}$ fótons/cm² para uma excitação em 355 nm para o YLF.

VI.3. Eficiência do processo de excitação da configuração $4f^25d$ em 510 e 521 nm

A eficiência do processo de excitação de três fótons e dois fótons, com intensidade abaixo do limiar de dano no Nd:YLF ($2,2 \text{ GW/cm}^2$ ou $2,2 \times 10^{19}$ fótons/ cm^2) foi calculada para quatro intensidades. Os resultados são mostrados na **tabela VI.3.1**. É importante ressaltar que a eficiência do processo de excitação multifotônico é igual a população normalizada do nível correspondente obtida a partir das soluções das equações de taxa do sistema (já descrito e analisado anteriormente).

Tabela VI.3.1 Eficiência do processo de excitação multifotônico em duas e três etapas para excitações laser em 510 e 521 nm para quatro intensidades de bombeamento (fótons/ cm^2) para o cristal de Nd:YLF à 300K.

Ordem do processo multifotônico	Intensidade de bombeamento (fótons/ cm^2)	Secção de choque de excitação (cm^2) ($\lambda = 510 \text{ nm}$)	Secção de choque de excitação (cm^2) ($\lambda = 521 \text{ nm}$)	Eficiência do processo (%) ($\lambda = 510 \text{ nm}$)	Eficiência do processo (%) ($\lambda = 521 \text{ nm}$)
1	$0,5 \times 10^{19}$	$5,54 \times 10^{-21}$	$7,9 \times 10^{-21}$	2,41	3,72
	$1,0 \times 10^{19}$			4,10	6,87
	$1,5 \times 10^{19}$			5,43	9,57
	$2,0 \times 10^{19}$			6,26	11,9
2	$0,5 \times 10^{19}$	$3,2 \times 10^{-22}$	$7,2 \times 10^{-22}$	0,20	0,37
	$1,0 \times 10^{19}$	$2,9 \times 10^{-22}$	$6,4 \times 10^{-22}$	0,35	0,69
	$1,5 \times 10^{19}$	$3,3 \times 10^{-22}$	$6,9 \times 10^{-22}$	0,45	0,96
	$2,0 \times 10^{19}$	$2,1 \times 10^{-22}$	$6,2 \times 10^{-22}$	0,53	11,8
3	$0,5 \times 10^{19}$	$3,4 \times 10^{-22}$	$6,0 \times 10^{-23}$	0,26	0,61
	$1,0 \times 10^{19}$	$9,6 \times 10^{-22}$	$2,8 \times 10^{-22}$	0,90	1,62
	$1,5 \times 10^{19}$	$1,7 \times 10^{-21}$	$8,9 \times 10^{-22}$	1,84	2,96
	$2,0 \times 10^{19}$	$2,0 \times 10^{-21}$	$1,2 \times 10^{-21}$	3,00	4,61

Calculamos também a eficiência do processo de excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} no BaYF para quatro intensidades. O resultado é mostrado na **Tabela VI.3.2**.

Tabela VI.3.2. Eficiência do processo de excitação multifotônico em duas e três etapas para excitações laser em 510 e 521nm e com quatro intensidades de bombeamento (fótons/cm²) para o cristal de Nd:BaYF à 300K.

Ordem do processo multifotônico	Intensidade de bombeamento (fótons/cm ²)	Secção de choque de excitação (cm ²) ($\lambda = 509$ nm)	Secção de choque de excitação (cm ²) ($\lambda = 521$ nm)	Eficiência do processo (%) ($\lambda = 509$ nm)	Eficiência do processo (%) ($\lambda = 521$ nm)
1	0,5x10 ¹⁹	9,72 x10 ⁻²¹	5,02 x10 ⁻²¹	4,28	2,41
	1,0x10 ¹⁹			8,04	3,85
	1,5x10 ¹⁹			10,2	7,31
	2,0x10 ¹⁹			12,0	9,02
2	0,5x10 ¹⁹	4,8 x10 ⁻²²	4,2 x10 ⁻²²	0.50	0.02
	1,0x10 ¹⁹	9,2 x10 ⁻²²	5,6 x10 ⁻²²	0.90	0,03
	1,5x10 ¹⁹	8,9 x10 ⁻²²	5,4 x10 ⁻²²	1,11	0,05
	2,0x10 ¹⁹	6,6 x10 ⁻²²	3,1 x10 ⁻²²	1,41	0,06
3	0,5x10 ¹⁹	7,3x10 ⁻²²	2,8 x10 ⁻²²	0,41	0,06
	1,0x10 ¹⁹	1,4x10 ⁻²¹	4,8 x10 ⁻²²	1,51	0,29
	1,5x10 ¹⁹	2,1x10 ⁻²¹	7,1 x10 ⁻²²	3,22	0,61
	2,0x10 ¹⁹	2,8x10 ⁻²¹	9,8x10 ⁻²²	5,31	1,12

Analisando os resultados das eficiências calculadas, é interessante observar que a eficiência de um processo que envolve a absorção sequencial de três fótons no verde é maior do que a eficiência do processo de excitação sequencial de dois fótons (também no verde) tanto para o YLF como para o Nd:BaYF. Isto é devido ao fato (já mencionado) de que o processo de excitação sequencial da configuração 4f²5d envolve uma transição f-d permitida por paridade, de forma que $\sigma_3(\text{abs}) \gg \sigma_2(\text{abs})$.

VI.4. Eficiência do processo da excitação da configuração $4f^25d$ em 350 e 355 nm

A eficiência do processo de excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} por dois fótons foi calculada para quatro intensidades de excitação laser. Os resultados obtidos para o cristal de Nd:YLF são mostrados na **tabela VI.4.1**.

Tabela VI.4.1. Eficiência do processo de excitação multifotônico do Nd^{3+} no cristal de YLF em duas etapas e secções de choque equivalentes em 355 nm (não ressonante) e em 350nm (ressonante).

Processo Multifotônico (ordem)	Intensidade Bombeamento (fótons/cm ²)	Secção de choque de excitação (cm ²) ($\lambda = 355$ nm)	Secção de choque de excitação (cm ²) ($\lambda = 350$ nm)	Eficiência do processo (%) ($\lambda = 355$ nm)
1	$0,5 \times 10^{19}$	$2,49 \times 10^{-21}$	$5,19 \times 10^{-21}$	1,22
	$1,0 \times 10^{19}$			2,40
	$1,5 \times 10^{19}$			3,52
	$2,0 \times 10^{19}$			4,61
2	$0,5 \times 10^{19}$	$3,2 \times 10^{-23}$	$4,2 \times 10^{-22}$	0,02
	$1,0 \times 10^{19}$	$7,8 \times 10^{-23}$	$8,2 \times 10^{-22}$	0,07
	$1,5 \times 10^{19}$	$1,1 \times 10^{-22}$	$1,1 \times 10^{-21}$	0,15
	$2,0 \times 10^{19}$	$1,4 \times 10^{-22}$	$1,5 \times 10^{-21}$	0,27

VI.5. Comparação entre as eficiências dos processos de excitação em (350 e 355nm) e em (510 nm e 521 nm)

Com o intuito de compararmos as eficiências dos processos de excitação multifotônico da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} , construímos a **tabela VI.5.1**, na qual relacionamos as eficiências de cada processo de excitação do Nd:YLF para quatro diferentes intensidades

Tabela VI.5.1. Eficiência do processo multifotônico em duas etapas para excitações laser em 350, 510 e 521nm (ressonantes) e 355nm (não ressonante).

