



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E DINÂMICA
TEMPORAL DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE
ENERGIA ENTRE OS ÍONS Tm^{3+} - Ho^{3+} E Yb^{3+} - Tm^{3+}
EM CRISTAIS DE $LiYF_4$ E $LiLuF_4$**

LUIZ VICENTE GOMES TARELHO

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

Orientador:
Dr. Laércio Gomes

**São Paulo
2001**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia vinculada à Universidade de São Paulo

**Caracterização espectroscópica e dinâmica
temporal dos processos de transferência
de energia entre os íons Tm^{3+} - Ho^{3+} e
 Yb^{3+} - Tm^{3+} em cristais de $LiYF_4$ e $LiLuF_4$**

Luiz Vicente Gomes Tarelho



**Tese apresentada como parte
dos requisitos necessários para
obtenção do grau de Doutor em
Ciências na área de Tecnologia
Nuclear- Aplicações**

Orientador: Dr. Laércio Gomes

São Paulo

2001

A process cannot be understood by stopping it.
Understanding must move with the flow of the process
must join it and flow with it – Frank Herbert

Aos meus pais, Divaldo e Graça e
à minha irmã Luciana

Agradecimentos

Ao Dr. Laércio Gomes pela orientação segura, presença constante e amizade franca e sincera.

À FAPESP pela concessão da bolsa e do auxílio financeiro para a execução deste trabalho.

À Dra. Izilda Maria Ranieri pelo crescimento das amostras cristalinas e pela amizade sincera.

Aos Dr. Nilson Dias Vieira Jr. e Dra. Sônia Lícia Baldochi pelo apoio e incentivo.

Ao Dr. Spero Penha Morato pela motivação.

Aos Dr. Wagner de Rossi e Dr. Gessé Eduardo Calvo Nogueira pelos conselhos e compartilhamento de experiências.

Às Dra. Denise Maria Zezell e Dra. Martha Simões Ribeiro pela amizade e incentivo e aos Dr. Niklaus Ursus Wetter e Dr. Edson Puig Maldonado pela amizade e apoio.

Aos amigos MSc. Anderson Zanardi de Freitas, MSc. Gregorio Perez Peiro, , MSc. Rosani Maria Libardi e MSc. Raimundo Enoch Rodrigues de Oliveira pelas opiniões equilibradas e honestas.

À Dra. Lilia Coronato Courrol e ao MSc. Ricardo Elgul Samad pelas discussões, amizade, auxílios bibliográficos e informáticos.

Aos Dr. Eduardo Landulfo e Dr. Armando Mirage pela amizade e Dra. Lúcia Prado e Dra. Martha Marques Vieira pelas discussões espectroscópicas e amizade.

Aos colegas de laboratório MSc. Fábio Henrique Jagosich e MSc. André Felipe Henriques Librantz pela ajuda e camaradagem.

À Solange e Tort pelos auxílios técnicos e amizade.

Aos alunos Andrea, Artur, Atkinson, Augusto, Carmen, Daniela, Eduardo, Emy, Luciano, Manuel, Marco Aurélio, Paulo Sérgio, Roberto, Sandro e Walter pela amizade e descontração nos momentos difíceis.

Às secretárias Edna e Elza pela prestatividade e auxílio.

Ao pessoal da oficina Marcos, Paulo, Valdir, Braga e Apolinário pela força e prestatividade.

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E
DINÂMICA TEMPORAL DOS PROCESSOS DE
TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE OS ÍONS
Tm³⁺-Ho³⁺ E Yb³⁺-Tm³⁺ EM CRISTAIS DE
LiYF₄ E LiLuF₄.**

Luiz Vicente Gomes Tarelho

RESUMO

Neste trabalho foram realizados estudos espectroscópicos para caracterizar os processos de transferência de energia em sistemas fluoretos de lítio dopados com terras-raras, visando otimizar a inversão de população desses meios. Para estudar o acoplamento elétron-fônon, o íon de Yb³⁺ foi utilizado como sonda nas matrizes de LiYF₄, LiGdF₄ e LiLuF₄. Nesses sistemas foram obtidos a energia média do fônon, a probabilidade de transição vibrônica e a constante de acoplamento Huang-Rhys. Essas grandezas dependem da matriz cristalina e o sistema LiLuF₄ apresenta efeitos de exclusão, uma repulsão eletrônica que enfraquece o acoplamento vibrônico.

O sistema Tm:Ho:LiYF₄ foi estudado sob bombeamento laser de diodo em 796 nm, visando otimizar a emissão em 2 μm. As condições ideais de concentração e potência foram determinadas para favorecer esta emissão. Foram identificados processos de conversão ascendente de dois fótons além de transferência de energia entre os íons. Os processos dinâmicos da luminescência de doadores e aceitadores permitiu caracterizar a transferência de energia como transferência assistida por difusão rápida entre doadores.

O estudo espectroscópico do sistema Yb:Tm:LiYF₄ permitiu determinar mecanismos eficientes de transferência não ressonante do nível ²F_{5/2} do Itérbio para o nível ³H₅ do Túlio, assistida por dois fônons com migração entre doadores por saltos (Modelo de Förster-Burshtein). O processo de repopulação do nível doador do Yb é um efeito de uma sensibilização cooperativa entre pares Yb-Tm seguida de uma transferência de energia.

Spectroscopic characterization and temporal dynamics of energy transfer process between Tm^{3+} - Ho^{3+} and Yb^{3+} - Tm^{3+} ions in $LiYF_4$ and $LuLiF_4$ crystals.

Luiz Vicente Gomes Tarelho

ABSTRACT

In this work, we perform spectroscopic studies to characterize the energy transfer processes occurring in rare-earth doped lithium fluoride systems, aiming the optimization of the population inversion of these media. Yb^{3+} ion was used in order to probe the electron-phonon coupling in $LiYF_4$, $LiGdF_4$ and $LiLuF_4$ matrices. In these systems it was obtained the average phonon-energy, the vibronic transition probability and Huang-Rhys coupling constant. These parameters are dependent on the crystal host and the $LiLuF_4$ system presents excluded correlation effects, an electronic repulsion that weakens the vibronic coupling.

The $Tm:Ho:LiYF_4$ system was studied under diode laser pumping at 796 nm, aiming the 2 μm emission optimization. The ideal conditions of concentration and laser power were determined favouring the latter emission. Upconversion processes of two photons were identified besides the energy transfer among ions. The dynamic processes of luminescence of donors and acceptors allowed one to classify the energy transfer process as an energy transfer process assisted by fast diffusion among donors.

The spectroscopic study of the $Yb:Tm:LiYF_4$ allowed the determination of efficient non resonant transfer mechanisms between ($^2F_{5/2}$) Ytterbium level and (3H_5) Thulium level, assisted by two phonon with hopping migration among donors (Förster-Burshtein model). The repopulation process of the Yb donor level is due to a cooperative sensitization between Yb-Tm pairs followed by an energy transfer process.

Sumário

Capítulo 1	Introdução	
Parte 1	Introdução	1
Parte 2	Lasers e Aplicações	4
Parte 3	Objetivos	5
Parte 4	Espectroscopia de Lantanídeos	6
Parte 5	Transferência de energia	9
Parte 6	Conversão ascendente	28
Parte 7	Sistemas estudados	33
Capítulo 2	Materiais e Métodos	
Parte 1	Materiais	36
Parte 2	Métodos Experimentais	41
Capítulo 3	Resultados e Discussões	
	Introdução	47
Parte 1	Comparação entre matrizes cristalinas	48
Parte 2	Sistema Tm:Ho:YLF	66
Parte 3	Sistemas Yb:Tm:YLF e Yb:Tm:LLF	96
Capítulo 4	Conclusões	
Parte 1	Comparação entre matrizes cristalinas	104
Parte 2	Sistema Tm:Ho:YLF	106
Parte 3	Sistemas Yb:Tm:YLF e Yb:Tm:LLF	108
	Referências Bibliográficas	109

Introdução

I

NTRODUÇÃO À TESE

Este trabalho de doutoramento vai ao encontro das metas do Centro de Lasers e Aplicações no que concerne o desenvolvimento de novos meios laser ativos. O estudo realizado neste trabalho permitiu um detalhamento na otimização das concentrações de dopantes de dois meios laser ativos : um de Tm:Ho:LiYF₄ e outro de Yb:Tm:LiLuF₄.

Uma preocupação mais fundamental no que tange as interações entre íons também foi desenvolvido para comparação de propriedades espectroscópicas do íon de Yb em redes variadas como LiYF₄, LiGdF₄ e LiLuF₄

I NTRODUÇÃO

Os materiais desenvolvidos pelo homem marcaram tanto o desenvolvimento da humanidade que alguns períodos arqueológicos e históricos foram denominados pelo material utilizado no período, como por exemplo: Idade da Pedra Lascada, Polida, do Ferro, entre outras^[1].

No século passado o processamento dos materiais passou a ter um papel de destaque grande, tanto que há a denominação de períodos das Eras Nuclear e Espacial para os períodos em que essas tecnologias foram empregadas.

A compreensão das propriedades dos materiais sempre impulsionou grandes invenções da humanidade como o tacape, a roda, a espada, o dosímetro e o laser exemplificando cada uma das eras mencionadas anteriormente.

Atualmente, a produção intelectual humana passou a ser muito mais valorizada do que os materiais em si, valorizando-se a informação e a capacidade de gerenciamento.

Para garantir a transmissão de informações e comunicação entre pessoas, houve uma demanda pelo desenvolvimento eficiente das telecomunicações , garantindo a globalização tanto da produção de bens quanto da produção intelectual.

Podemos obter informações preciosas sobre as propriedades dos materiais utilizando a caracterização espectroscópica dos mesmos. Especialmente na Era da Informação, esses dados são importantes para aquisição do domínio da tecnologia envolvida no processamento dos materiais e desenvolvimento dos meios de produção.

As informações espectroscópicas obtidas através de diversas técnicas permitem caracterizar um sistema tanto microscópica quanto macroscopicamente, propiciando o conhecimento profundo das propriedades desses materiais. Com certeza, apenas a informação não é suficiente para resolver os problemas encontrados. Mas, sem dúvida, é um primeiro passo para sua solução.

Capítulo 1- Parte 1 - Introdução

Dentre as principais invenções do século XX , o LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) foi rapidamente disseminado pela indústria tornando-se padrão de qualidade de reprodução de áudio (*CD players*) e vídeo (*DVD players*), de transmissão de dados (fibras óticas), de identificação (código de barras universal), de armazenamento de dados (*CD-ROM*), etc.

Na espectroscopia de materiais , O laser revolucionou as técnicas de caracterização, permitindo uma seletividade e precisão jamais alcançadas antes.

A possibilidade de ação laser foi constatada em 1957 por Gordon Gould^[2], baseado na idéia dos MASERS (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation), estendendo-os para o visível e infravermelho, da mesma maneira que Schawlow e Townes^[3] investigavam. No entanto ambos os princípios foram baseados nas idéias de emissão estimulada de Einstein^[4].

Ao contrário dos elétrons que se comportam como férmions e apresentam um princípio de exclusão, os fótons comportam-se como bósons e podem ocupar os mesmos estados quânticos simultaneamente permitindo que haja um condensado de bósons. O princípio de emissão estimulada advém dessa propriedade bosônica dos fótons e um meio laser ativo ao ser colocado dentro de um ressonador óptico com espelhos nas duas extremidades intensifica, o efeito de condensação dos fótons, multiplicando o número de fótons participantes do condensado. Quando um dos espelhos tem uma pequena transmissão, a luz que emerge dessa cavidade ressonante é colimada e unidirecional, e é chamada de radiação laser. Caso o ressonador seja projetado para operar com microondas, a onda eletromagnética emergente da cavidade é denominada radiação maser.

O primeiro laser em operação foi um laser de rubi desenvolvido por Maiman em 1960^[5]. O laser de Nd:YAG^[6] , desenvolvido em 1964, é atualmente o laser mais disseminado e utilizado.

Devido às propriedades de monocromaticidade e coerências espacial e temporal^[7], o laser pode ser chamado de feixe luminoso. Ele apresenta uma colimação unidirecional e uma emissão em um comprimento de onda bem definido, com largura de banda estreita, podendo ser utilizado na investigação de vários sistemas espectroscópicos de interesse na área de materiais.

LASERS E APLICAÇÕES

Uma aplicação nobre da radiação laser ocorre na área médica, permitindo uma variedade de tratamentos nos diversos ramos da medicina^[8].

Além das aplicações médicas, os lasers podem ser utilizados para aplicações industriais e ambientais. O laser de Neodímio é bastante utilizado em processamento de materiais devido aos efeitos de corte e furação de metais que ele proporciona.

Os lasers de Itérbio são considerados promissores para utilização na mesma região espectral que os lasers de Neodímio com a vantagem de sintonia da emissão em 1 μm .

Um dos lasers utilizados na área odontológica é o laser de Hólmio que opera em 2 μm . Este laser funciona num sistema de quasi quatro níveis, dificultando a inversão de população, pois o nível laser inferior pertence ao estado fundamental.

Da mesma maneira, o laser de Túlio que opera em 2,3 μm , na mesma região espectral do laser de Hólmio, no entanto não apresenta a desvantagem de possuir população térmica no nível laser inferior, pois o sistema opera num esquema de 4 níveis.

OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho de tese são:

Estudar as absorções vibrônicas do íon de Yb^{3+} nas matrizes de YLF, GLF e LLF, para caracterizar sua interação com as diferentes matrizes cristalinas, mantida a simetria local.

Descrever os sistemas Tm:Ho:YLF (laser operante em $2,1 \mu\text{m}$) e Yb:Tm:YLF (operante em $2,3 \mu\text{m}$) e os processos de transferência de energia a partir da investigação da dinâmica dos estados excitados dos níveis laser e comparar com a descrição obtida partir de parâmetros espectroscópicos fundamentais, utilizando modelos de transferência bem estabelecidos.

E SPECTROSCOPIA DE LANTANÍDEOS

O desenvolvimento da teoria atômica esteve sempre muito próxima ao progresso da espectroscopia óptica, especialmente do conhecimento das propriedades físicas e químicas dos elementos lantanídeos^[10].

No início da década de 1930 a mecânica quântica estava sendo aplicada a uma variedade de fenômenos, dentre eles o posicionamento energético dos níveis eletrônicos dos átomos livres.

A posição dos níveis de energia de alguns dos íons tripositivos de lantanídeos já eram conhecidos e a grande discussão semântica que havia nessa época tentava uma conciliação entre a teoria atômica e a Teoria de Grupos.

As teorias desenvolvidas sem participação de Teoria de Grupos ganharam fama rapidamente devido à simplicidade matemática de trabalhos como de Condon e Shortley^[11], White^[12] e Slater^[13] com um tratamento matricial das interações que permitia interpretar espectros mais complexos.

Já autores como Weyl^[14], Wigner^[15] e van der Waerden^[16] cujas teorias são baseadas fortemente nos homomorfismos entre o grupo de rotações tridimensionais $SO(3)$ e o grupo unitário bidimensional $U(2)$, não obtiveram grande êxito ao decompor somas entre spins e momentos angulares a partir de coeficientes de Clebsch-Gordan ou soma de spinores no método de Kramers. Isso acarretou uma recusa na aceitação das teorias atômicas aliadas à Teoria de Grupos.

A teoria atômica sem teoria de grupos apresentava uma imagem mais potente para descrever a soma entre spins e momentos angulares descrevendo-os como dois vetores. No entanto, o papel da Teoria de grupos ainda estava por ser firmado a partir da década seguinte e dos trabalhos de Racah^[17-20] que culminaram em seu artigo de 1949, cujo

Capítulo 1 – Parte 4 – Espectroscopia de Lantanídeos

impacto não foi absorvido imediatamente, mas passou a ser utilizado não somente na teoria de camadas atômicas como para camadas nucleares na década de 50.

O grande sucesso do desenvolvimento teórico na física de partículas obscureceu o trabalho de Racah e ele não é reconhecido como descobridor dos grupos não simétricos (não invariantes).

Apesar disso, os estados quânticos definidos a partir dos grupos de Lie e a aplicação do teorema de Wigner Eckart para obter os elementos de matriz reduzida são cruciais para uma boa descrição dos níveis eletrônicos dos íons de lantanídeos.

Já o método simbólico de Kramers, quando aplicado aos coeficientes de Racah, exigia muitos spinores dificultando a disseminação da aplicação dos métodos de Racah.

No entanto, seguindo o mesmo pensamento simbólico, os coeficientes de Clebsch-Gordan podem ser escritos como símbolos $3j$ e o acoplamento entre spin e momento angular por símbolos $6j$. Sendo assim depois das tabelas preparadas por Rotenberg em 1959^[21], o trabalho de aplicação da álgebra de Racah foi reduzido drasticamente e foi a partir desse momento que o papel da Teoria de Grupos passou a ser reconhecido^[22].

No estudo dos elementos lantanídeos em sistemas aquosos^[23,24] utilizou-se os formalismos de Judd^[25] e Ofelt^[26] para caracterizar as interações desses íons com a vizinhança e disseminou-se este tipo de abordagem para a determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt.

Os elementos lantanídeos são os elementos químicos^[27] com número atômico $Z=57$ a 71 que apresentam camada interna $4f$ semipreenchida blindados da vizinhança pela camada externa $5s^2 5p^6$.

A caracterização espectroscópica desses elementos vem ao encontro da necessidade de um maior entendimento e compreensão dos fenômenos envolvidos no processo da ação laser^[6] de meios sólidos ativados pelos íons lantanídeos tri-positivos.

Mesmo imersos em sólidos é bastante interessante a compreensão da interação desses íons com a vizinhança, pois eles interagem fracamente com esta, e é comum dizermos que a interação dos elétrons com a rede hospedeira é do tipo fraco. No entanto mesmo esse fraco acoplamento dá origem a alguns efeitos de acoplamento vibrônico dos elétrons com os fônons da rede.

O campo cristalino da vizinhança não interage muito com os elétrons opticamente ativos por causa do efeito de blindagem (shielding) da configuração $4f^{n-1}$ pela camada

Capítulo 1 – Parte 4 – Espectroscopia de Lantanídeos

externa $5s^2 5p^6$. Tal efeito pode ser descrito a partir da definição de um potencial cristalino efetivo (V_{cr}^{eff}) que modifica o potencial cristalino da vizinhança (V_{cr}) a partir da introdução do parâmetro de blindagem σ [28]:

$$V_{cr}^{eff} = (1 - \sigma)V_{cr} \quad 1$$

Tanto experimental quanto teoricamente o parâmetro de blindagem (σ) decresce com o aumento do número atômico (Z) do Cério ($Z=58$, $\sigma=1,0$) ao Itérbio ($Z=70$, $\sigma=0,65$), havendo inclusive uma pequena participação dos elétrons internos das camadas 4s, 4p e 4d.

O efeito de peneiramento (screening) é complementar ao efeito de blindagem, ou seja uma permeabilidade na blindagem. Quanto maior a blindagem menor o screening, pois a soma dos dois sempre é um.

No caso do Cério a blindagem é coesa, ou seja, não há permeabilidade e o parâmetro de peneiramento é zero. No entanto, no caso do Itérbio esse parâmetro seria 0,35 ou seja, a blindagem é mais permeável à interação com o campo cristalino.

Os elétrons opticamente ativos dos íons lantanídeos interagem entre si e com a radiação incidente induzindo vários processos possíveis num sistema do estado sólido.

Quando o elétron de um íon no estado fundamental absorve a energia de um fóton ressonante com a energia de estado excitado desse íon, ocorre o processo denominado absorção onde um elétron é promovido para o estado excitado, podendo desexcitar-se radiativamente emitindo um fóton espontaneamente (processo denominado emissão radiativa [29]).

A desexcitação do íon também pode dar-se de maneira não radiativa, através de um processo de emissão de multifônons devido à interação com a rede.

Esses processos que ocorrem entre os níveis de um único íon são denominados intracentro.

Os processos que envolvem um par de íons são denominados intercentro e as interações entre eles dão origem à transferência de energia de um íon para outro. Tais processos serão abordados na secção seguinte.

T RANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Um dos principais objetivos perseguidos pelos projetistas de lasers é obter a maior eficiência de ação laser possível para o sistema.

Para atingir esse objetivo podem ser otimizados vários parâmetros característicos do laser tais como comprimento do ressonador, espessura do cristal, comprimento de bombeamento e emissão, temperatura, polarização do feixe de bombeamento e concentração de dopagem do íon ativador.

Dentre as características necessárias para obtenção de ação laser ressaltam-se aquelas advindas da co-dopagem do meio ativo, incorporando-se um íon sensitizador ou desativador para aumentar a eficiência de absorção do bombeamento ou melhorar as características da emissão espontânea.

Um íon sensitizador (ou doador) transfere a energia absorvida do bombeamento para o nível laser superior do íon ativador, responsável pela emissão laser. Enquanto um íon desativador (ou aceitador), recebe a energia transferida do nível laser inferior depopulando-o^[30].

A emissão laser é essencialmente influenciada pela existência de uma inversão de população entre os níveis laser emissor e terminal do sistema, apesar de existirem métodos de obtenção de ação laser sem a inversão de população^[31].

No entanto, para sistemas que requeiram inversão de população há necessidade de um controle da cinética da população e depopulação dos estados excitados num meio laser ativo.

A dinâmica das populações eletrônicas dos estados excitados é influenciada por processos radiativos e não radiativos (multifônons e transferência de energia) intrínsecos de um meio sólido.

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

Os processos de transferência de energia entre doadores e aceitadores ocorre tanto para emissões Stokes quanto para emissões anti-Stokes^[30].

Uma emissão é chamada Stokes quando o comprimento de bombeamento é menor que o comprimento de onda da emissão como por exemplo, para um sistema em que o bombeamento na região do visível produz uma emissão na região do infravermelho.

Uma emissão anti-Stokes apresenta a característica de possuir um comprimento de onda menor que o de excitação, como por exemplo, para o caso em que uma emissão na região do visível ocorra após a excitação no infravermelho. O processo de emissão anti-Stokes também pode ser chamado de conversão ascendente em frequência e será apresentado na seção 1.5.

Quando o elétron no estado excitado de um íon doador se desexcita por emissão radiativa e este fóton é absorvido pelo elétron no estado fundamental do íon aceitador, ocorreu uma transferência de energia radiativa entre o íon doador e o íon aceitador.

A transferência de energia entre esses íons pode ocorrer por um processo devido à interação Coulombiana eletrostática dos níveis eletrônicos, envolvendo troca de fótons virtuais representantes do campo eletromagnético da interação multipolar responsável pela transição dos níveis, sendo chamada de transferência de energia não radiativa .

A interação mais usual é uma interação de dipolo-dipolo ou seja a interação entre um dipolo elétrico presente no íon doador e um dipolo elétrico induzido no íon aceitador. As demais interações do doador com o aceitador são denominadas como dipolo-quadrupolo, e quadrupolo-quadrupolo, de acordo com a interação envolvida nas transições^[30].

Os modelos existentes para os processos de transferência de energia entre íons Ln^{3+} (lantanídeos) imersos numa matriz cristalina assumem algumas hipóteses, dentre elas, que há uma distribuição randômica dos dopantes nos sítios da rede cristalina com uma distinguibilidade entre os íons do tipo doadores e aceitadores. Os íons doadores absorvem a energia de bombeamento e seus elétrons são promovidos para o estado excitado, enquanto o outro tipo permanece no estado fundamental. Como resultado da transferência de energia, a excitação se move do íon doador para o íon aceitador. A hipótese aceita atualmente é que a interação microscópica que dá origem à transferência é uma interação multipolar eletrostática entre os elétrons do doador e do aceitador ou uma interação de

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

troca (exchange) entre os íons . A interação de troca surge da necessidade de anti-simetria nas funções de onda do sistema pois este segue a distribuição de Fermi-Dirac.

Além da classificação da transferência de energia devido à natureza eletromagnética, a transferência de energia pode ser classificada quanto à ressonância do processo, ou seja, quanto à diferença de energia entre a transição do íon doador e a transição correspondente do íon aceitador.

Uma transferência de energia não radiativa ressonante ocorre quando há uma sobreposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do aceitador. Uma transferência de energia não ressonante pode ocorrer quando há a assistência da rede hospedeira para criar (ou aniquilar) os fônons necessários (ou excessivos) para a ocorrência da transferência. Esse tipo de transferência também pode ser denominado transferência de energia assistida por fônons^[34].

Podem ser resumidos três mecanismos principais para que a transferência de energia ocorra:

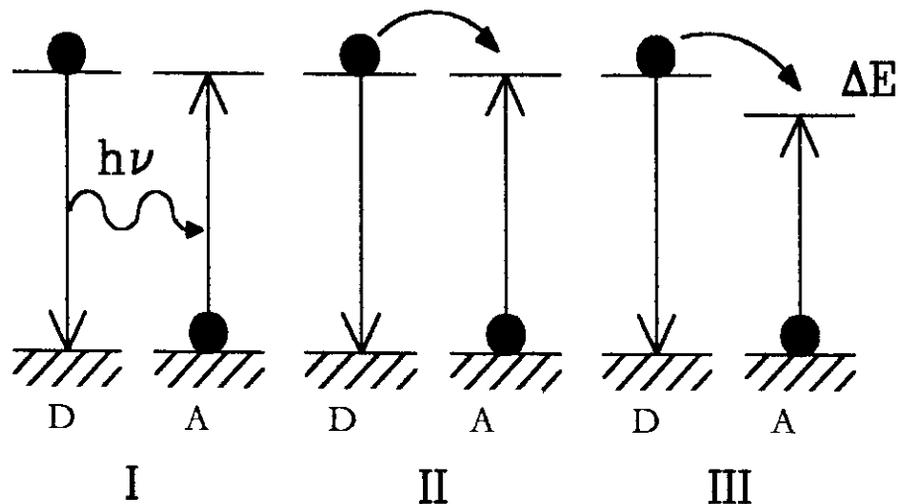


Figura 1 - Diagrama esquemático dos processos de transferência de energia : I- Transferência radiativa, II – Transf. não radiativa e III – Transf. não radiativa assistida por fônons.

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

I - Transferência radiativa ^[35]

A transferência de energia radiativa ocorre quando a emissão de fótons do sensitizador for absorvida pelo ion aceitador. Devido a essa propriedade, essa transferência deve apresentar três características :

- a.) transferência dependente da forma da amostra.
- b.) a estrutura do espectro de emissão do sensitizador é dependente da concentração do ativador ,
- c.) o tempo de vida da emissão do sensitizador é independente da concentração do ativador.

A probabilidade (em s^{-1}) de transferência de energia microscópica entre dois íons a uma distância R é dada por:

$$W_{DA}^{rad}(R) = \frac{\sigma_{abs}^A}{4\pi R^2 \tau_S} \int g_s(\nu) g_a(\nu) d\nu \quad 2$$

onde σ_{abs}^A é a secção de choque de absorção integrada, τ_S é o tempo de vida do sensitizador e a integral representa a integral de sobreposição das formas de linha da banda de emissão do doador(g_s) e da banda de absorção do aceitador (g_a).

Uma transferência radiativa ressonante pode permitir uma difusão de energia de longa distância entre íons idênticos, dando origem ao fenômeno de aprisionamento de fótons^[36]. Efeitos de aprisionamento de fótons aumentam o tempo de vida experimental aparente e o tempo de vida deve ser medido em amostras finas e fracamente dopadas.

II- Transferência não radiativa

A transferência de energia não radiativa ocorre devido às interações coulombianas do tipo Van der Waals entre dois íons. A probabilidade de transferência entre doador e aceitador é dependente da distância entre os íons e de uma distância crítica de transferência (R_C) para a qual a transferência e a desexcitação espontânea são equiprováveis .

$$W_{D-A}(R = R_C) = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{nr} = \frac{1}{\tau_D} \quad 3$$

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

onde τ_{rad} é o tempo de vida radiativo do doador, τ_d é o tempo de vida (desexcitação espontânea) do doador e W_{nr} é a probabilidade de desexcitação não radiativa (multi-fônons).

A transferência de energia foi primeiramente estudada por Förster^[37,38] considerando interações dipolo-dipolo enquanto Dexter^[39] estendeu a definição para interação multipolar.

A probabilidade de transferência de energia microscópica pode ser expressa na Equação 4 pelas suas componentes multipolares dando origem às constantes que descrevem as interações denominadas parâmetros microscópicos de interação ou microparâmetros de interação dipolo-dipolo (C_{D-A}^{d-d}), dipolo-quadrupolo (C_{D-A}^{d-q}) e quadrupolo-quadrupolo (C_{D-A}^{q-q})^[33].

$$W_{D-A}(R) = \frac{C_{D-A}^{d-d}}{R^6} + \frac{C_{D-A}^{d-q}}{R^8} + \frac{C_{D-A}^{q-q}}{R^{10}} + \dots \quad 4$$

Para uma interação dipolo-dipolo podemos definir um raio crítico (R_C) através da Expressão 5, onde o tempo de vida luminescente do doador (τ_D) na ausência de aceitadores é determinado pelos processos intracentro.

$$W_{D-A}^{d-d}(R_C) = \frac{1}{\tau_D} \Rightarrow C_{D-A}^{d-d} = \frac{R_C^6}{\tau_D} \quad 5$$

O raio crítico (R_C) de interação dipolo-dipolo pode ser obtido pela Equação 6, como descrito pela teoria introduzida por Förster^[37,38] e Dexter^[39] (FD), desenvolvida para transferência de energia não radiativa ressonante e aplicada para íons de terras-raras em sólidos por Kushida^[40] e Payne^[41].

$$FD \quad R_C = \left(\frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_D^{abaxo}}{g_D^{acima}} \int \sigma_e^D(\lambda) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \right)^{\frac{1}{6}} \quad 6$$

onde c é a velocidade da luz, n é o índice de refração, τ_D é o tempo de decaimento radiativo do doador, e g_D indica as degenerescências dos níveis superior e inferior do íon doador.

A probabilidade de transferência de energia é dada pela expressão seguinte:

$$W_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \frac{R_C^6}{R^6} = \frac{C_{D-A}}{R^6} \quad 7$$

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

onde C_{D-A} é o microparâmetro de interação entre doador-aceitador, definido pelo raio crítico R_C .

Para tornar a expressão mais útil pode-se calcular uma expressão para o raio crítico a partir de grandezas conhecidas e mensuráveis. Kushida^[40] generalizou uma expressão para o microparâmetro de interação estabelecida como:

$$C_{D-A} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2} \int \sigma_a(\lambda) \sigma_e(\lambda) d\lambda \quad 8$$

onde c é a velocidade da luz, n é o índice de refração e λ é o comprimento de onda.