Excitação	Intensidade Bombeamento (fótons/cm ²)	Eficiência (%) ($\lambda = 350$ nm)	Eficiência (%) ($\lambda = 355$ nm)	Eficiência (%) ($\lambda = 510$ nm)	Eficiência (%) ($\lambda = 521$ nm)
4f ² 5d	0,5x10 ¹⁹	0,21	0,02	0,15	0,60
	1,0x10 ¹⁹	0,78	0,07	0,90	1,62
	1,5x10 ¹⁹	1,65	0,15	2,16	2,97
	2,0x10 ¹⁹	2,76	0,27	3,70	4,59

Analisando os resultados da **tabela VI.5.1** observamos que a eficiência do processo em 355nm é ~10 vezes menor que a eficiência do processo de excitação em 350 nm para todas as intensidades (a excitação em 355nm é assistida por fônons). Além disso, observamos que a configuração 4f²5d do Nd³⁺ no YLF é mais eficientemente excitada em 521nm para as intensidades investigadas. Em seguida, calculamos os valores da seção de choque de excitação equivalente σ^2 (em 350 e 355nm) e σ^3 (510 e 521nm) para os processos de excitação da configuração 4f²5d em função da intensidade de bombeamento. O resultado é mostrado na **figura VI.5.1** para o YLF e na **figura VI.5.2** para o BaYF.

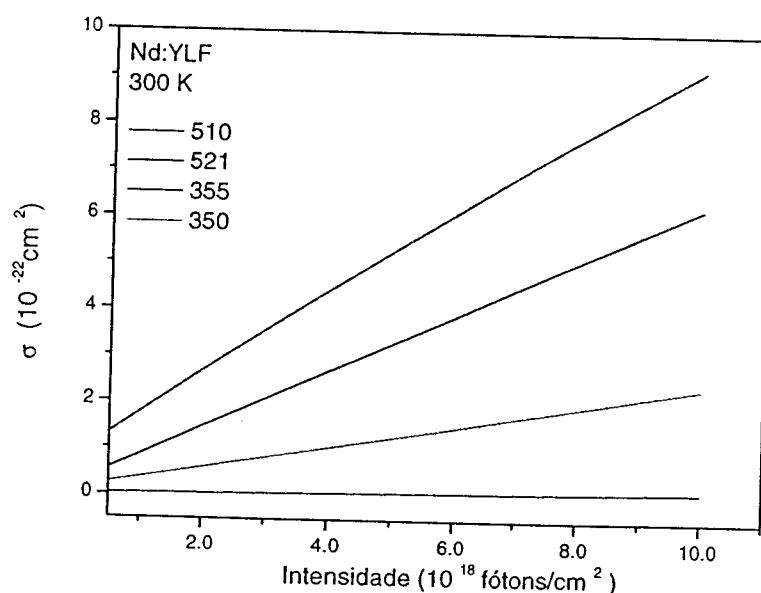


Figura VI.5.1. Seção de choque de absorção equivalente em função da intensidade de bombeamento em 510nm e 521nm(3 fótons), 355 e 350 nm (dois fótons) para o Nd:YLF.

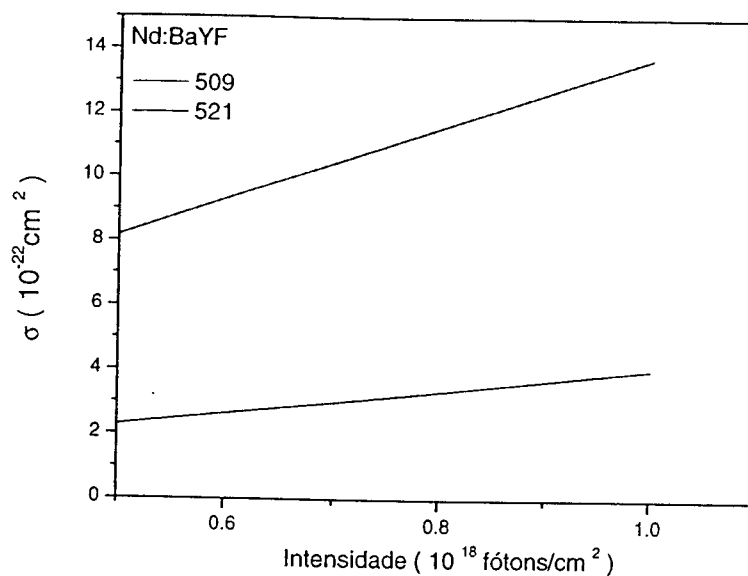


Figura VI.5.2. Secção de choque de absorção equivalente em função da intensidade de bombeamento em 509 e 521nm (3 fótons) para o Nd:BaYF.

A partir das **figuras VI.5.1 e VI.5.2**, podemos inferir que existe uma dependência linear entre secção de choque equivalente (calculada) com a intensidade de bombeamento tanto para o processo de ordem 2 (excitação em torno de 350nm) como para o de ordem 3 (excitação no verde). Esta dependência é mais acentuada para o bombeamento em 510nm no YLF e em 509nm no BaYF.

VI.6. Possível ação laser do Nd:YLF em 392nm bombeado pelo OPO-Vis em 521nm

Para verificação do potencial de ação laser do Nd: YLF em 392nm devido à emissão do estado $^2F(2)_{5/2}$ descrito por um sistema de 3 níveis (**figura VI.6.1**), medimos a secção de choque de absorção polarizada da transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ na região de bombeamento ($\sim 520\text{nm}$), a secção de choque de emissão polarizada do estado $^2F(2)_{5/2}$ em 390nm e a secção de choque equivalente de excitação por dois fótons na região do verde.

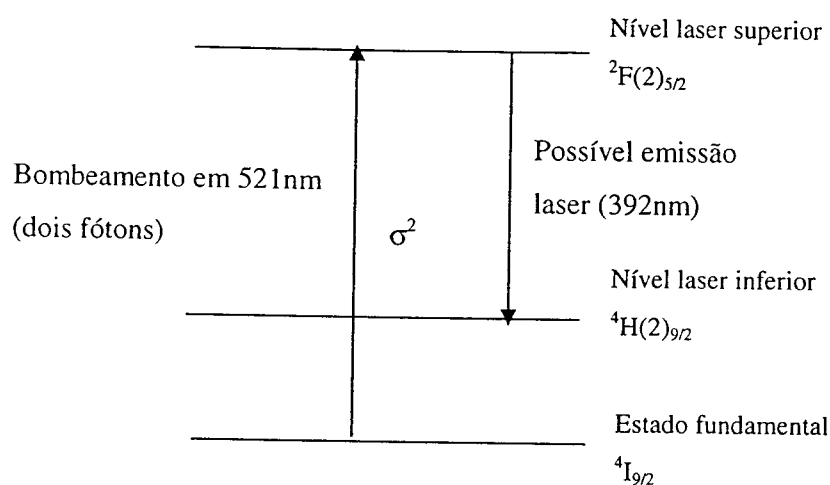


Figura VI.6.1. Esquema de três níveis proposto para testes de ação laser da emissão em 392nm do Nd:YLF bombeado pelo OPO-VIS.