III - Transferência não radiativa assistida por fônons

A assistência dos fônons pode ser levada em conta no processo de transferência de energia principalmente nos casos de terras-raras em que é conhecido experimentalmente transferências de energia que ocorrem sem emparelhamento de energia entre nível doador e aceitador, sendo que a rede hospedeira se responsabiliza pelo fornecimento (ou aniquilamento) do fônons necessário (em excesso). Miyakawa e Dexter^[42] demonstraram que é legítimo escrever a expressão para a probabilidade de transferência da forma anterior, levando em conta a translação dos espectros garantindo sobreposição entre os mesmos e a probabilidade de criação e aniquilação de n fônons (P_n) envolvidos no processo.

$$C_{D-A} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2} P_n \int \sigma_a(\lambda) \sigma_e(\lambda') d\lambda \quad 9$$

onde P_n é a probabilidade de criação ou aniquilação de n fônons e λ' é a translação em comprimento de onda necessária para obter sobreposição entre os espectros. O desenvolvimento de uma descrição semelhante para uma transferência de energia não radiativa assistida por fônons foi elaborado por Miyakawa e Dexter^[42] e uma expressão simples sempre foi perseguida por autores como Tkachuk^[43], Di Bartolo^[44] e Auzel^[30], sendo que a banda lateral (sideband) de acoplamento vibrônico, responsável pela transferência de energia, pode ser obtida através da lei exponencial do gap para bandas Stokes e anti-Stokes (Equação 10).

$$\begin{aligned}\sigma_{St} &= \sigma_{eletr} \exp(-\alpha_S \Delta E) \\ \sigma_{AS} &= \sigma_{eletr} \exp(-\alpha_{AS} \Delta E)\end{aligned}\tag{10}$$

Onde σ_{St} , σ_{eletr} e σ_{AS} são as secções de choque de emissão Stokes, eletrônica e Anti-Stokes, respectivamente, enquanto α_S e α_{AS} são as constantes de acoplamento elétron fônons para a banda vibrônica Stokes e Anti-Stokes, respectivamente e ΔE é o gap de energia entre a emissão eletrônica pura e a vibrônica.

Um modelo mais recente resultado desse projeto de doutoramento^[45] determina essas bandas laterais a partir de uma translação das bandas de emissão do doador ($\lambda_{(N-K)}^+$) na direção da absorção do aceitador acoplando-as à criação $P_{(N-K)}^+$ ou absorção P_K^- de fônons na rede para favorecer a translação. O modelo desenvolvido a partir da modificação do modelo de Förster-Dexter (MFD) permite determinar quais e quantos são os fônons envolvidos na transição e pode ser expresso na Equação 11.

$$\begin{aligned}\text{MFD} \quad R_C^6 &= \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_D^{abaixo}}{g_D^{acima}} \sum_{N=0}^{\infty} \int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \left(\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^+ P_K^- P_K^+ \right) \\ \lambda_{(N-K)}^+ &= \frac{1}{\frac{1}{\lambda} - (N-K)\hbar\omega_0}\end{aligned}\tag{11}$$

A transferência de energia não radiativa entre íons nos sólidos é tratada do ponto de vista microscópico para descrição dos vários mecanismos de acoplamento (Interação multipolar ou exchange) e é realizada uma média estatística dessas grandezas encontradas para posterior descrição dos observáveis. Os observáveis são as grandezas mensuráveis em laboratório tais como o decaimento temporal da luminescência e a eficiência de luminescência. A maioria dos modelos macroscópicos fornece expressões para esses mensuráveis^[33,35].

Existem três regimes de transferência de energia não radiativa de um íon doador (sensitizador) para um íon aceitador (ativador). Eles são determinados a partir da comparação da probabilidade de transferência doador-aceitador (W_{D-A}) com a transferência doador-doador (W_{D-D}).

1. Transferência direta D→A sem migração de excitação ($W_{D-D} \ll W_{D-A}$)

Capítulo 1 - Parte 5 - Transferência de Energia

2. Transferência doador-aceitador comparável com transferência doador-doador ($W_{D-D} \sim W_{D-A}$)
3. Transferência com migração de energia entre doadores mais rápida que transferência doador-aceitador ($W_{D-D} \gg W_{D-A}$)

As interações de acoplamento entre os íons podem ser descritas pela mecânica quântica e modeladas de acordo com as necessidades de transferência ressonante^[37-39] ou assistida por fônons^[35,41].

O conhecimento dos processos de transferência de energia foi sendo desenvolvido ao longo das décadas a partir dos estudos iniciais de Förster^[37,38] e Dexter^[39]. Esse modelo é útil para analisar o comportamento da luminescência de sensitizadores (doadores) incrustados em sólidos co-dopados, devido à influência da transferência de energia desses doadores para os aceitadores. Desde a década de 60 passou-se a ter uma preocupação no estabelecimento de modelos que descrevessem temporalmente a dinâmica dos estados excitados dos níveis doadores de energia definindo-se as condições de utilização para os vários modelos existentes. Além da transferência de energia entre doador e aceitador existe a transferência de energia entre os doadores da rede que pode auxiliar a própria transferência de energia. A probabilidade de transferência doador-doador (migração) deve ser comparada com a transferência doador-aceitador, para escolhermos os modelos que descrevem os decaimentos temporais dos níveis envolvidos na transferência de energia.

A descrição da transferência de energia entre íons não ficaria completa caso não fosse realizada uma descrição macroscópica baseada num tratamento estatístico da distribuição dos íons na rede. As grandezas observáveis são obtidas a partir da visão microscópica calculando-se médias estatísticas em todo o espaço. As principais grandezas descritas são o decaimento temporal da luminescência (I) do sensitizador e sua eficiência de luminescência (η).

A primeira descrição macroscópica baseado no modelo estático de FD foi introduzida por Inokuti-Hirayama^[46] (IH) que descreveu o decaimento luminescente modificado por uma transferência de energia dependente de interações multipolares, bem como de interação de troca (exchange). Esse modelo deve ser aplicado quando a probabilidade de transferência entre doadores é muito menor que a transferência entre doador-aceitador e pode ser desprezada.

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

A Equação 12 apresenta o decaimento luminescente (I) resultante da transferência de energia mediada por interações multipolares onde n pode ser 6, 8 ou 10 dependendo da interação ser mediada por dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente. A função Gamma de Euler é tabelada para os valores em questão.

$$IH \quad I_{D-A}^{IH}(t) = I_{D-A}(0) \text{Exp} \left[-\frac{t}{\tau_D} - \frac{c}{c_0} \Gamma \left(1 - \frac{3}{n} \right) \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{3/n} \right] \quad 12$$

onde $1/\tau_D$ é a taxa de decaimento intracentro , Γ é a função Gamma de Euler [$\Gamma(1/2)=0,886$, $\Gamma(5/8)=0,897$, e $\Gamma(7/10)=0,909$] e n é o coeficiente de interação para cada multipolo ($n=6$ dipolo-dipolo, $n=8$ dipolo-quadrupolo e $n=10$ quadrupolo-quadrupolo).

Um aspecto interessante da Equação 12 é a constante c_0 que representa a concentração crítica de transferência que está relacionada com o raio crítico (R_C) pela relação 13 em unidades de cm^{-3} .

$$\frac{1}{c_0} = \frac{4\pi}{3} R_C^3 \quad 13$$

Outro aspecto importante da Equação 12 é que o decaimento é não exponencial. Somente para tempos maiores ($t \gg \tau_D$) ele é do tipo exponencial (somente os doadores sem aceitadores por perto decaem nestes tempos), seguindo a taxa de decaimento intrínseco ($\frac{1}{\tau_D}$) . Para tempos muito curtos (não acessíveis experimentalmente), o decaimento é governado pela transferência de energia doador-aceitador que estão separados pela distância mínima da rede hospedeira (primeira vizinhança). Com o aumento da razão de concentração, o decaimento não exponencial se estende para tempos mais longos, no entanto as curvas se tornam exponenciais e sempre mantêm a mesma inclinação para tempos longos^[33] .

A eficiência relativa de luminescência pode ser obtida a partir da Equação 14, onde a eficiência de luminescência do doador na ausência de aceitadores (η_0) é dada pela taxa intrínseca de decaimento do doador. A eficiência de transferência (η_t) fica facilmente obtida a partir da eficiência relativa de luminescência ^[33] .

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\int_0^{\infty} I_{D-A}(t)dt}{\int_0^{\infty} I_D(t)dt} = 1 - \frac{\eta_i}{\eta_0} \quad 14$$

O modelo de IH é válido quando não há migração de energia entre os íons doadores. No entanto a transferência de energia em muitos sistemas pode ocorrer com o auxílio ou interferência da migração de energia entre os íons doadores. O fator limitante da transferência de energia descrita no modelo de IH é a própria interação doador-aceitador. Enquanto que num caso em que ocorre a difusão de energia, essa transferência seria limitada pela difusão entre doadores.

O modelo de Förster-Burshtein^[48,49] (FB) foi desenvolvido para uma interação de dipolo-dipolo onde a migração de energia é descrita por um mecanismo discreto de saltos. Na Equação 15 a probabilidade de transferência com migração^[47] é descrita pela constante (k_{FB}). A probabilidade correspondente à soma das taxas dos processos intracentro, tanto radiativo (A_r) quanto não radiativo (W_{nr}) é dada pelo inverso do tempo de vida luminescente do doador na ausência do aceitador ($\frac{1}{\tau_D}$). O parâmetro γ caracteriza a transferência de energia direta sem o envolvimento da migração entre doadores, no entanto não representa uma taxa de transferência em s^{-1} .

$$I_{D-A}^{FB}(t) = I_{D-A}^{FB}(0) \text{Exp}(-A_r t - W_0 t - \gamma t^{1/2} - k_{FB} t) \quad 15$$

Para tempos muito pequenos quando a migração não é importante a Equação 15 (FB) torna-se idêntica à Equação 12 (IH) para dipolo-dipolo tendo em vista que

$$\gamma = \frac{c}{c_0} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \frac{1}{\tau_D}. \text{ Para tempos grandes o decaimento torna-se exponencial com uma taxa}$$

de decaimento igual a $\frac{1}{\tau_D} + k_{FB}$.

Como podemos perceber as duas expressões são análogas quando a interação dipolo-dipolo ($n=6$) é a mais efetiva e não ocorre difusão entre doadores ($W_{D-D} \ll W_{D-A}$).

O parâmetro γ e a taxa de transferência com migração de excitação k_{FB} são apresentados na Equação 16, sendo que a migração de excitação foi descrita pela teoria randômica de migração por saltos (Hopping model)^[49].

$$\gamma = \frac{4\pi^{3/2}}{3} c_A \sqrt{C_{D-A}}$$

$$k_{FB}(mig) = 20c_D c_A (C_{D-D} C_{D-A})^{1/2}$$

Uma outra grandeza que pode ser útil neste trabalho é a constante de decaimento do nível doador, obtida a partir da expressão $\gamma^2 + k_{FB}$ cujo inverso descreve o valor do tempo para o qual a intensidade cai a 1/e de seu valor inicial.

Quando a interação entre doadores pode ser considerada como uma perturbação no processo de transferência direta D-A, então podemos utilizar o modelo de Yokota e Tanimoto^[50] que descreve o decaimento da luminescência dos íons doadores. Nesse caso podemos aplicar tanto o modelo de Burshtein^[48,49] que descreve bem a dinâmica quando a transferência entre doadores é maior ou da mesma ordem que a transferência doador-aceitador como o modelo de Yokota-Tanimoto.

No modelo de Yokota Tanimoto^[50] [YT] a migração é descrita por um processo de difusão da excitação entre doadores por interação dipolar não ressonante. Na equação 17 temos a expressão do decaimento luminescente para este modelo.

$$YT \quad I_{D-A}^{IT}(t) = I_{D-A}(0) \text{Exp}\left[-\frac{t}{\tau_D} - \gamma t^{1/2} \left(\frac{1+10,87y+15,5y^2}{1+8,743y}\right)^{3/4}\right] \quad 17$$

$$y = \frac{D\tau}{R_C^2} \left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{2/3}$$

onde D em cm⁻² é o coeficiente de difusividade e R₀ é o raio crítico de interação doador-aceitador.

Um processo de transferência limitado pela difusão pode ser descrito de duas maneiras: assumindo uma difusão de energia contínua (Diffusion model) entre doadores, descrito por Yokota-Tanimoto ou uma migração discreta dessa excitação (modelo de saltos - Hopping model) descrito por Förster-Burshtein.

O modelo de YT foi desenvolvido para a interação dipolo-dipolo e recentemente foi generalizado para interações multipolares por um grupo espanhol^[51].

Para tempos pequenos, quando $y \ll 1$ a Equação 17 (YT) torna-se idêntica à Equação 12 (IH) para uma interação dipolo-dipolo, pois a migração não é importante. Para tempos maiores a equação tende a ser exponencial com uma taxa de decaimento igual

$$a \left(\frac{1}{\tau_D} + k_{IT} \right).$$

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

A constante de transferência D-A auxiliada pela migração da excitação descrita como uma difusão contínua entre íons doadores é expressa pela Equação 18.

$$k_{TT}(dif) = 21c_D c_A (C_{D-D}^3 C_{D-A})^{1/4} \quad 18$$

Observando estes modelos podemos afirmar que o decaimento da luminescência do doador é não exponencial para o início da curva de decaimento (tempos pequenos) quando a migração não é importante tanto para o modelo IH quanto FB e YT. Depois para tempos maiores a curva passa a ter um comportamento exponencial devido ao decaimento intracentro (modelo IH) ou devido à taxa descrita pela migração (modelos FB e YT). Para uma migração por saltos [FB] esta taxa é dependente apenas da concentração de aceitadores e da interação doador-aceitador enquanto num processo de difusão [YT] há dependência com ambas concentrações e com a interação tanto doador-doador quanto doador-aceitador.

Nos modelos que descrevem o processo de migração entre doadores a curva tende a ficar cada vez mais exponencial com a variação da concentração de doador até se tornar puramente exponencial (o que não ocorre no modelo IH) .

Temos neste caso, uma interação entre doadores mais efetiva do que entre doadores e aceitadores e o modelo que a melhor descreve é o modelo de Huber^[52] ou uma modelagem pelas equações de taxa do sistema como proposto por Grant^[53].

Neste caso, a difusão entre doadores que auxilia a interação doador-aceitador não limita o processo de transferência dando origem ao tratamento da transferência de energia com difusão rápida (DR), para o qual a resolução de equações de taxa dos níveis envolvidos é a melhor descrição da transferência. Neste caso o decaimento luminescente dos doadores é exponencial e apresenta uma taxa de difusão que depende somente da concentração de aceitadores (c_A). O decaimento luminescente é descrito pela Equação 19.

$$DR \quad I_{D-A}^{DR}(t) = I_{D-A}^{DR}(0) \text{Exp}(-A_1 t - W_0 t - k_{DR} t) \quad 19$$

Usando o mesmo modelo de difusão excitônica podemos expressar a taxa de difusão rápida pela Equação 20.

$$k_{DR}(dif) = \frac{6c_A}{R_0^3} (C_{D-D}^3 C_{D-A})^{1/4} \quad 20$$

onde R_0 é a distância mínima entre vizinhos.

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

Podemos resumir as discussões como segue:

Caso	Modelo
Transferência doador-doador desprezível	IH, FD
Transferência doador-aceitador comparável com transferência doador-doador	FB Migração por saltos $C_{D-D} > C_{D-A}$
	YT Difusão de energia $C_{D-D} < C_{D-A}$
Migração de energia entre doadores mais rápida que transferência doador-aceitador	Equações de Taxa – Grant FB, YT Modelo de Huber

Sendo assim é possível acreditarmos que um sistema possa ser ajustado pelos vários modelos dependendo das condições de concentração. Por exemplo para baixa concentração de doadores e aceitadores teríamos uma descrição pelo modelo de IH mais consistente com as curvas de decaimento e enquanto a parte exponencial do decaimento não se afastar da taxa de decaimento intracentro podemos continuar utilizando o modelo IH. Quando começa ocorrer modificação da parte exponencial, a migração começa a fazer efeito e devemos determinar qual tipo de migração está ocorrendo e utilizar os modelos FB ou YT, dependendo da variação desta taxa de migração com a concentração ou com a constante de interação. A partir do momento que a curva é descrita pela taxa de migração somente (puramente exponencial), pode-se aplicar equações de taxa ou o modelo FB.

Apesar destes modelos descreverem bem a maioria das curvas do decaimento luminescente, existe uma dissidência quanto à utilização de tantos modelos para a descrição do mesmo fenômeno e alguns defendem a utilização das equações de taxa mesmo quando não há difusão rápida pois a parte não exponencial da curva poderia ser descrita pela inserção de novos termos na equação 19. No entanto, sabendo como utilizar os modelos existentes e conhecendo suas regiões de atuação e limitações, eles podem ser bem aplicados. Além disso a proporcionalidade exigida pelas equações de taxa só permite descrever os sistemas onde a migração ocorre por saltos.

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

Apesar de termos em vista a adequação dos modelos à grande maioria dos resultados experimentais, existem algumas situações que são necessárias algumas modificações.

Os modelos padrões de transferência de energia assumem a hipótese de que o doador não afeta a posição do aceitador. No caso de afetar, tal efeito é denominado correlação .

O efeito é denominado correlação de atração (enhanced correlation) quando a presença do doador aumenta a probabilidade de um aceitador se localizar próximo e correlação de exclusão (excluded correlation) quando a presença do doador tender a inibir proximidade do aceitador^[54].

Por exemplo, quando ocorrem diferenças de tamanho entre dopantes e os sítios substitucionais . Teremos esses efeitos quando um doador maior que seu sítio substitucional, tende a transferir energia mais efetivamente para um aceitador menor que seu sítio substitucional pois para reestruturar a rede cristalina eles estarão mais próximos do que o esperado.

Teremos o efeito da correlação de exclusão quando os dois dopantes são maiores do que o sítio substitucional. Nesse caso eles tendem a ficar mais afastados do que o esperado.

Uma falha dos modelos padrões é a impossibilidade de ajuste de curvas do decaimento luminescente devido a existência de vários mecanismos multipolares. Por exemplo uma transferência de energia rápida entre pares (D-A) localizados muito próximos e uma transferência descrita por multipolos. Novamente é a distribuição randômica dos íons que é contestada podendo ser atingido um limite de contestação quando há presença de multisítios na rede hospedeira^[54].

Essa visão histórica do desenvolvimento dos modelos de transferência de energia pode ser abordada de uma maneira mais generalizada atualmente, discutindo as equações microscópicas mestres de transferência de energia (GETME – General energy transfer master equation) entre íons ^[55].

A caracterização do processo de transferência é realizada mediante o estudo sistemático da dinâmica temporal dos estados excitados tanto do doador quanto do aceitador. Para conseguir este objetivo as populações dos níveis envolvidos são monitoradas a partir de emissões provenientes desses níveis sob bombeamento pulsado.

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

Uma das maneiras de expressar as equações mestres que regem a variação de população do doador após uma excitação pulsada numa amostra cristalina é apresentado nas equações 21 e 22^[55,56].

$$\frac{dP_{Di}^k(t)}{dt} = - \left[\frac{1}{\tau_D} + \sum_{j=1}^{N_A} W_{Di}^{Aj} + \sum_{m=1, m \neq i}^{N_D} W_{Di}^{Dm} \right] P_{Di}^k(t) + \sum_{m=1, m \neq i}^{N_D} W_{Dm}^{Di} P_{Dm}^k(t) + \sum_{j=1}^{N_A} W_{Aj}^{Di} P_{Aj}^k(t) \quad 21$$

$$\frac{dP_{Aj}^k(t)}{dt} = - \left[\frac{1}{\tau_A} + \sum_{i=1}^{N_D} W_{Aj}^{Di} + \sum_{l=1, l \neq j}^{N_A} W_{Aj}^{Al} \right] P_{Aj}^k(t) + \sum_{l=1, l \neq j}^{N_A} W_{Al}^{Aj} P_{Al}^k(t) + \sum_{i=1}^{N_D} W_{Di}^{Aj} P_{Di}^k(t) \quad 22$$

Onde,

P_{Di}^k é a probabilidade microscópica do i-ésimo íon doador permanecer excitado num tempo t,

P_{Aj}^k é a probabilidade microscópica do j-ésimo íon aceitador permanecer excitado num tempo t,

τ_D e τ_A são os tempos de vida medidos do doador e do aceitador, respectivamente, quando não há transferência de energia entre os íons,

N_D e N_A correspondem ao número de íons doadores e aceitadores dentro da matriz cristalina, respectivamente,

$\frac{1}{\tau_D}$ e $\frac{1}{\tau_A}$ são as taxas de decaimento devido à emissão luminescente,

W_{Di}^{Aj} é a taxa de transferência do i-ésimo doador para o j-ésimo aceitador e define o processo conhecido como transferência direta de energia dos íons doadores para os aceitadores,

W_{Di}^{Dm} é a taxa de transferência não radiativa do i-ésimo doador para o m-ésimo doador e define o processo conhecido como migração de energia entre os íons doadores,

W_{Aj}^{Di} é a taxa de transferência de energia do j-ésimo aceitador para o i-ésimo doador e define o processo conhecido como transferência de volta (back-transfer) dos íons aceitadores para os íons doadores,

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

W_{Aj}^{Ai} é a taxa de transferência não radiativa do j-ésimo aceitador para o i-ésimo aceitador e define o processo conhecido como migração entre os íons aceitadores.

Além de definirmos os processos de transferência de energia entre doadores e aceitadores podemos ainda classificar as interações microscópicas que deram origem à transferência.

Podemos descrever a taxa de transferência de energia não radiativa do i-ésimo íon de espécie X para o j-ésimo íon de espécie Y (com X,Y= D,A) da maneira apresentada na equação 23.

$$W_{Xi}^{Yj}(R_{ij}) = \frac{1}{\tau_{X0}} \exp \left[\frac{2R_i^{XY}}{L_{XY}} \left(1 - \frac{R_{ij}}{R_i^{XY}} \right) \right] + \frac{1}{\tau_{X0}} \left[\frac{(R_{d-d}^{XY})^6}{(R_{ij})^6} + \frac{(R_{d-q}^{XY})^8}{(R_{ij})^8} + \frac{(R_{q-q}^{XY})^{10}}{(R_{ij})^{10}} \right] \quad 23$$

O segundo termo corresponde uma taxa de transferência proveniente de uma interação eletrostática multipolar desenvolvida até o termo de interação quadrupolo-quadrupolo enquanto o primeiro termo da equação corresponde à de uma interação de troca (exchange).

Os parâmetros característicos para a interação de troca são R_i^{XY} e L^{XY} , a distância crítica de transferência e o raio de Bohr efetivo, respectivamente. Para a interação multipolar há um único parâmetro que caracteriza o processo e ele corresponde aos raios críticos de transferência: R_{d-d}^{XY} para as interações dipolo-dipolo, R_{d-q}^{XY} para as interações dipolo-quadrupolo e R_{q-q}^{XY} para as interações quadrupolo-quadrupolo. A distância entre os íons i e j é chamada R_{ij} e τ_X é o tempo de vida da espécie X quando não ocorre transferência de energia.

De posse dessas equações podem ser calculadas as populações dos níveis doadores e aceitadores e o comportamento luminescente destes pode ser estimado. Para comparação com os dados experimentais é necessário realizar uma média estatística das probabilidades microscópicas.

Os modelos de transferência discutidos anteriormente foram desenvolvidos mediante aproximações nas equações gerais 21 e 22. A maioria dos modelos despreza a

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

equação 22 e se preocupa em descrever a transferência de energia somente a partir da emissão dos doadores. A redução destas equações levam a soluções em formas restritas, que apresentam uma região de aplicabilidade clara, no entanto devido à dispersão científica desses modelos e sua boa concordância com os dados experimentais às vezes essas distinções ficam um pouco nebulosas.

Os trabalhos pioneiros de Förster^[37,38] e Dexter^[39] (FD) foram desenvolvidos solucionando a equação 21 somente com as taxas de decaimento $\frac{1}{\tau_D}$ e de transferência direta W_{Di}^{Aj} e a equação 22 foi desprezada.

As interações microscópicas utilizadas para compor a taxa de transferência direta foram basicamente de caráter multipolar enquanto Inokuti e Hirayama^[46] (IH) desenvolveram as mesmas aproximações para uma interação de troca.

Ambos modelos (FD e IH) assumem uma média estatística sob uma distribuição estática, contínua uniforme de aceitadores para obter uma expressão analítica para a fluorescência dos doadores, descrevendo os decaimentos luminescentes dentro da região de aplicabilidade dos modelos. Essa hipótese despreza o caráter discreto da distribuição de íons numa rede cristalina, no entanto uma descrição contínua é válida numa rede cujos dopantes estejam distribuídos aleatoriamente.

O modelo de Yokota e Tanimoto^[50] (YT) também se focaliza apenas na influência dos aceitadores na luminescência dos doadores mas adiciona um novo termo às equações resolvidas nos modelos FD e IH, o terceiro termo da equação 21, ou seja, a taxa de migração de energia entre doadores W_{Di}^{Dm} .

A equação microscópica 21 é identificada com a equação de difusão não homogênea sendo que o termo de transferência direta é a fonte que perturba a equação. A solução foi encontrada através de uma aproximação de Padé somente para uma interação dipolo-dipolo. Recentemente foi determinada uma expressão generalizada para as demais interações multipolares^[50].

O modelo YT é válido somente enquanto $W_{Di}^{Aj} \gg W_{Di}^{Dm}$ pois não seria possível aproximar a equação 21 de uma equação de difusão (com os aceitadores agindo como armadilhas- sumidouros para a energia migrante) .

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

Para o caso em que $W_{Di}^{Aj} < W_{Di}^{Dm}$ o processo de migração de energia é considerado um processo de saltos (hopping) e a solução desenvolvida por Bürshtein^[48] deve ser utilizada.

Esses três modelos (FD, IH e YT) são bastante difundidos na literatura e critérios de utilização foram determinados por Huber^[52]. No entanto Huber desprezou os termos de taxa de transferência de volta da energia do aceitador para o doador W_{Aj}^{Di} e a taxa responsável pelo equilíbrio das migrações entre doadores W_{Dm}^{Di} e além disso definiu os aceitadores como armadilhas (traps) sorvedouras da energia migrante entre doadores e portanto a equação 22 também foi desprezada.

Uma outra vertente importante para a análise dos processos de transferência de energia consiste em analisar-se a luminescência do aceitador^[57,58]. Conceitualmente após a excitação instantânea a concentração de doadores excitados não é conhecida pois só saberemos quantos íons foram excitados após a detecção da luminescência proveniente deles.

A análise da transferência de energia pelo ponto de vista dos aceitadores além de não negligenciar por completo a equação 22 apresenta bons argumentos experimentais ao seu favor.

Experimentalmente é bastante difícil obter um detector com tempos de resposta na escala de ns para observar a população inicial de íons doadores excitados, ou seja, o início do decaimento da luminescência do doador, pois há limitações quanto ao tempo de resposta do detector utilizado.

Esta restrição experimental não ocorre com a luminescência do aceitador pois sabemos que não há população eletrônica nos níveis aceitadores no início do bombeamento e portanto a curva de luminescência do aceitador deve começar na linha base. Mesmo com um detector com tempo de resposta da ordem de 0,5 μ s é possível determinar a população de aceitadores e obter assim as características da transferência doador-aceitador que ocorreu.

Uma observação importante a ser feita a respeito dos modelos comumente utilizados é que todos assumem uma distribuição estatística uniforme dos íons na matriz hospedeira . Tal hipótese é boa desde que haja uma distribuição randômica dos íons na

Capítulo 1 - Parte 5 – Transferência de Energia

rede. Quando ocorre possibilidades de multisítios serem ocupados pelo mesmo íon deve-se levar em conta essa não continuidade.

Alguns trabalhos não desprezam o fato da rede ser discreta e passam a simular a vizinhança dos sítios doadores e aceitadores e utilizam Método de Monte Carlo para determinar as soluções das equações e as médias das grandezas de interesse.

Aumentando-se a concentração de doadores a partir de sistemas levemente dopados, podem ser observado quatro regimes de transferência de energia. Para distâncias entre doadores D-D grandes, a migração é desprezível e o decaimento é regido pela Equação 12 (IH). Quando a separação se torna menor o decaimento é limitado pela taxa de migração ou difusão de energia é o decaimento é não exponencial e pode ser descrito pela Equação 17 (YT) ou 15 (FB) dependendo da coerência do processo de difusão:

- processo de difusão excitônica – contínua e coerente
- processo de migração por saltos – discreto e incoerente

Para compararmos os vários modelos podemos dividir as taxas de difusão/migração das Equações 18, 16 e 20 pela taxa da Equação 18 determinando as razões R_{YT} , R_{FB} e R_{DR} , respectivamente. No modelo de YT, essa razão é obviamente constante igual a 1 enquanto para o modelo de FB temos uma reta em função da razão $(C_{D-D}/C_{D-A})^{1/4}$. No modelo de difusão rápida a razão é uma reta em função da concentração do doador, sendo independente da razão C_{D-D}/C_{D-A} .

Foi observado em alguns sistemas um processo de difusão rápida governado pela teoria de percolação, na qual o íon doador sempre encontra um caminho de migração rápida para o aceitador. Esse fenômeno coletivo de condutividade ocorre para determinadas distâncias críticas, formando aglomerados (clusters) conectados. Nessas condições a difusão da energia é um processo de migração coerente coletiva dos éxcitons envolvidos.

C ONVERSÃO ASCENDENTE

Os efeitos de conversão ascendente podem ser obtidos a partir de vários tipos de efeitos . A adição de fótons por transferência de energia (APTE - Addition de Photon par Transferts d'Énergie) juntamente com efeitos cooperativos são os mais conhecidos por envolverem interações entre íons. Eles são freqüentemente confundidos devido às várias similaridades e simultaneidade de ocorrência.

Contudo o efeito APTE ou ETU (energy transfer upconversion) é dominante e os efeitos cooperativos se evidenciam somente quando não ocorre APTE devido ao mismatch grande entre níveis de íons adjacentes ou falta de difusão de energia (baixa concentração de íons) .

Podem ocorrer ainda efeitos paralelos a APTE tais como absorção do estado excitado (ESA- Excited State Absorption) que envolve apenas um único íon e portanto muito mais provável de ocorrer que o ETU.

A conversão ascendente por transferência de energia é uma generalização da transferência de energia de Dexter para o caso em que o ativador está num estado metaestável (excitado) ao invés de estar no estado fundamental.

Para que seja possível utilizar o mesmo método, é necessário que a interação eletrônica entre doador e aceitador , seja menor que a interação vibrônica do doador e do aceitador de modo que os dois íons possam ser descritos como níveis de íons isolados acoplados à rede. Isto geralmente é o caso para cristais concentrados de terras-raras, cuja separação entre níveis dos pares doador-aceitador é menor que 1 cm^{-1} , e pode ser mais fraca para concentrações menores, enquanto o acoplamento com a rede pode modular a posição dos níveis por algumas centenas de cm^{-1} . Sendo assim o mesmo tratamento matemático pode ser utilizado para descrever o sistema.

Capítulo 1 – Parte 6 – Conversão Ascendente

É importante perceber a diferença entre ESA e ETU^[59,60]. Temporalmente, o primeiro processo ocorre em escalas de tempo coincidentes com o tempo de bombeamento do sistema, enquanto o segundo ocorre em tempos mais longos.

Eletromagneticamente o primeiro consiste de uma absorção radiativa de um fóton de bombeamento pelo elétron de um estado excitado, enquanto o segundo consiste da interação multipolar entre um elétron do estado fundamental e um elétron do estado excitado ocorrendo transferência de energia não radiativa.