A **figura VI.6.2** mostra o espectro de excitação do estado $^2F(2)_{5/2}$ calculado a partir dos espectros de excitação medidos diretamente através da monitoração da emissão em 390nm, com janela de amostragem de $8\mu\text{s}$ para a região de excitação laser de 500 à 540nm, para as polarizações σ ($E \perp c$) e π ($E \parallel c$) no YLF.

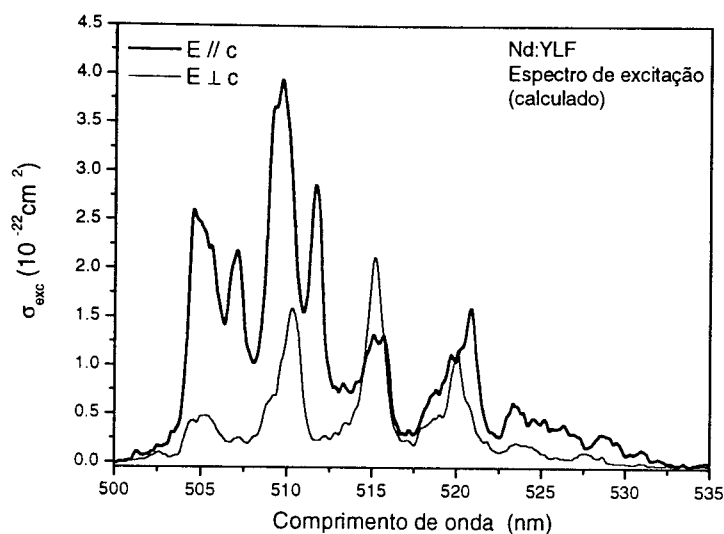


Figura VI.6.2. Secção de choque de excitação equivalente em 510 e 521nm obtida experimentalmente pela emissão em 390nm com janela de amostragem de 8 μ s sob excitação laser seletiva e energia média de 10mJ com polarizações σ ($E \perp c$) e π ($E \parallel c$) no YLF.

Este resultado indica que devemos excitar a amostra na polarização π (com o campo elétrico do laser paralelo ao eixo c do YLF) a fim de maximizar o processo de absorção fundamental (primeira etapa do processo de excitação do estado $^2F(2)_{5/2}$ por dois fótons. Ao analisarmos a **figura VI.6.2** vemos que o perfil do espectro medido assemelha-se mais a σ^3 (processo de três fótons). De fato, o processo de ordem 3 influencia o de ordem 2 uma vez que as emissões rápidas proveniente da configuração $4f^25d$ em 535 e 595nm populam o nível $^2F(2)_{5/2}$ (10%). Desta forma o espectro de excitação do nível $^2F(2)_{5/2}$ obtido experimentalmente é composto pela contribuição dos processos de ordem 2 (σ^2) e ordem 3 (σ^3) conforme mostrado na **figura VI.6.3**.

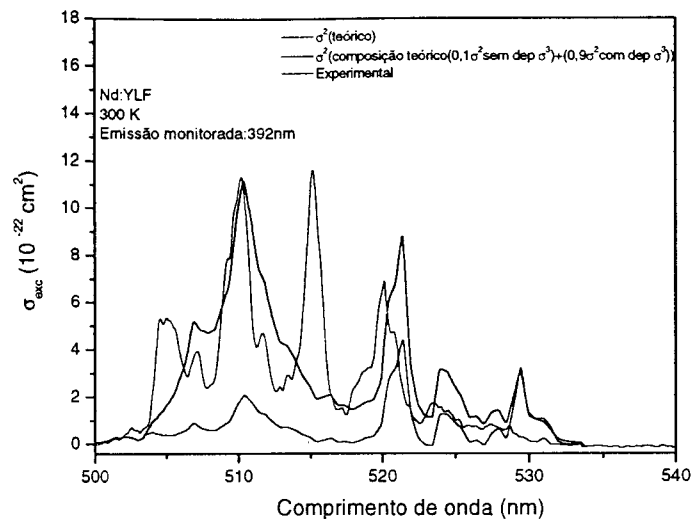


Figura VI.6.3. Secção de choque de excitação do nível $^2F(2)_{5/2}$ no cristal de Nd:YLF
A emissão monitorada foi em 392nm..

A figura VI.6.4 mostra o espectro de emissão do Nd^{3+} em 390nm medido com o polarizador analisador nas polarizações σ ($E \perp c$) e π ($E \parallel c$).

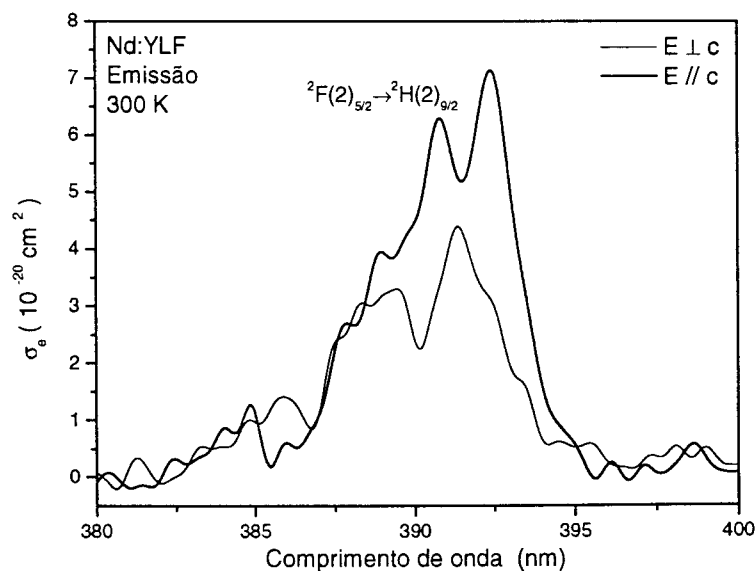


Figura VI.6.3. Secção de choque polarizada de emissão (lenta) do nível $^2F(2)_{5/2}$ no cristal de Nd:YLF.

Este resultado também indica que a melhor geometria de bombeamento é a π ($E \parallel c$), pois o valor da seção de choque de emissão em 390 é ~2 vezes maior do que ocorre na outra geometria ($E \perp c$). Na geometria π a amostra é colocada com o eixo de maior simetria (no caso do YLF, o eixo c) paralelo ao campo elétrico E do feixe de bombeamento.

Para o cálculo de ganho do meio na cavidade ressonante (ressonador), foram necessários além dos resultados espectroscópicos mostrados nesta seção, outros obtidos anteriormente, tais como seção de choque de absorção na região de bombeamento (521nm) a partir do estado fundamental (**figura V.10.1**), bem como seção de choque de excitação equivalente do nível $^2F(2)_{5/2}$ (**figura VI.1.2.1(a)**).

Para o cálculo do ressonador utilizamos o programa LASERDES desenvolvido no IPEN. O ressonador calculado é composto por dois espelhos com raio de curvatura de 50cm (R1 e R2) dispostos frontalmente para uma operação à temperatura ambiente. A distância entre os espelhos é de 20,0cm (L), conforme calculado no programa e mostrado na **figura VI.6.5**.

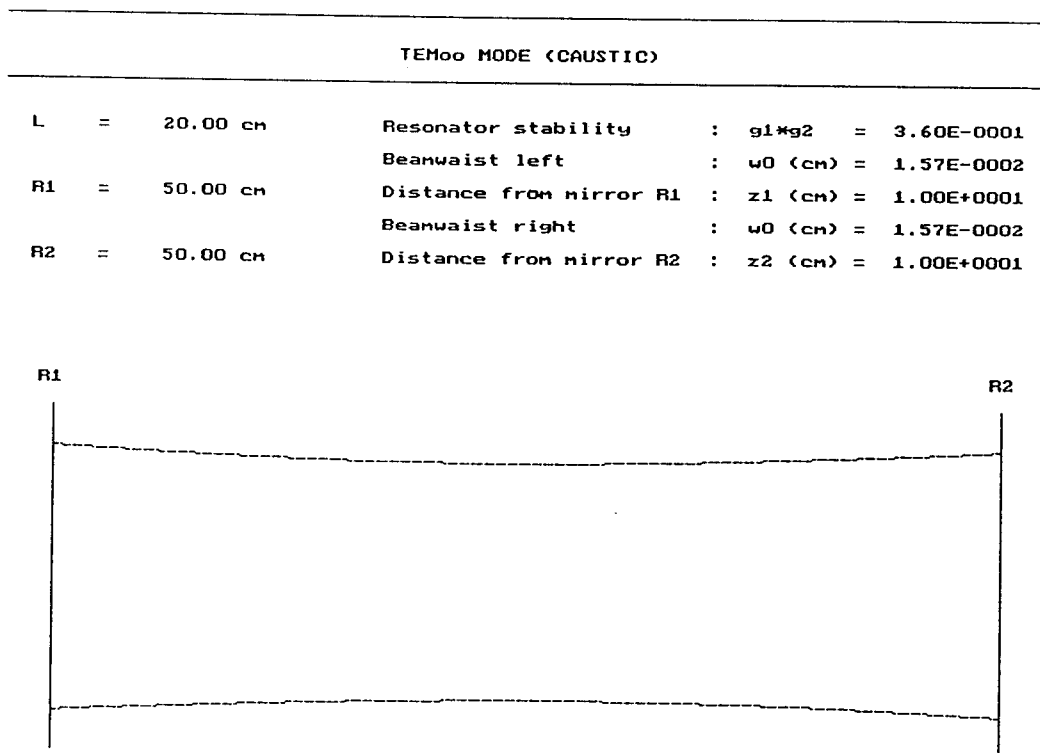


Figura VI.6.5. Diagrama do ressonador obtido a partir de dados do LaserDes.

Todos os cálculos foram efetuados de forma que $0 < (g_1 * g_2) < 1$, pois isto garante a estabilidade do ressonador. No cálculo do ressonador para o sistema laser proposto o valor calculado para este parâmetro foi de 0,36. A cavidade também foi projetada para que a cintura do feixe de excitação (“beam waist”) fosse de aproximadamente 200 μ m para evitar danos na amostra causados pela alta intensidade de bombeamento. A partir dos dados obtidos com o programa LASERDES pudemos calcular outros parâmetros importantes para a operação laser desse sistema. Para este fim utilizamos o programa que simula o ganho do meio laser. A **Figura VI.6.6** mostra a absorção integrada da excitação em 521nm em função do comprimento do cristal de Nd:YLF utilizado dentro do ressonador.

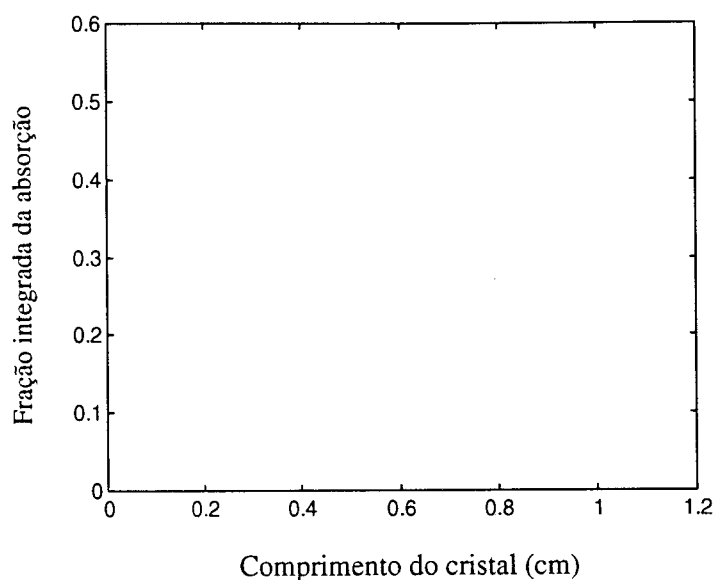


Figura VI.6.6. Fração da absorção integrada em função do comprimento do cristal de Nd:YLF.

Este é um resultado interessante, pois fornece a fração real da excitação que será absorvida. Diferente do que havíamos pensado no início, somente 35% da excitação é realmente absorvida para uma excitação em 521nm ($E=10$ mJ) e um cristal de comprimento $l=0,5$ cm. Outro fator extremamente importante para o cálculo do ganho do sistema é a eficiência de acoplamento dos feixes. A **figura VI.6.7** mostra a sobreposição espacial dos feixes de bombeamento e o feixe da emissão laser.

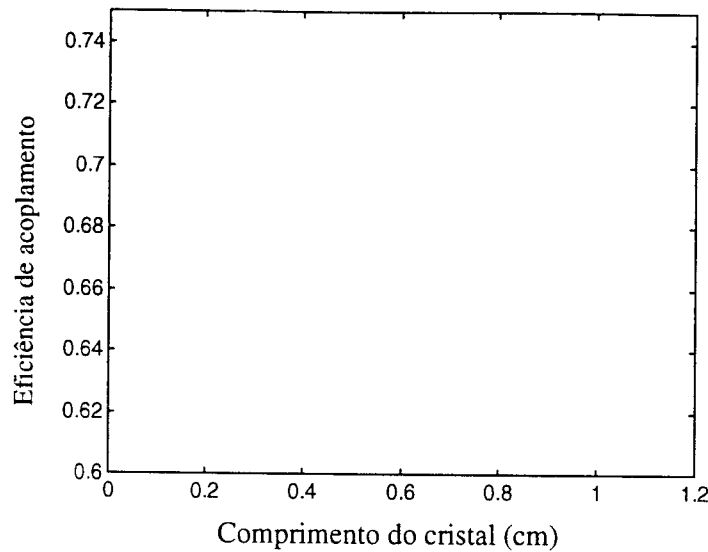


Figura VI.6.7. Eficiência de acoplamento entre bombeamento e o feixe intracavidade para $I \ll I_s$, onde I_s é a intensidade de saturação.