Espacialmente, o primeiro ocorre num processo intracentro, ou seja os fótons interagem com o mesmo íon enquanto o segundo pode ocorrer num processo intercentro, envolvendo dois íons de mesma espécie ou de espécies diferentes.

Os demais processos de conversão ascendente são mais facilmente identificáveis e distinguíveis.

Existem limiares de densidade de potência para ocorrência dos vários processos de conversão ascendente cujos valores são mostrados na Tabela 1

Capítulo 1 – Parte 6 – Conversão Ascendente

Tabela 1 – Processos de conversão ascendente e condições de obtenção^[59].

Processo	Intensidade de Potência (W/cm ²)	Processo	Intensidade de Potência (W/cm ²)
ESA	10 ³	Luminescência cooperativa	10 ⁸
ETU	10 ⁵	SHG	10 ¹¹
Sensitização cooperativa	10 ⁶	Excitação por dois fótons	10 ¹³

Os processos de conversão ascendente denominados na tabela 1 são apresentados de forma esquemática nas Figuras 1 e 2 . A geração de segundo harmônico usualmente é denominada pela sigla SHG (Second Harmonic Generation). As setas sólidas representam transições eletrônicas radiativas enquanto as setas tracejadas representam transições eletrônicas não radiativas.

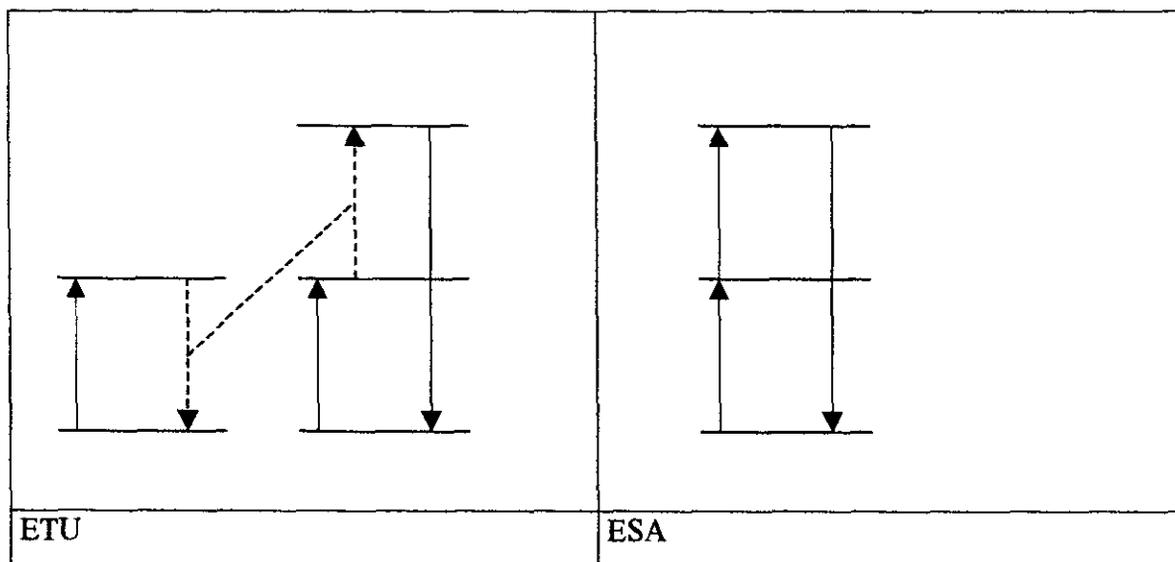


Figura 1 – Diagrama esquemático dos processos de conversão ascendente.

Capítulo 1 – Parte 6 – Conversão Ascendente

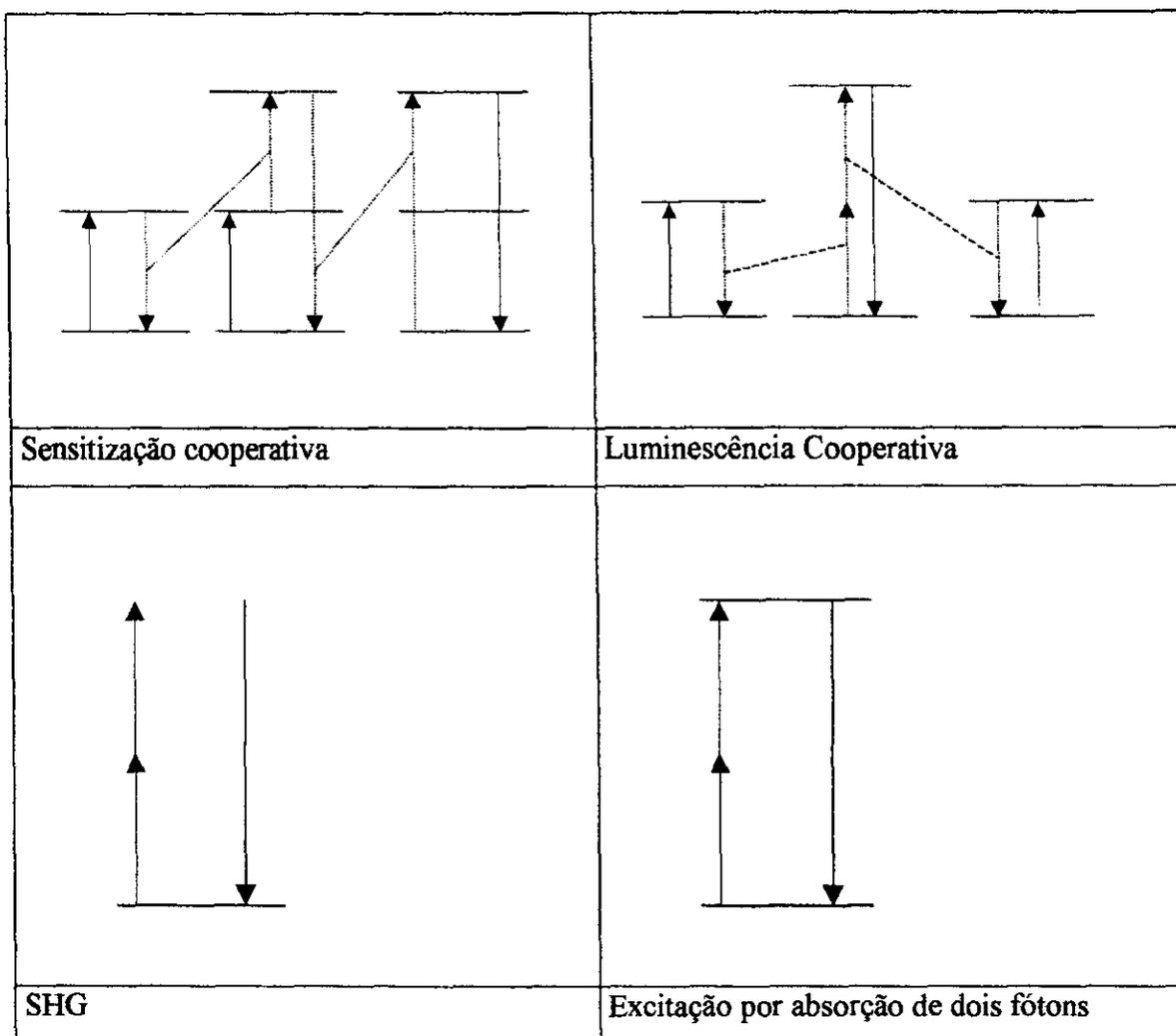


Figura 2 – Diagrama esquemático dos processos de conversão ascendente^[59].

Devido aos limiares de ocorrência dos processos apresentados na tabela 1 é importante ter em mente o potencial de dano que o pulso laser pode causar nas amostras utilizadas.

Um estudo realizado em cristais de fluoreto de lítio descreve as condições de ocorrência de deslocações e como essas afetam as propriedades mecânicas do cristal quando este é bombeado por laser de Nd:YAG Q-switched.

Quando monocristais são bombeados com uma densidade de potência acima de 0,3 GW/cm² na superfície (100) do LiF, a deslocação se distribui em torno do local irradiado num padrão de anel. A densidade de deslocação é da ordem de 10⁷-10⁸ /cm². Com o aumento do número de pulsos, aparecem micro rachaduras na direção (100) do cristal

Capítulo 1 – Parte 6 – Conversão Ascendente

dentro do anel. No caso de densidade de potência acima de $2,2 \text{ GW/cm}^2$ ocorre a ruptura estrutural e as deslocamentos se distribuem em torno do local de dano de maneira irregular^[61].

Para podermos comparar o YLF com o LiF devemos observar as duas grandezas apresentadas na *Tabela 2* :

Tabela 2 – Grandezas mecânicas para comparação:

Compostos	Módulo de cisalhamento (GPa)	Dureza de Knoop (kg/mm ²)
LiF	45	115
YLF	32	300

A tensão aceitável causado pela irradiação do laser no LiF corresponde a 1/30 do módulo de cisalhamento para bombeamento de $0,3 \text{ GW/cm}^2$. Para o YLF isso seria 30% a menos de tensão porém ele é mais duro que o LiF numa razão de 160% e portanto podemos assumir um valor de bombeamento seguro da ordem de 1 GW/cm^2 .

SISTEMAS ESTUDADOS

Pesquisando na literatura sobre a espectroscopia dos meios laser estudados neste trabalho pode-se observar que ainda existem lacunas que puderam ser preenchidas pelos nossos estudos detalhados sobre os processos óticos envolvidos.

Apesar do sistema $Tm:Ho:YLF$ (Figura 3) ser bastante conhecido e utilizado como meio laser, ainda persistem trabalhos de conversão ascendente onde se estudam os mecanismos que envolvem a ação laser do sistema e que afirmam que a emissão verde é o principal mecanismo de perda por up-conversion do meio^[62].

Existem também estudos de ESALR (Excited State Absorption Laser Radiation), a principal perda de população do nível laser superior. Essas perdas podem ser minimizadas variando as concentrações de doador e aceitador de modo a privilegiar um processo de relaxação cruzada que pode ser considerado o processo reverso da conversão ascendente^[63,64].

Os trabalhos referentes a estudos da dinâmica temporal discutem o sistema $Tm:Ho:YLF$ como apresentando uma difusão de energia muito rápida para concentrações maiores que 3 % de Tm, sendo denominado por alguns autores como processo de percolação^[65], fenômeno que aumentaria a eficiência de transferência de energia entre Tm-Ho. A transferência de energia entre os íons de Tm e Ho é ressonante, ocorrendo sem necessidade de assistência de fônons.

Estudos espectroscópicos realizados permitiram a determinação das taxas de transferência de energia utilizando o método de Förster-Dexter^[66] demonstrando que apesar de ser um sistema laser funcional, sintonizável e estabilizado^[67,68], ainda permanecem algumas áreas de estudo abertas^[69,70], especialmente aliando o estudo espectroscópico com análises teóricas e medidas experimentais de ganho do meio

Capítulo 1 – Parte 7 – Sistemas Estudados

laser^[71,72]. No entanto, todos esses estudos são realizados do ponto de vista da luminescência dos doadores, sendo que uma perspectiva original é a descrição do sistema a partir da luminescência dos aceitadores.

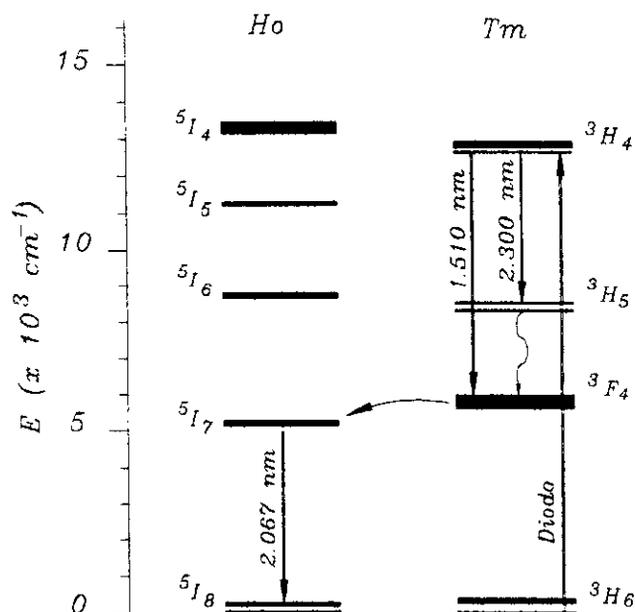


Figura 3 - Sistema Tm:Ho:YLF

O sistema **Yb:Tm** (Figura 4) também apresenta algumas características interessantes para serem investigadas. A transferência de energia entre íons de Yb e Tm é não ressonante e ocorre com assistência dos fônons da rede. Utilizando o método de Förster-Dexter aliado à dinâmica temporal dos níveis envolvidos pudemos avaliar os mecanismo de transferência de energia e principalmente avaliar o comportamento das transferências de energia em função da mudança de matriz hospedeira (YLF e LuLiF). Na literatura^[73,74] são utilizados os métodos de análise da transferência de energia entre cristais de diferente simetria, no entanto não há uma comparação entre as duas matrizes investigadas neste trabalho.

Capítulo 1 – Parte 7 – Sistemas Estudados

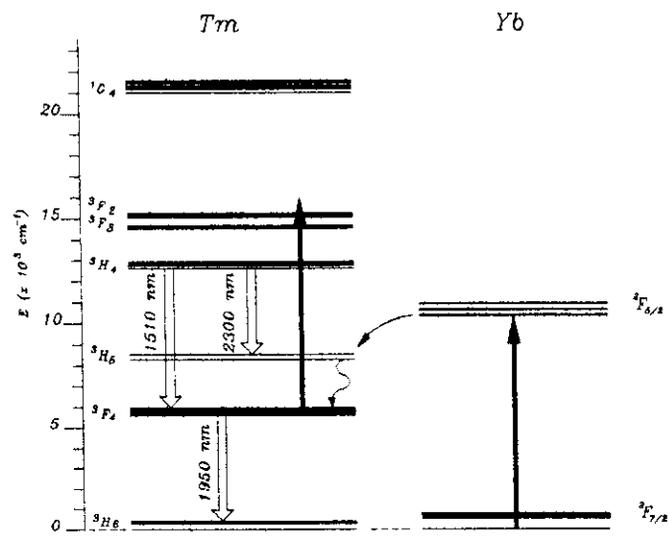


Figura 4 - Sistema Yb:Tm:YLF

Materiais e métodos

HOSPEDEIROS CRISTALINOS

Os cristais de fluoreto de lítio-ítrio ($YLiF_4$) e lantanatos de lítio flúor ($LnLiF_4$) são bons hospedeiros para os íons de terras-raras e são isomórficos aos cristais de estrutura scheelite.

Um íon de terra rara trivalente quando incorporado nestes hospedeiros substitui o íon de Y^{3+} ou lantanídeo de tal maneira que não haja uma compensação de cargas. Além disso uma grande quantidade desses íons pode ser adicionado sem ocorrência de distorções na rede, possibilitando uma variação de concentração de dopagem.

A simetria do sítio substitucional é S_4 sendo algumas vezes aproximada para D_{2d} .

Tabela 3 – Correspondência entre nomes das matrizes utilizadas

Nome Comum	Fórmula	Outras denominações
<u>YLF</u>	$LiYF_4$	YLiF, $YLiF_4$
<u>GLF</u>	$LiGdF_4$	$GdLiF_4$
LuLiF	$LiLuF_4$	<u>LLE</u> , LuLF, $LiLuF$,

As três matrizes cristalinas apresentam a mesma estrutura do tipo “scheelite” pertencendo ao grupo espacial tetragonal C_{4h}^6 , com 2 moléculas por célula primitiva. O íon de terra-rara ocupa substitucionalmente a posição do Ítrio com simetria S_4 (como observado na Figura 5), sendo que os parâmetros de rede variam um pouco para cada matriz . Na tabela 4 observamos os parâmetros de rede obtidos por difração de raios X^[75] e algumas das constantes importantes para a caracterização das redes, como N , a densidade de íons por cm^3 e R_0 distância média entre eles.