A **figura VI.6.7** mostra a eficiência do acoplamento entre os feixes de bombeamento e intracavidade. Em nosso sistema esta eficiência tem um valor de pico de 72% (para um cristal com $l=0,5\text{cm}$). Este é um valor típico para a eficiência de acoplamento em sistemas lasers bombeado por lasers multimodo. Calculamos também a curva de eficiência do sistema laser proposto ("slope efficiency") que é dada por:

$$P_{out} = \sigma_s (P_{in} - P_{th}) \quad \text{VI.24}$$

onde P_{out} é a potência de saída do feixe laser, P_{in} é a potência de bombeamento, σ_s é a eficiência do sistema e P_{th} é a potência de "threshold" para a ação laser que vale para o sistema laser proposto 2,52MW. O resultado é apresentado na **figura VI.6.8**.

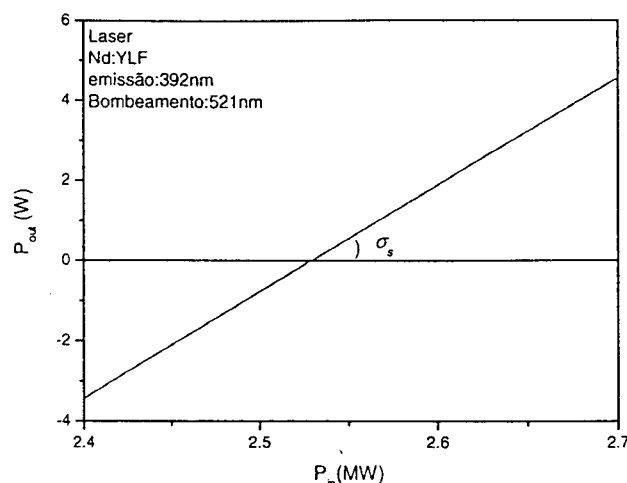


Figura VI.6.8. Curva de eficiência do sistema laser de 3 níveis proposto. P_{in} é a potência de bombeamento e P_{out} é a potência do feixe laser obtido.

A partir da da reta obtida e mostrada na **figura VI.6.7**, podemos calcular a eficiência (σ_s) do sistema que é dada por :

$$\sigma_s = \frac{P_{out}}{P_{in}} \quad \text{VI.25}$$

Embora a eficiência do sistema proposto seja muito pequena, a ação laser será possível se conseguirmos otimizar todos os parâmetros envolvidos na ação laser (tais como a qualidade do feixe de bombeamento, as perdas intrínsecas ao sistema e a eficiência do ressonador). Uma das formas propostas para aumentar a eficiência do sistema é o uso do Nd:YAG como meio laser ativo, uma vez que este cristal possui limiar de dano aproximadamente 3 vezes maior que o limiar de dano do YLF, permitindo assim uma potência de excitação mais alta sem causar danos ao cristal. Além do mais, o fato das transições do Nd no YAG não serem polarizadas pode facilitar o projeto do ressonador e a geometria de bombeamento.

Testes futuros serão efetuados com o intuito de verificar as reais possibilidades de ação laser do Nd:YLF emissor em 392nm e bombeado pelo OPO-VIS.

Capítulo

VII

Conclusões

VII. Conclusões

A partir dos resultados obtidos na investigação das propriedades de emissão rápida da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} obtivemos várias conclusões importantes que serão descritas a seguir. É possível atingir a configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} nos cristais de YLF, LLF e BaYF em um processo de absorção sequencial de três fótons na região do visível (azul e verde) utilizando a excitação laser proveniente de um OPO sintonizável na região do visível (não reportadas anteriormente na literatura). O fato de ser possível a excitação na região do azul permitiu-nos observar emissões rápidas da configuração $4f^25d$ na região do visível. Este fato foi essencial para recalcularmos a razão de ramificação de luminescência da configuração $4f^25d$. Foi possível também calcularmos as secções de choque de absorção de estado excitado dos níveis intermediários envolvidos em cada uma das etapas de absorção no processo multifotônico. Calculamos também a secção de choque de excitação equivalente a um processo de ordem 2 (σ^2) do estado $^2F(2)_{5/2}$ e de ordem 3 (σ^3) da configuração $4f^25d$ para o YLF e BaYF. Os espectros de excitação experimentais da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} nos cristais de YLF e LLF mostraram-se um fortemente dependentes da polarização ou da geometria de excitação laser.

Também foi possível a excitação da configuração $4f^25d$ por meio da absorção sequencial de dois fótons na região de 350nm (3 ϕ do Nd:YLF) e 355nm (3 ϕ do Nd:YAG). O fato da excitação em 355nm não ser ressonante compromete a eficiência do sistema, mesmo que o processo seja totalmente permitido (f-d).

A investigação dos "sidebands" das bandas de excitação da configuração $4f^25d$ do Nd^{3+} medidas para os diferentes cristais, nos faz concluir que o elétron 5d do Nd^{3+} no cristal de BaYF acopla mais fortemente com a rede cristalina quando comparado ao caso do YLF e LLF.

Em todos os cristais estudados, somente o fundo da configuração $4f^25d(1st)$ emite. Verificamos também a presença de um processo de relaxação da configuração $4f^25d$ que ocorre após a excitação laser e que conduz a formação do RES desta configuração. A diferença de energia entre o estado excitado não relaxado (NRES) e o

estado excitado relaxado (RES) é aproximadamente 2000, 2100 e 3250cm⁻¹ para o YLF, LLF e BaYF, respectivamente.

Não obstante, os espectros de emissão na região do UV forneceram informações importantes a respeito do efeito do acoplamento spin-órbita que manifesta-se nas transições f-d, com o surgimento de estruturas finas sobrepostas à banda vibrônica (5d). Os resultados mostraram que estas estruturas são mais pronunciadas nas emissões 4f²5d→4f³.

O bombeamento em 521nm excita mais eficientemente o estado ²F(2)_{5/2} e a configuração 4f²5d do Nd³⁺ no cristal de YLF. Para o caso da excitação do Nd:BaYF, o bombeamento em 509nm mostrou-se mais eficiente para a excitação dos estados ²F(2)_{5/2} e para a excitação da configuração 4f²5d.

A secção de choque de absorção equivalente do processo de dois (σ²) e de três fótons (σ³) mostrou uma forte dependência linear com a intensidade de bombeamento.

O cristal de Nd:YLF dopado com ~0,5mol% (concentração que maximiza a eficiência de luminescência) é um bom candidato como meio laser ativo emissor em 390nm quando submetido a excitação de dois fótons na região do verde, utilizando-se o laser de OPO. O cristal de BaYF também pode ser usado como meio laser ativo, porém apresenta um limiar de dano mais baixo comparado ao YLF, fato esse que limita ainda mais as condições de bombeamento.

A simulação da ação laser para o cristal de YLF mostrou que o sistema está no limiar da ação laser. Desta forma, seria interessante maximizar alguns dos parâmetros. Uma das possibilidades que se mostrou atraente é o uso do cristal de Nd:YAG como meio laser ativo, dada a possibilidade de utilizarmos intensidades de bombeamento mais altas sem induzir dano.

A intensidade de bombeamento de 0,5GW/cm² em 521nm produzida por um laser de OPO-VIS com energia de 10 mJ fracamente focalizado na amostra (~0,5mm²) foi o suficiente para induzir a excitação da configuração 4f²5d(1st) do Nd³⁺ e gerar uma luminescência UV (180-280nm) com uma razão sinal/ruído boa. Esta intensidade estava bem abaixo da limiar de dano do cristal de YLF, que é de aproximadamente 2,2GW/cm². Esse resultado leva a crer que a excitação multifotônica sequencial com 3 fótons na região do verde pode ser utilizada como um processo alternativo de bombeamento de cristais fluoretos dopados com Nd³⁺ (~0,5mol%), na tentativa de obter ação laser na região do UV(180-280nm).

Capítulo

VIII

Apêndices

VIII.1. Determinação da secção de choque de absorção

A partir dos espectros de absorção ótica medidos é possível obter a dependência da secção de choque de absorção destes íons de terras raras a partir da Lei de Beer dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} = I_0 e^{-\sigma_a N d} \quad \text{VIII.1}$$

onde

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = D.O. \quad \text{VIII.2}$$

desta forma temos

$$\sigma_a = \frac{2,307 D.O.}{N(\text{cm}^{-3})d(\text{cm})} \quad \text{VIII.3}$$

onde $D.O$ é a densidade ótica medida, N é a concentração do íon dopante na matriz hospedeira e d é a espessura da amostra.

VIII.2. Relação de Integração

Para se obter a secção de choque de emissão (σ_e) pode-se também utilizar o método de Füchtbauer-Ladenburg²³, que relaciona a secção de choque de emissão com o perfil de linha de emissão $P(\nu)$ através da relação:

$$\sigma_e(\nu) = \frac{\lambda^2 P(\nu)}{8\pi n^2 \tau_{rad}} \quad \text{VIII.4}$$

onde n é o índice de refração do meio e τ_{rad} é o tempo de vida radiativo da transição.

A partir da equação de Füchtbauer-Ladenburg, pode-se obter a relação de integração¹¹⁴ que permite a determinação da secção de choque de emissão a partir de medidas de intensidade de luminescência $I(\lambda)$, conforme a expressão abaixo:

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\bar{\lambda}^4 A_{ij}}{8\pi n^2 c} \frac{I(\lambda)}{\int I(\lambda) d\lambda} \quad \text{VIII.5}$$

onde $I(\lambda)$ é a intensidade de luminescência, c é a velocidade de luz no vácuo, $\bar{\lambda}$ é o comprimento de onda de emissão médio e A_{ij} é a taxa de transição radiativa, onde

$A_{ji} = \beta_{ji}(\tau_{rad})^{-1}$, τ_{rad} é o tempo de vida radiativo e β_{ji} é a razão de ramificação do estado luminescente.

VIII.3. Método de McCumber (Relação de Reciprocidade)

McCumber¹¹⁵ desenvolveu uma das generalizações mais aceitas das equações de Einstein para a determinação da secção de choque de emissão de uma determinada transição, desde que não haja campo radiativo externo atuando no sistema. Uma vez que as relações de Einstein permitem uma relação das taxas de absorção e emissão de uma transição, para aplicação deste método basta conhecer a secção de choque de absorção (σ_a) ou emissão (σ_e) e aplicar na equação de McCumber (eq. VII.6). Este método foi aplicado aos íons de terras raras por Kushida¹¹⁶ e demonstrado em sólidos cristalinos por Payne.¹¹⁷ O princípio da reciprocidade o qual relaciona os processos de absorção e emissão é válido e largamente utilizado no caso de transições ópticas ($4f^n - 4f^n$) observadas em trivalentes terras raras em sólidos.^{29,30,31} Isto é justificado pelo fraco acoplamento elétron-fônon da configuração ($S_0 < 1$), onde S_0 é uma grandeza que quantifica este acoplamento. Este fraco acoplamento produz emissões que apresentam um pequeno desvio Stokes (deslocamento para menor energia com relação à absorção), logo:

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \sigma_{emis}(\lambda) \frac{N_2}{N_1} \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \quad \text{VIII.6}$$

onde (N_2 / N_1) é a razão entre a população do estado excitado (N_2) e a população do estado fundamental (N_1) obtidas na temperatura de equilíbrio T . $h\nu$ é a energia do fóton da transição, o qual está diretamente relacionado ao comprimento de onda de emissão e k é a constante de Boltzmann. As populações no equilíbrio são obtidas usando:

$$N_1 = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right), \quad N_2 = \sum_j g_j \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \quad \text{VIII.7}$$

onde g_i e g_j representam as degenerescências dos sub-níveis, isto é, i para o estado fundamental e j para o estado excitado final.

Capítulo

IX

Referências

IX. Referências

- 1 M. F. Joubert, Y. Guyot, B. Jacquier, J. P. Chaminade, A. Garcia, *J. of Fluorine Chemistry*, 107(2) 235 (2001).
- 2 T.H. Maiman, *Nature*, 187, 4736.493-494 (1960).
- 3 E. snitzer, *Phys. Rev.lett.*, 7 444. (1961).
- 4 M. Laroche, S. Girard, R. Moncorgé, M. Bettinelli, R. Abdulsabirov, V. Semasko, *Opt. Mat.*, 22 147-154 (2003).
- 5 Ashaya Kumar, D. K. Rai, S. B. Rai, *Spectrochimica Acta part A*, 58 1379-1387. (2002).
- 6 Gwo-Cherng Jiang, *J. appl. Phys.*, 79 (4) 2060-2064 (1996).
- 7 J. E. Geussic, H. M. Marcos, L. G. van Uitert, *Appl. Phys. Lett.*, 4 182 (1964).
- 8 Paul S. Peijzel, Rene T. Wegh, Andries Meijerink, Jorma Holsa, Ralf-Johan Lamminmarki, *Opt. Comm.*, 204 195-202 (2002).
- 9 D. J. Ehrlich, P. F. Moulton, R. M. Osgood, Jr. *Opt. Lett.*, 4(6) 184 (1979).
- 10 P. A. T, C. S. K. Mask, M. D. Faucher, *Chem. Lett.*, 343 309-314 (2001).
- 11 L.E. Erickson, Springer Ser. Opt. Sci., *Laser Spectrosc.*, 7 287. 49 (1985)
- 12 E. Sarantopoulou, S. Kobe, Z. Kollia, B. Podmiljsak, P. J. McCuinness, G. Drazie, A. C. Cefalas, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 267 182-190 (2003).
- 13 A. F. H. Librantz, L. Gomes, L. V. G. Tarelho, I. M. Ranieri, *J. Applied of Physics*, 95 4 (2004).
- 14 J. Becker, J. Y. Gesland, N. Yu. Kirikova, J. C. Krupa, V. N. Makhov, M. Runne, M. Queffelec, T. V. Uvarova, G. Zimmerer, *J. Alloys and Compounds*, 275-277 205-208 (1998).
- 15 D. N. Karimov, M. Kirm, V. N. Makhov, T. V. Ouvarova, S. Vielhauer, G. zimmerer, *Opt. Mat.*, 16 437-444 (2001).
- 16 P. Dorenbos, *J. of Luminesc.*, 91 155-176 (2000).
- 17 M. F. Joubert, R. Moncorgé, *Opt. Mat.*, 22 93-98 (2003).
- 18 Andrzej J. Wojtowics, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 486 201-207 (2002).
- 19 D. H. Ehrlich, P. F. Moulton, R. M. Osgood, Jr. *Opt. Lett.*, 4 184 (1979).
- 20 D. H. Ehrlich, P. F. Moulton, R. M. Osgood, Jr. *Opt. Lett.*, 5 339 (1980).