Tabela 4 – Constantes relevantes para classificação da matrizes hospedeiras

Rede	Parâmetros de rede			R_0 (Å)
	a (Å)	c (Å)	N (10^{22} cm^{-3})	
YLF	5,155	10,747	1,41	4,14
GLF	5,219	10,97	1,34	4,21
LLF	5,124	10,54	1,45	4,11

Como podemos observar a matriz de LLF apresenta maior compactação do que no YLF e no cristal de GLF os íons estarão mais espaçados.

Na figura 5 podemos observar a célula unitária dos cristais de YLF, e o íon de Y^{3+} pode ser substituído por qualquer elemento lantanídeo.

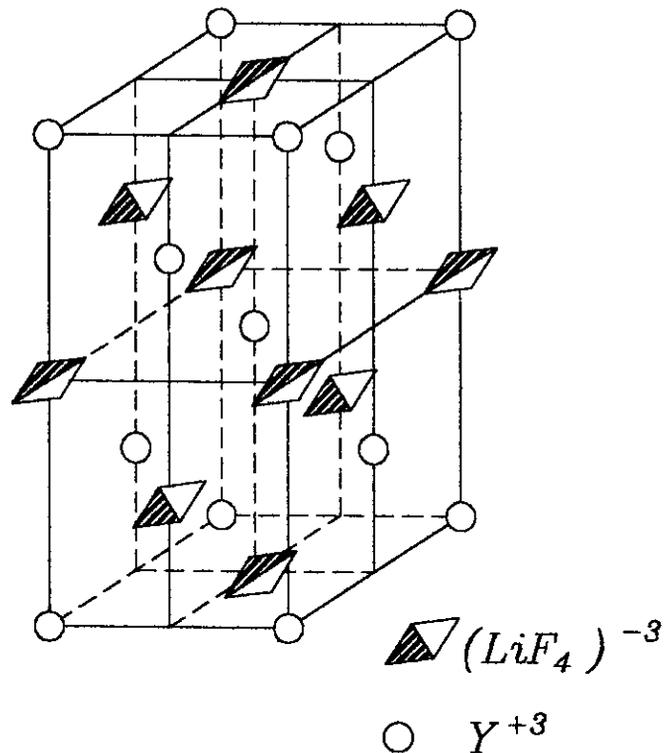


Figura 5 – Diagrama da célula unitária do cristal de YLF

A substituição completa dos íons de Y^{3+} por Gd e Lu dão origem aos cristais de GLF e LLF.

Os íons de terras-raras em cristais de lantanato de lítio flúor acoplam-se com fônons da rede de energia baixa ($\sim 330 \text{ cm}^{-1}$)^[76] propiciando um decaimento por multifônons

Capítulo 2 – Parte 1 - Materiais

menos provável devido à necessidade de maior número de fônons para atingir ressonância com a transição radiativa. No entanto os processos de transferência de energia dependentes da assistência de fônons também apresentarão uma maior dificuldade de ocorrência, permitindo que apenas processos envolvendo poucos fônons sejam prováveis.

LANTANÍDEOS

Para a descrição de um sistema é importante a comparação do íon substitucional da rede hospedeira com o íon que será substituído. Na Tabela 5 podemos comparar os raios iônicos de alguns íons lantanídeos e observar que devido à contração lantanídea o íon de Érbio apresenta raio iônico próximo ao do Ítrio. O íon de Yb^{3+} , por exemplo, apresenta raio maior que o Lu^{3+} e menor do que Y^{3+} e Gd^{3+} .

Os valores de raios iônicos utilizados são referentes a cristais fluoretos em sítios de número de coordenação 8^[77].

Tabela 5 – Raios iônicos de alguns lantanídeos^[77,78]

Número Atômico	Símbolo	Configuração Íon ³⁺	Raio Iônico ³⁺ (Å)
39	Y	[Kr]	1,019
57	La	[Xe] 4f ⁰	1,16
60	Nd	[Xe] 4f ³	1,109
63	Eu	[Xe] 4f ⁶	1,066
64	Gd	[Xe] 4f ⁷	1,053
67	Ho	[Xe] 4f ¹⁰	1,015
68	Er	[Xe] 4f ¹¹	1,004
69	Tm	[Xe] 4f ¹²	0,994
70	Yb	[Xe] 4f ¹³	0,985
71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴	0,977

A MOSTRAS

Os cristais utilizados no trabalho foram crescidas pelo método de Czochralski pela Dra. Izilda Marcia Ranieiri no Laboratório de Crescimento de Cristais do Centro de Lasers e Aplicações. As amostras de Tm:Ho:LiYF₄ tinham concentração de 6 mol % de Tm e 0,5; 1 e 2 mol % de Ho além de uma amostra de Tm:YLF com 5 mol % de Tm para comparação. Além dessas foi crescida uma amostra de YLF co-dopada com 5% de Yb e 1% de Tm e amostras de GLF e LLF dopadas com 1 % de Yb e co-dopadas com 5% Yb e 1 % de Tm. A amostra de GLF não pôde ser utilizada pois apresenta muito espalhamento devido às trincas na superfície.

As amostras foram cortadas com o eixo c vertical e paralelo ao maior lado da face de incidência de luz na amostra, tal que as medidas de absorção ótica não tenham efeito de polarização. O polimento das amostras foi efetuado até que apresentassem boa transparência e pudessem ser utilizadas tanto no espectrofotômetro quanto no sistema de emissão.

A PARATOS EXPERIMENTAIS

Foram utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho técnicas convencionais de espectroscopia de absorção e emissão.

As medidas de absorção foram realizadas à 300 K utilizando-se um espectrofotômetro CARY de duplo feixe automatizado e interfaceado por um microcomputador pela firma OLIS.

As medidas de espectroscopia de emissão foram realizadas utilizando-se uma montagem padrão onde a luminescência é coletada perpendicularmente à direção de excitação.

Foi ainda montado um sistema para caracterização da dinâmica temporal das emissões que permite a medida do tempo de vida luminescente na faixa temporal de 20 ns a 20 ms bem como a medida dos espectros de emissão com discriminação temporal utilizando a técnica de amostragem de sinal numa janela temporal previamente selecionada.

E SPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO

Uma das técnicas mais usadas na caracterização espectroscópica de materiais é a espectroscopia de absorção ótica que permite obter a distribuição espectral das transições radiativas entre níveis de energia de uma determinada amostra, bem como a secção de choque de absorção de cada transição eletrônica envolvida.

O espectrofotômetro de duplo feixe utilizado neste trabalho é da VARIAN modelo CARY 17D automatizado pela firma OLIS. O equipamento opera na região espectral de 200 a 2500 nm (50000 a 4000 cm^{-1}) com resolução máxima de 1,2 Å limitada pelo menor passo do motor que comanda a grade de difração do sistema.

A máxima absorbância (ou densidade ótica) mensurável é 3, ou seja, o menor sinal luminoso transmitido (I) através da amostra que pode ser medido é mil vezes menor que a intensidade incidente na superfície da mesma (I_0).

Na **Figura 6** ilustramos os caminhos percorridos pelos sinais luminosos ^[79](setas cheias) e sinais eletrônicos de controle e aquisição de dados do sistema ^[80](setas pontilhadas). Os sinais do conversor analógico digital (setas duplas) são processados por um microcomputador Pentium 133 MHz Gateway 2000.

Os sinais correspondentes às intensidades incidente e transmitida coletados pelos detectores podem ser processados efetuando-se a razão entre eles (I/I_0), grandeza denominada Transmissão. Podem ainda ser expressos através da Absorbância (ou densidade ótica) após serem processados por um amplificador operacional inversor logarítmico - $\text{Log}(I_0/I)$.

A densidade ótica registrada pelo espectrofômetro deve ser corrigida para expressar a absorbância como logaritmo natural da razão de sinais, ou seja $\text{Ln}(I_0/I)$.

Capítulo 2 – Parte 2 – Métodos Experimentais

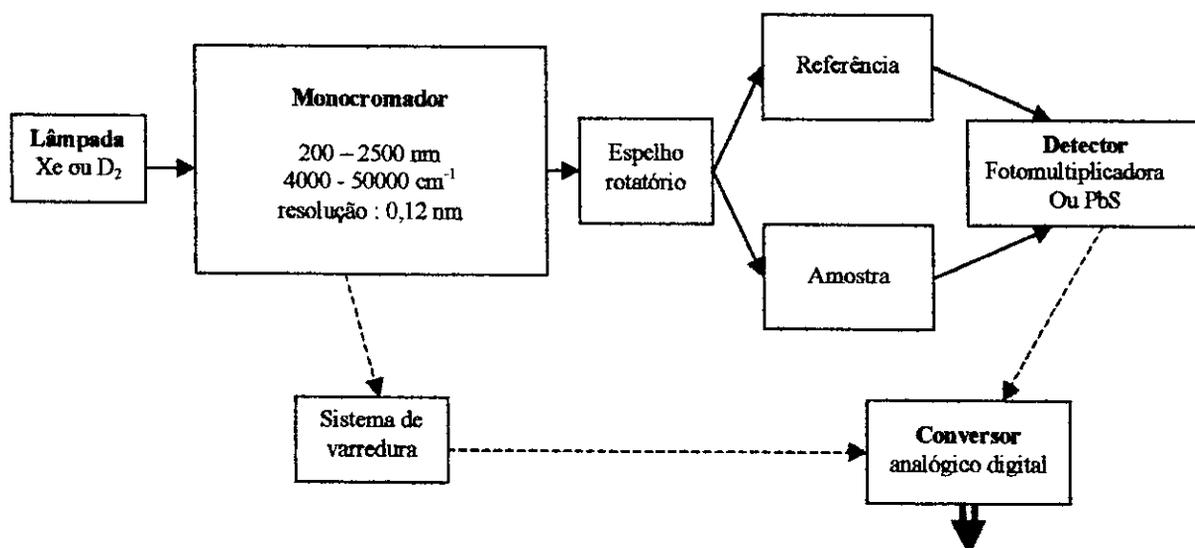


Figura 6 – Diagrama de blocos do sistema óptico e eletrônico do CARY/OLIS 17 D.

E SPECTROSCOPIA DE EMISSÃO

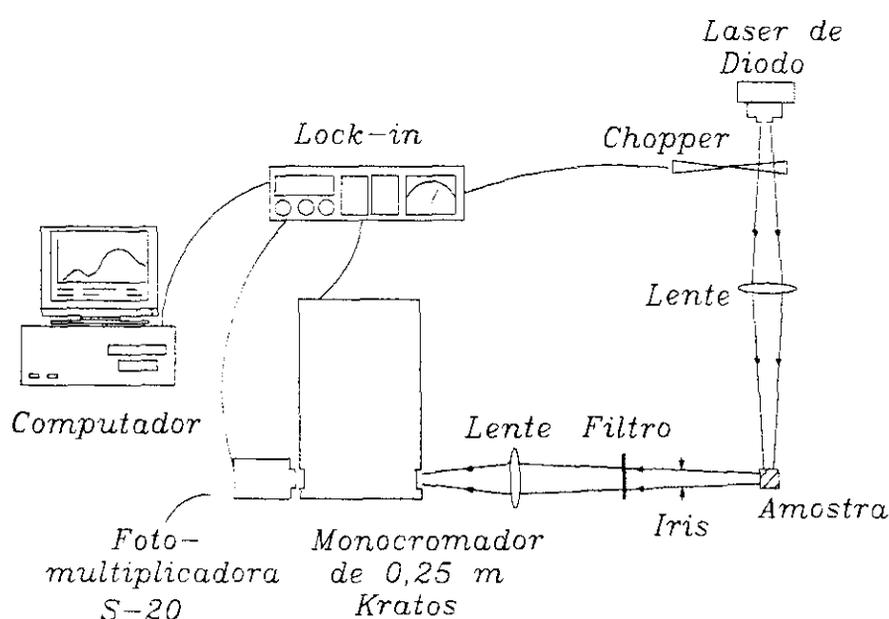


Figura 7 – Diagrama esquemático do sistema de espectroscopia de emissão.

O sistema de espectroscopia de emissão utilizado na caracterização das emissões de conversão ascendente dos cristais de Tm:Ho consiste de um laser de diodo contínuo SDL emitindo na região de 796 nm com potência máxima de 2,5 W usado para excitação de uma amostra cuja emissão é coletada perpendicularmente utilizando-se um conjunto óptico de coleção de luz e um monocromador KRATOS de 0,25 m e uma fotomultiplicadora EMI S-1. O sinal eletrônico é amplificado por um lock-in da Stanford com sinal de referência produzido por um chopper.

O registro e armazenamento dos sinais é feito pelo interfaceamento do lock-in com um microcomputador PC386.

DINÂMICA TEMPORAL

A caracterização temporal dos níveis eletrônicos de um material é uma das técnicas mais importantes para a determinação da dinâmica de interação entre os vários níveis eletrônicos de impurezas opticamente ativas dos cristais lasers.

O sistema de espectroscopia de emissão acoplado a um sistema de excitação laser pulsado permite obter a descrição temporal da população dos diversos níveis excitados do sistema devido à discriminação espectral associada à discriminação temporal das luminescências envolvidas..

O sistema de excitação utilizado é composto por um oscilador paramétrico ótico (OPO) da OPOTEK^[81] composto por dois cristais de BBO* (beta borato de alumínio) dispostos numa cavidade em anel que permite uma sintonia da emissão para uma componente do sistema sinal(signal) de 680 a 1000 nm e na região de 1150 a 2250 nm para a componente inativa (idler). Na operação com a componente de sinal(signal) a máxima energia disponível é 100 mJ enquanto na operação inativa(idler) é 10 mJ. O OPO é bombeado por um sistema gerador de segundo harmônico da QUANTEL^[82] composto por um cristal de KDP que gera uma emissão laser em 532 nm com energia máxima de 400 mJ que por sua vez é bombeado por um laser de Nd:YAG chaveado ativamente que emite em 1064 nm dispondo de pulsos com largura temporal de 4 ns e energias máximas da ordem de 850 mJ operando a 10 Hz.

O sistema de discriminação espectral é composto por um monocromador de 0,25 m KRATOS com varredura automática, possuindo dois conjuntos de grades de difração para operação em 240 e 1000 nm, acoplado a um detector de luz que pode ser uma fotomultiplicadora EMI S-1 ou S-20 para medidas entre 300-1100 nm (S-1) ou 180-800

Capítulo 2 – Parte 2 – Métodos Experimentais

nm (S-20), ou um detector semiconductor Judson de InSb que pode ser utilizado na região do infravermelho médio de 1000-5000 nm.

Os sinais de intensidade luminosa dos detectores são monitorados por um osciloscópio digital Tektronix de 100 MSamples/s ou pelo integrador BoxCar que permite tanto obtenção das curvas de decaimento luminescente quanto amostragens com janela temporal fixa.