-
- 21 K. -S. Lim, D. S. Hamilton, *J. Opt. Soc. Am. B*, 6 1401 (1989).
 - 22 R. Waynant, P. H. Klein, *Appl. Phys. Lett.*, 46 14 (1985).
 - 23 E. Sarantopoulou, Z. Kollia, A. C. Cefalas, *Microelectronic Engineering*, 7-78 93-99 (2001).
 - 24 M. A. Dubinski, V. V. Semashko, A. K. Naumov, R. Yu. Abdulsabirov, S. L. Korableva, *J. Mod. Opt.*, 40 1 (1993).
 - 25 Z. Liu, H. Otake, N. Sarukura, M. A. Dubinski, V. V. Semashko, A. K. Naumov, S. L. Korableva, R. Yu. Abdulsabirov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 L1384 (1997).
 - 26 C. D. Marshal, J. A. Speth, S. A. Payne, W. F. Krupke, G. J. Quarles, V. Castilho, B. H. T. Chai, *J. Opt. Soc. Am. B*, 11 2054 (1994).
 - 27 A. J. Bayramian et al., ed: S. A. Payne, C. Pollock, *OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers*, 1 60 (1996).
 - 28 Y. Ohishi, T. Kanamori, T. Kitagawa, S. Takaishi, *Opt. Lett.*, 21 1747 (1991).
 - 29 Y. Mao, P. Gavrilovic, S. Singh, A. Bruce, W. H. Gradkiewicz, *Appl. Phys. Lett.*, 68 3677 (1996).
 - 30 M. J. Weber, *Handbook of Lasers*, CRC Press, Boca Raton, 161 (2001).
 - 31 D. Ehrt, *SPIE*, 1761 213 (1992).
 - 32 J. Fernandez, R. Balda, A. Mendioroz, M. sanz, J-L Adam, *J. Non-Cryst. Solids*, 287 (2001).
 - 33 J. D. Zuegel, W. Seka, *Appl. Opt.*, 38 2714 (1999).
 - 34 A. T. Stanley, E. A. Harris, T. M. Searle, J. M. Parker, *J. Non-Cryst. Solids*, 161 235 (1993).
 - 35 B. Jacquier, A. Remmieux, M. F. Joubert, P. Christensen, H. Poignant, *J. Non-Cryst. Solids*, 161 241 (1993).
 - 36 R. Balda, J. Fernandez, M. Sanz, A. de Pablos, J. M. Fdez-Navarro, J. Mugnier, *Phys. Rev. B*, 61 3384 (2000).
 - 37 L. de S. Menezes, Cid. B. de Araújo, G. S. Maciel, Y. Messadeq, M. A. Aegerter, *Appl. Phys. Lett.*, 70 683 (1997).
 - 38 L. van Pieterse, M. F. Reid, R. T. Wegh, S. Soverna, A. Meijerink, *Phys. Rev. B*, 65 045114 (2002).
 - 39 L. van Pieterse, M. F. Reid, G.W. Burdick, A. Meijerink, *Phys. Rev. B*, 65 045113 (2002).

-
- 40 R. T. Wegh, H. Donker, E. V. D. van Loef, K. D. Oskam, A. Meijerink, *J. Luminesc.*, 87-89 107-109 (2000).
- 41 Y. Guyot, A. Collombert, T. Somatri, A. Tkachuk, M. F. Joubert, *J. Alloys and Compounds*, 341 174-178 (2002).
- 42 Marco Kirm, Aleksandr Luschik, Cheslav Luschik, Vladimir Makhov, Evgeni Negodin, Sebastian Vielhauer, Georg Zimmerer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 486 422-425 (2002).
- 43 R. Visser, P. Dorenbos, C. W. E van Eijk, A. Meijerink, H. W. den Hartog, *J. Phys.*, 5 8437 (1993).
- 44 J. C. Krupa, I. Gerard, A. Mayolet, P. Martin, *Acta Physica Polonica A*, 84 843 (1993).
- 45 A. M. Srivastava, S. J. Duclos, *Chem. Phys. Lett.*, 275, 453 (1997).
- 46 L. H. Acioli, J. T. Guo, Cid B. de Araújo, Y. Messaddeq, M. A. Aegerter, *J. Luminesc.*, 72-74 68-70 (1997).
- 47 P. W. Dooley, J. Thogersen, J. D. Gill, H. K. Haugen, R. L. Brooks, *Optics Commun.*, 183, 451 (2000).
- 48 G. E. Venikouas, G. J. Quarles, J. P. King, R. C. Powell, *Phys. Rev. B*, 30 2401-2409 (1984).
- 49 J. Thogersen, J. D. Gill, H. K. Haugen, *Optics Commun.*, 132, 83 (1996).
- 50 A. C. Cefalas, M. A. Dubinskii, E. Sarantopoulou, R. Yu. Abdulsabirov, S. L. Korableva, A. K. Naumov, V. V. Semashko, C. A. Nicolaides, *Laser Chemistry* 13, 143 (1993).
- 51 M. A. Kramer, R. B. Boyd, *Physics Review B*, 23, 986 (1981).
- 52 G. E. Venikouas, G. J. Quarles, J. P. King and R. C. Powell, *Physics Review B*, 30 2401 (1984).
- 53 S. K. Gayen and B. Q. Xie, *J. of Optical Society of America B*10, 993 (1993).
- 54 F. Krupke, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 7 153 (1971).
- 55 Z. Kollia, E. Sarantopoulou, A. C. Cefalas, A. K. Naumov V. V. Semashko, R. Yu. Abdulsabirov, S. L. Korableva, *Optics Commun.*, 149 386 (1998).
- 56 Y. Gyuyot, S. Guy, M. F. Joubert, *J. Alloys and Compounds*, 323-324, 722 (2001).
- 57 R. Mussa , S. Argiró , R. Cester , M. Chiosso, A. Filipi , M. Horvat , J. Matthews , M. Mostafá , M. Roberts , G. Sequeiros *et al*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 183-185 1-2 (2004).