Na Figura 8 as setas cheias simbolizam os sinais luminosos enquanto as setas pontilhadas são os sinais eletrônicos de controle e aquisição de dados. As setas duplas representam o fluxo de dados para um microcomputador

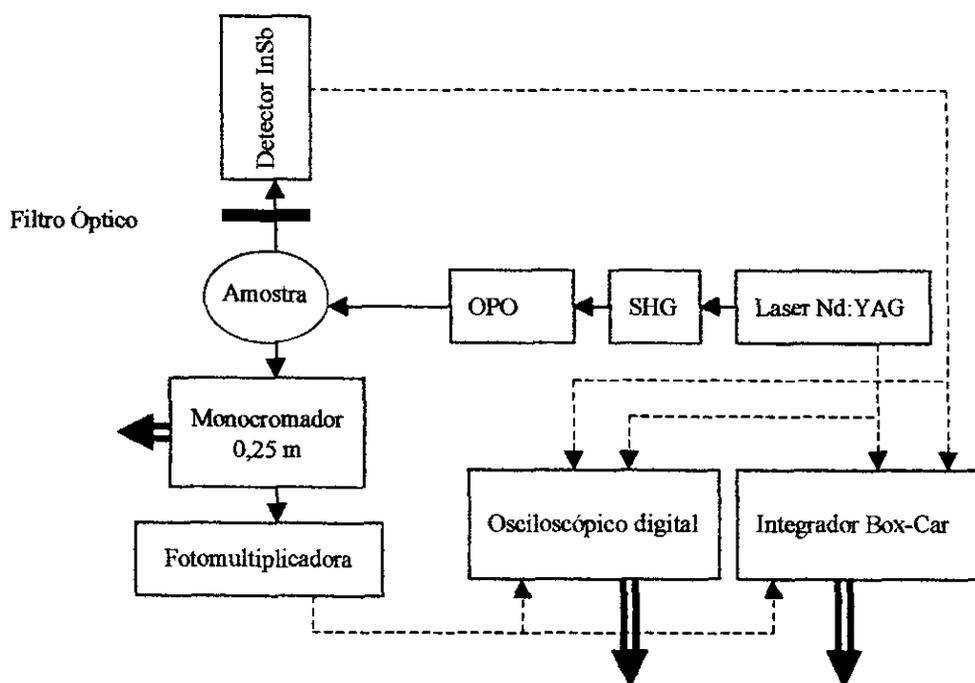


Figura 8 – Diagrama esquemático do sistema de investigação de dinâmica temporal.

Resultados e Discussões

I

NTRODUÇÃO

Os resultados apresentados neste capítulo seguem a seguinte ordem lógica: primeiro são caracterizadas as matrizes e posteriormente os dopantes que compõem os sistemas e as interações entre eles.

Para caracterizar as matrizes de YLF, GLF e LuLiF, essas amostras foram dopadas com íons de Yb^{3+} para que este funcionasse como sonda do acoplamento vibrônico^[83,84,85]. Esses resultados permitem diferenciar as matrizes quanto ao acoplamento elétron-fônon pois apresentam um espectro de absorção e emissão simples sem ramificação de luminescência.

Nas seções seguintes são apresentados os resultados da caracterização espectroscópica e da dinâmica temporal dos processos de transferência de energia dos íons de Túlio para os íons de Hólmio nos cristais de LiYF_4 e dos íons de Itérbio para os íons de Túlio nos cristais de LiYF_4 e LiLuF_4 .

C OMPARAÇÃO ENTRE AS MATRIZES CRISTALINAS

O íon de Yb^{3+} foi utilizado como sonda espectroscópica do acoplamento vibrônico ou elétron-fônon nas várias matrizes cristalinas estudadas, pois esse íon apresenta um maior acoplamento com a rede hospedeira^[83,84] tornando possível observar a banda vibrônica anti-Stokes pela espectroscopia de absorção.

O íon de Itérbio possui banda de absorção na região espectral de 900 a 1000 nm que corresponde à região de emissão dos lasers de semicondutor InGaAs facilitando bastante sua excitação óptica

Para a caracterização das propriedades vibrônicas do íon de Yb^{3+} é necessário conhecer as posições dos níveis eletrônicos dos estados fundamental e excitado nos cristais de YLF, GLF e LLF. Da literatura⁷⁸ podemos determinar a energia de cada subnível Stark do estado fundamental do Itérbio ($^2\text{F}_{7/2}$). Esses níveis estão posicionados em 0, 216, 371 e 479 cm^{-1} para o estado fundamental e 10288, 10409 e 10547 cm^{-1} para o estado excitado ($^2\text{F}_{5/2}$) num cristal de YLF. A posição de energia dos subníveis do estado fundamental e excitado do Yb^{3+} no YLF é apresentada no diagrama da **Figura 9**. Para os outros dois cristais essa posições são próximas mas não tabuladas.

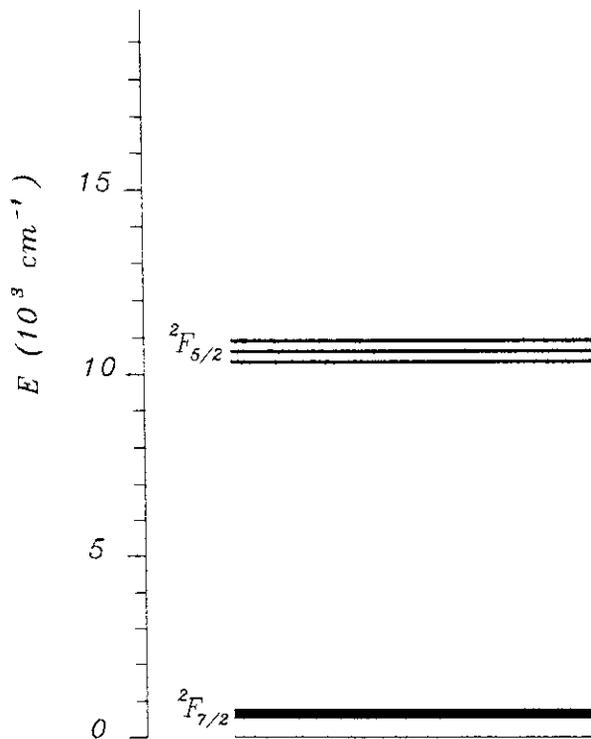


Figura 9 – Diagrama de níveis de energia do Itérbio no YLF.

Esses subníveis produzem teoricamente doze transições puramente eletrônicas (linhas de fônons zero) cujas posições são indicadas como retas verticais na **Figura 10**. O espectro de absorção medido para o Yb:YLF permite identificar algumas das linhas de fônons zero como indicado na **Figura 10**.

A secção de choque de absorção apresentada é obtida das medidas de absorção ótica descrita no capítulo 2.

Pode-se observar que o espectro é formado por bandas nas posições das linhas de fônons zero alargadas e uma banda vibrônica deslocada para o lado de maior energia em relação às transições fundamentais devido ao acoplamento da transição eletrônica com a rede hospedeira (acoplamento com um fônons da rede).

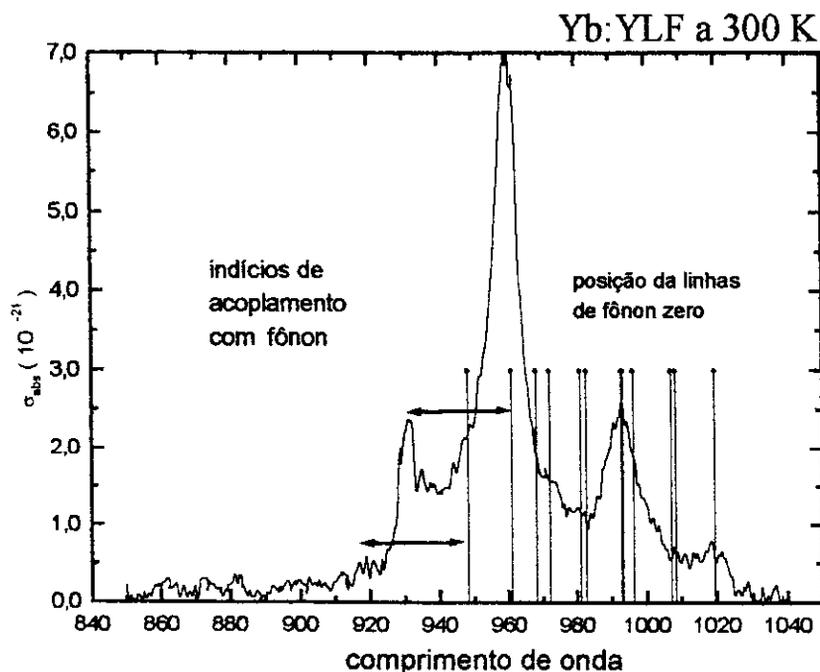


Figura 10 – Espectro de absorção do íon de Itérbio no YLF a 300 K e as respectivas posições das linhas devido às transições puramente eletrônicas.

O espectro de emissão experimental do Yb:YLF também apresenta estrutura composta por linhas de fônons zero, como indicado na **Figura 11**. O espectro experimental foi obtido a partir da técnica de espectroscopia resolvida no tempo com uma janela de integração de 1 ms.

Devido à composição populacional, o espectro de emissão ressalta as transições provenientes dos subníveis Stark do estado excitado, não observados na absorção cuja estrutura espectral é compatível com a população térmica do estado fundamental. Por isso as emissões de menor energia são favorecidas em relação às de menor comprimento de onda.

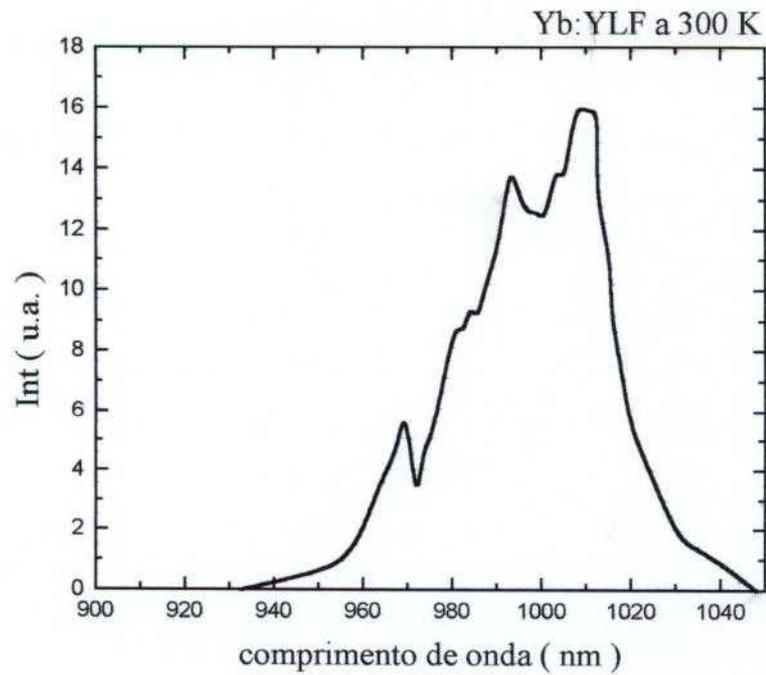


Figura 11 - Espectro experimental de emissão do Itérbio a 300 K

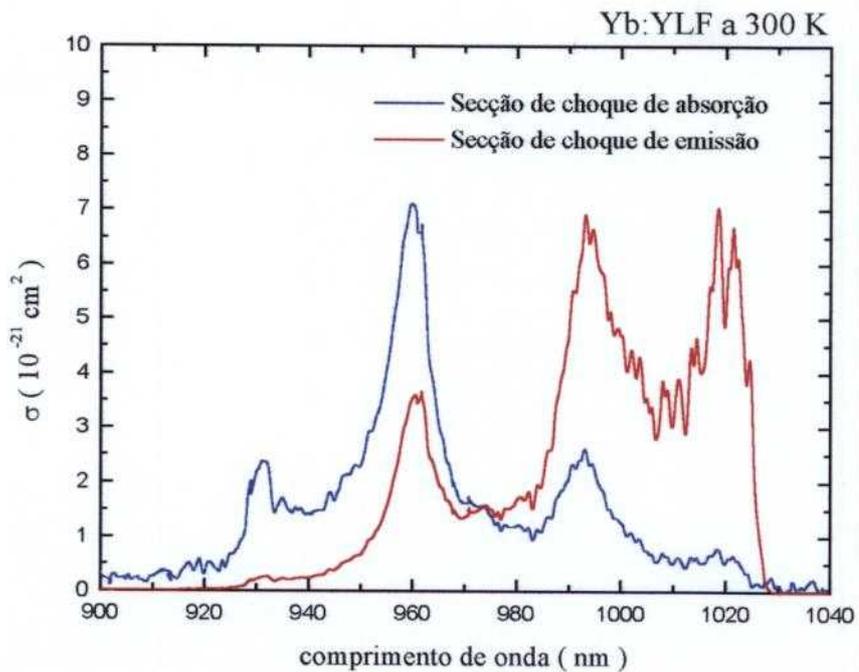


Figura 12 – Espectros de absorção e emissão do Itérbio a 300 K.

Capítulo 3 – Parte 1 – Comparação entre as matrizes cristalinas

Na **Figura 12** observamos o espectro de emissão obtido pelo método de McCumber a partir do espectro de absorção da **Figura 10**.

As medidas espectroscópicas de absorção ótica foram efetuadas em duas temperaturas 300 e 10 K, para comparação das secções de choque.

Na **Figura 13** é apresentado o espectro de absorção do Yb^{3+} a 11 K onde podemos observar que este é coincidente com algumas linhas de fônons zero numa precisão dentro 0,5 a 1,5 nm. À 11 K pode-se observar a banda vibrônica com maior estrutura. Verifica-se que ela apresenta uma estrutura que indica o acoplamento com fônons de várias energias. Apesar da composição espectral a 11 K apresentar uma estrutura que permite a identificação da energia de cada fônons interagente, iremos descrever essa interação por um fônons local com energia média que melhor represente o acoplamento vibrônico.

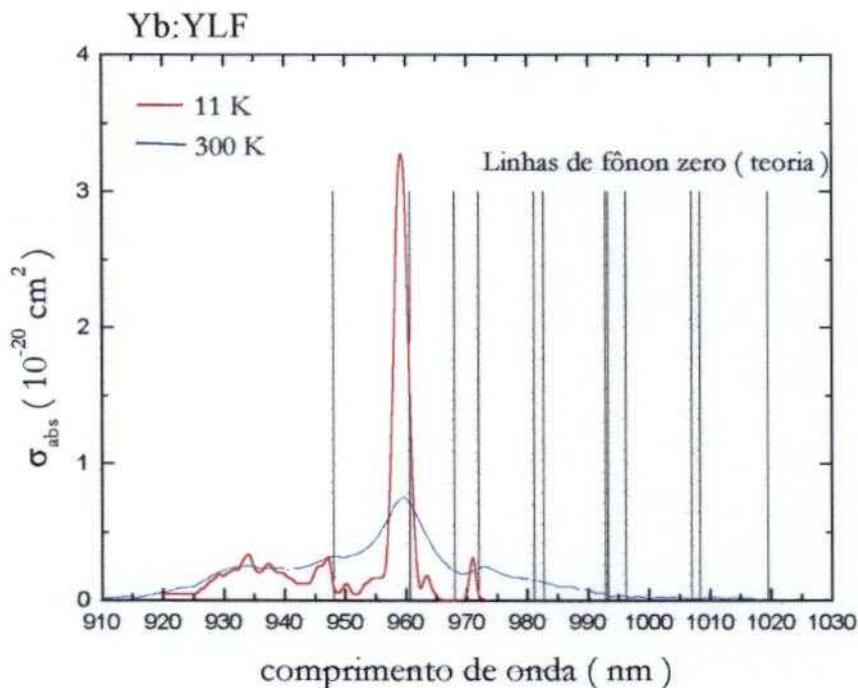


Figura 13 – Comparação entre espectros de Yb:YLF a 300 e 11K.

É interessante ressaltar que o decaimento não radiativo é evidenciado pelo acoplamento com o fônons médio local que não é responsável pelo alargamento da linha de fônons zero, efeito causado devido ao acoplamento com os fônons de baixa energia da rede

Capítulo 3 – Parte 1 – Comparação entre as matrizes cristalinas

Por sua vez os processos de transferência de energia assistida por fônons envolvendo o íon de Yb^{3+} são regidos pelo comportamento dessa banda lateral (sideband).