-
- 58 H. M. Nussenzveig, *Introdução a Teoria do Laser*, Universidade de São Paulo, São Paulo (1968).
- 59 P. P. Sorokin e M. J. Stevenson, *Advances in Quantum Electronics*, Columbia University, New York (1961).
- 60 A. A. S. Gama, G. F. de Sá, *J. Chem. Phys.*, 75(6) 2583 (1981).
- 61 I. M. Ranieri, S. P. Morato, L.C. Courrol, H. M. Shihomatsu, A. H. A. Bressiani, N. M. P. Moraes, *J. Crystal Growth*, 209 906-910 (2000).
- 62 P. Blanchfield, T. Hailing, A.J. Miller, G.A. Saunders e B. Chapman, *J. Phys. C*, 20, 3851-3858 (1993).
- 63 Y. Q. JIA; *J. Solid State Chemistry*, 95, 184-187 (1991).
- 64 M. F. Joubert, B. Jacquier, C. Linares, *J. of. Luminesc.*, 47 269-280 (1991).
- 65 W. M. Yen e P. M. Selzer, *Laser Spectroscopy of solids*, Springer, Berlim (1986).
- 66 F. Auzel Multiphonon Processes, Cross- Relaxation and up-conversion ion – activated solids, exemplified by minilaser materials, Centre National d'études des Telecommunications, Paris (1992).
- 67 L. Esterowitz, R. C. Eckardt, R. E. Allen, *IEEE J. Quantum Electronics*, 13 893-895 (1977).
- 68 F. Auzel, *In Advances in Nonradiative Processes in Solids*, B. Di Bartolo, Plenum, New York (1980).
- 69 R. K. Watts; *in Optical Properties of Ions in Solids*, B. Di Bartolo, Plenum New York (1975).
- 70 Z. Forster; *Z. Naturforsch. B.*, 49 321 (1949).
- 71 M. Inokuti e H. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, 43 1978-1989 (1965).
- 72 M. Yokota, O. Tanimoto, *J. Phys. Soc. Japan*, 22 779-784 (1967).
- 73 A. I. Bushtein, *Sov. JETP Phys*, 35 5 882-885 (1972).
- 74 D. L. Huber, *Phys. Rev B*, 20, 12 5333-5338 (1979).
- 75 L.V.G. Tarelho; Estudos espectroscópicos dos processos de transferência de energia relevantes para obtenção de ação laser do Hólmio no cristal Er:Tm:Ho:YLF, Dissertação (Mestrado)-IPEN, São Paulo (1995).
- 76 S. Hufner; *Optical spectra of transparent rare earths compounds*, Academic, New York (1978).

-
- 77 B.G. Wybourne; *Spectroscopic properties of rare earths*, Wiley-Interscience, New York (1965).
- 78 B. G. Wyborne, *Spectroscopic properties of rare earths*, Wiley-Interscience, New York (1965).
- 79 A. A.Kaminski, *Laser Crystals*, Springer , Berlin (1981).
- 80 R. C. Powel, *Physics of Solid-State Laser Materials*, Springer (1998).
- 81 Rene T, Wegh, Andries Meijerink, Ralf-Johan Laminmaki, Jorma Holsa, *J. of Luminesc.* 87-89 1002-1004 (2000).
- 82 W.M. Yen e P.M. Selzer; *Laser spectroscopic of solids*, Springer, Berlin (1986).
- 83 J.C. Slater; *Phys. Rev.*, 34 10 1293-1322 (1929).
- 84 G. Racah; *Phys. rev.*, 61, 186-197 (1942).
- 85 G. Racah; *Phys. rev.*, 61, 438-462(1942).
- 86 G. Racah; *Phys. rev.*, 63, 367-382 (1943).
- 87 G. Racah; *Phys. rev.*, 76, 1352-1365 (1949).
- 88 H. A. Bethe, *Ann. Physik*, 3 133 (1929).
- 89 B.R. Judd, *Operator techniques in atomic spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1963).
- 90 G.S. Ofelt; *J. Chem. Physics*, 37 3 511-520 (1962).
- 91 A. F. H. Librantz; *Estudo Comparativo das Emissões do Nd(3+) nas Configurações $4f^2 5d$ e $4f^3$ Induzidas pela Excitação Multifotônica em Cristais de YLF, GLF e LLF*, Dissertação (Mestrado)-IPEN, São Paulo (2000).
- 92 B. R. Judd; *Phys. Rev.*, 127 750-760 (1962).
- 93 R. D. Peacock, *Structure and Bonding*, 22 83 (1975).
- 94 R. S. Quimby, W. J. Miniscalco; *J. Appl. Phys*, 75 613-615 (1994).
- 95 C. Li, Y. Guyot, C. Linares, R. Moncorgé, and M. F. Joubert; *OSA Proc. Adv. Solid State Lasers*, 15 , 91-95 (1993).
- 96 W. T.Karnal, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. of Chem. Phys*, 49 4424-4442 (1968).
- 97 Lidia Smentek, B. G. Wyborne, B. A. Hess, Jr, *J. of Alloys and Compounds* 323-324 645-648 (2001).
- 98 A. F. H. Librantz, L. Gomes , L.V. G. Tarelho e I. M. Ranieri, *Anais de Ótica* (2000).

-
- 99 P. Dorenbos, *J. Luminesc.*, 91 91-106 (2000).
- 100 J. C. Krupa, M. Queffelec, *J. of Alloys and Compounds*, 250 287-292 (1997).
- 101 L. Brewer, *J. Opt. Soc. Am.*, 55 (9) 1058 (1965).
- 102 J. Sugar, J. Reader, *J. Chem. Phys.*, 59 (4) 2083 (1973).
- 103 L. Brewer, em S. P. Sinha(Ed), *Systematics and the Properties of the Lanthanides*, D. Reidel Publishing, Dordrecht, Holanda 17 (1983).
- 104 L. van Pieterse M. F. Reid, R. T. Wegh, A. Meijerink, *J. of Luminesc.*, 94-95 79-83 (2001).
- 105 E. Sarantopoulou, Z. Kollia, A. C. Cefalas, *Opt. Communications*, 169, 263-274 (1999).
- 106 P.W. Dooley, J. Thogersen, J. D. Gill, H. K. Haugen, R. L. Brooks, *Optics Communications*, 183 451(2000).
- 107 R. Scheps, *Prog. Quantum.Electr.*, 20 4 271-538 (1996).
- 108 I. M. Ranieri, S. L. Baldochi, A. M. E. Santo, L. Gomes, L. C. Courrol, L.V.G. Tarelho, W. de Rossi, J. R. Berretta, F. E. Costa, G. E. C. Nogueira, N. U. Wetter, D. M. Zetzell, N. D. Vieira, S. P. Morato, *Journal of Crystal Growth*, 166(1-4) 423 (1996).
- 109 J. Mantilla, G. E. S. Brito, E Ter Haar, V. Sagredo, V. Bindilatti, *J. of Condensed Matt.*, 16 3555-3562 (2004)..
- 110 Laugier J, Bochu B, Orient Express(<http://www.inpg.fr/LMGP>).
- 111 W. Koechner, *Solid State Laser Engineering*, Springer, New York (1986).
- 112 J. Sugar, *J. Opt. Soc. Am.*, 53(7) 831 (1963).
- 113 M. F. Reid, L. van Pieterse, R. T. Wegh,, and A. Meijerink, *Phys. Rev. B*, 62 14749 (2000).
- 114 B. F. Aull, H. P. Jensen, *IEEE J. Quantum Electr.*, 18 925-930 (1982).
- 115 D. E. McCumber, *Phys. Rev. B*, 136 4A 954-957 (1964).
- 116 T. Kushida, *J. Phys. Soc. Japan*, 34 (5) 1318-1337(1973).
- 117 S. A. Payne, L. L. Smith, W. L. Kway e W. F. Krupke, *IEEE J. Quantum Electr.*, 28 11 2619-26330 (1992).



Ministério
da Ciência
e Tecnologia



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148
SÃO PAULO - São Paulo - Brasil
[http: //www.ipen.br](http://www.ipen.br)

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.