Utilizando o mesmo método de medidas de absorvância do Yb^{3+} nas amostras de YLF, GLF e LLF cujas concentrações e espessuras são descritas na *Tabela 6* pode-se caracterizar a banda vibrônica e obter a energia média do fônion local que acopla com a transição eletrônica em função da matriz hospedeira. Para tanto precisamos conhecer as grandezas necessárias para a determinação da secção de choque a partir da medida experimental de absorção ótica.

Na *Tabela 6* são apresentadas a concentração e a espessura das três amostras utilizadas.

Tabela 6 – Concentrações e espessuras das amostras utilizadas

Matriz	Concentração Yb (mol %)	Espessura (mm)
YLF	1,0	1,95
GLF	1,0	3,30
LLF	1,0	2,10

De posse dos espectros de absorvância e das grandezas descritas na *Tabela 6* é possível determinar os espectros de secção de choque de absorção como descrito anteriormente na secção 2.

Pode-se determinar os valores dos fônons médios locais das redes utilizando-se a diferença de energia entre o máximo da linha de fônion zero da transição radiativa e o máximo da banda vibrônica, como demonstrado na **Figura 10**.

Inserido na **Figura 14** pode-se observar a deconvolução obtida a partir das duas bandas. Essa deconvolução foi feita separando o espectro da transição eletrônica e o espectro da vibrônica calculado a partir do método de translação do espectro eletrônico pela absorção de um fônion local.

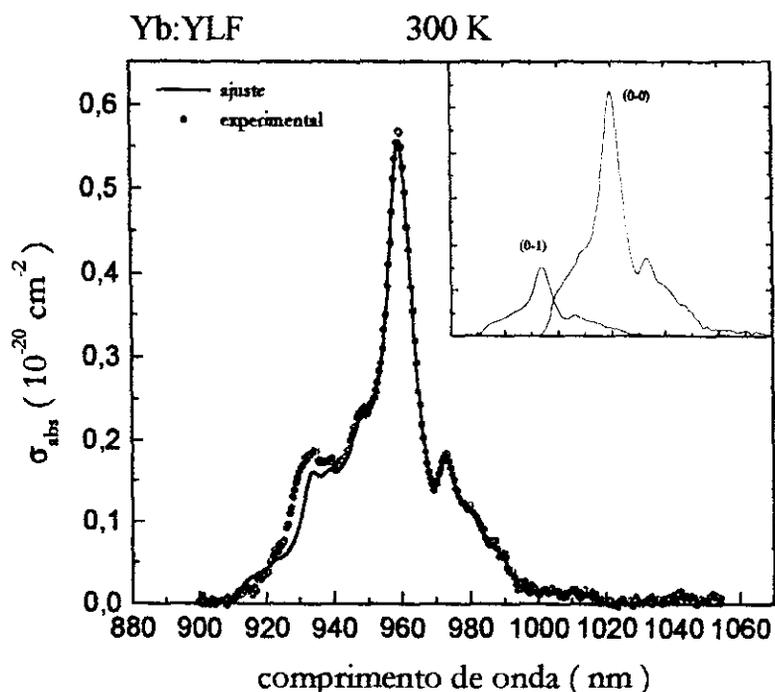


Figura 14 – Espectro de absorção do Yb:YLF a 300 K com deconvolução.

Uma parte importante do método de Förster Dexter modificado que descreve o processo de transferência de energia é a translação do espectro do doador para determinar a integral de sobreposição do espectro de absorção do aceitador e o espectro vibrônico de emissão do doador.

A expressão 24 determina a translação da banda eletrônica pelo valor do fônon médio modulada pelo valor da probabilidade de criação de um fônon.

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda') P_1^- \quad 24$$

$$\lambda' = \frac{1}{\frac{\hbar c}{\lambda} + \hbar \omega}$$

onde $\hbar \omega$ é a energia média do fônon local.

Na **Figura 14** podemos observar que o método utilizado gera o espectro vibrônico esperado a partir do espectro da transição puramente eletrônica, em boa concordância com o espectro experimental apresentado em linha cheia.

Os espectros de absorção ótica apresentados nas **Figuras 15 a 17** permitem a observação das linhas de transição radiativa puramente eletromagnéticas do Yb^{3+} pela

Capítulo 3 – Parte 1 – Comparação entre as matrizes cristalinas

absorção (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$) de um fóton ressonante com a diferença de energia entre os níveis Stark envolvidos, sendo que a banda vibrônica posiciona-se à esquerda do pico máximo do espectro, na região de energias mais altas, correspondendo à absorção de um fônon local da rede.

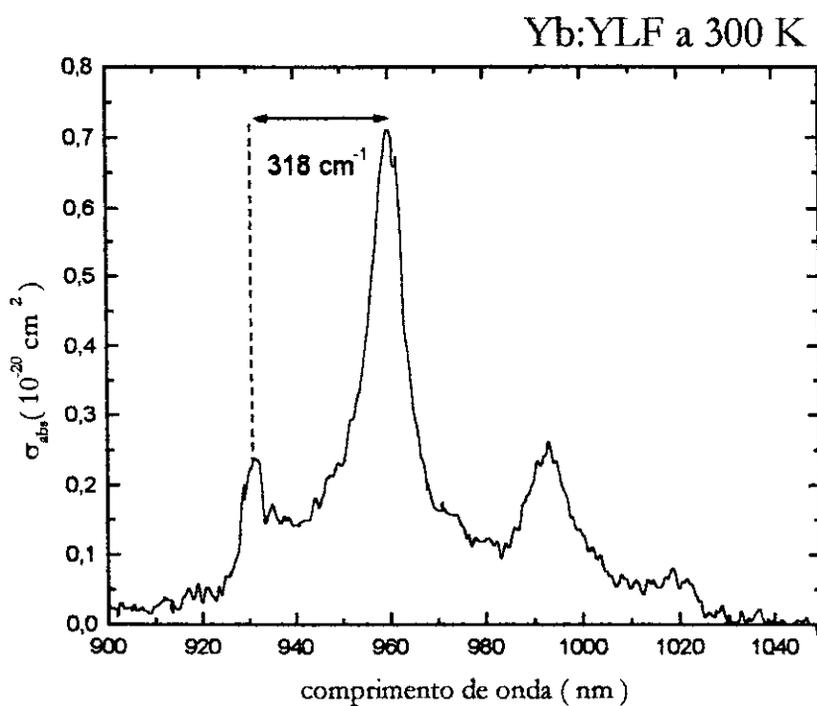


Figura 15 – Espectro de Seção de choque de absorção para o Yb:YLF.

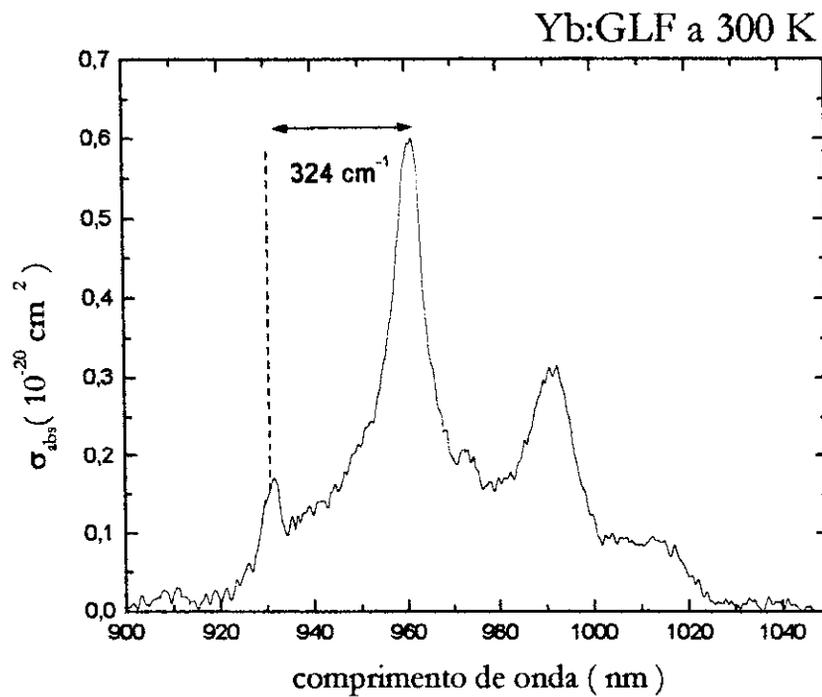


Figura 16 –Secção de choque de absorção para o Yb:GLF

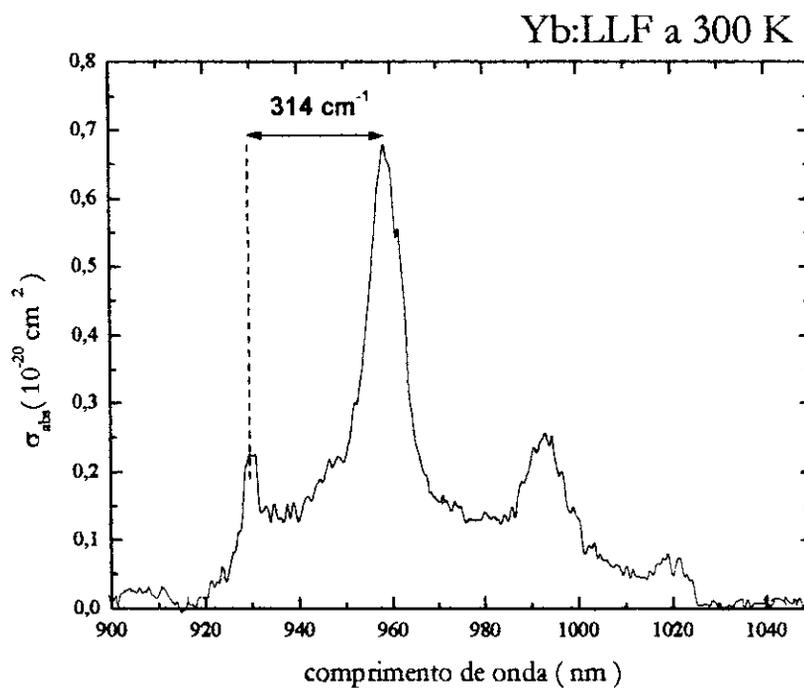


Figura 17 –Secção de choque de absorção para o Yb:LLF.

Capítulo 3 – Parte 1 – Comparação entre as matrizes cristalinas

A energia dos fônons foi determinada pela diferença de energia entre os picos de transição eletrônica e transição vibrônica. Os valores de energia média de fônons locais são apresentados na *Tabela 7*.

Os espectros de absorção foram deconvoluídos, separando a banda vibrônica da banda eletrônica pura, permitindo a obtenção das áreas integradas de cada uma delas. A *Tabela 7* mostra os valores obtidos para a razão P^* entre as áreas das bandas vibrônica e eletrônica.

Tabela 7 – Grandezas de comparação dos espectros

Rede	Razão P^* (Vib/Elet)	Energia (cm^{-1}) – (fônnon local)
YLF	0,132	318
GLF	0,104	324
LLF	0,118	314

Uma outra maneira importante de comparar as matrizes é medir e comparar as alterações produzidas no tempo característico do decaimento luminescente do íon de Itérbio nas diversas redes estudadas.

Nas medidas de tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ foi efetuada uma excitação óptica em 1064 nm não ressonante com a absorção principal utilizando o laser de Nd:YAG com energia de pulso de ~400 mJ com 4 ns, forçando-se uma absorção vibrônica do íon do Yb^{3+} no comprimento de onda de 1064 nm.

Nas **Figuras 18 a 20** são apresentadas a evolução temporal dos sinais luminescentes da emissão do estado excitado $^2F_{5/2}$ do íon de Yb nas matrizes de YLF, GLF e LLF, respectivamente, medidos a 300K .

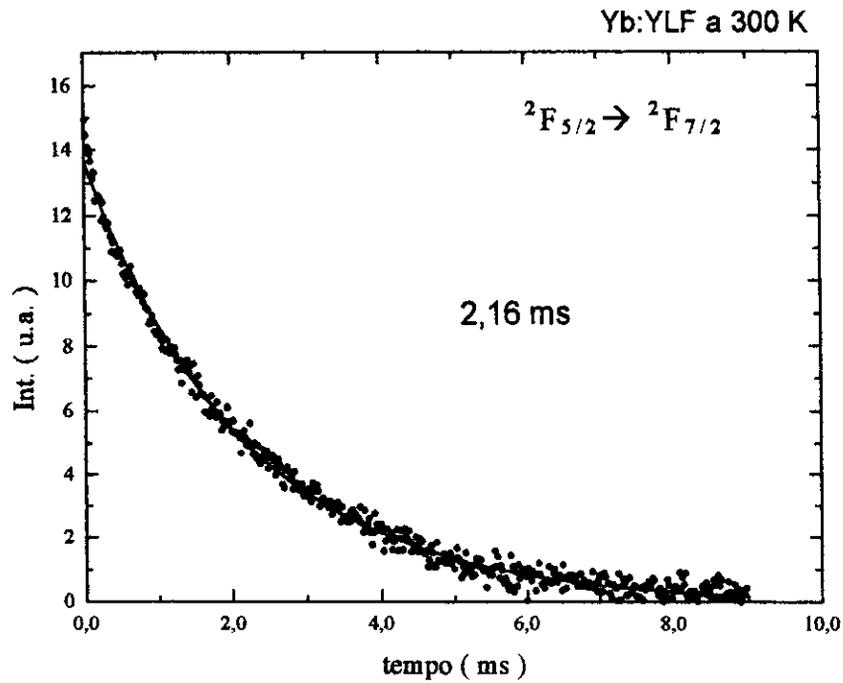


Figura 18 – Decaimento luminescente da amostra Yb:YLF.

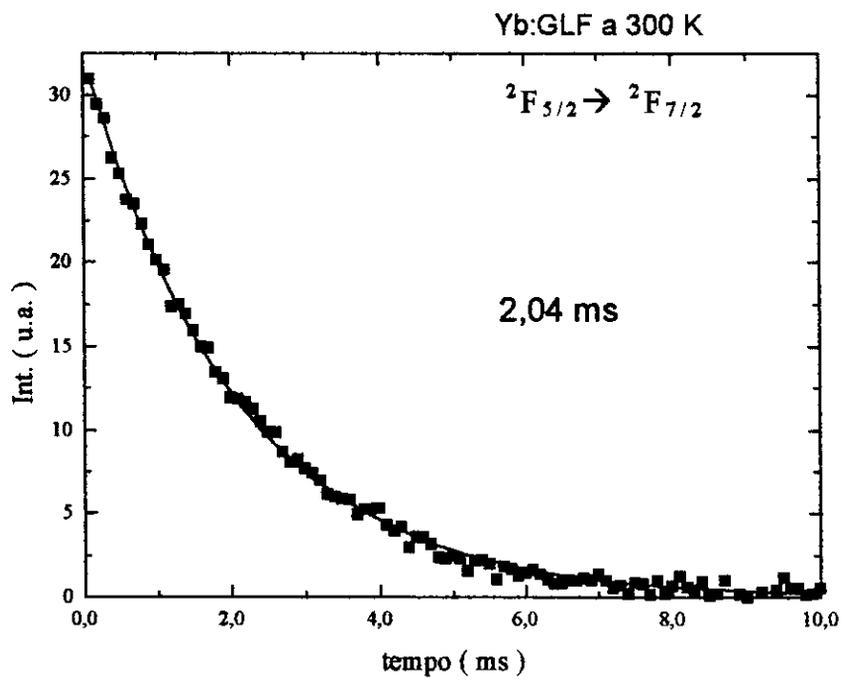


Figura 19 – Decaimento luminescente da amostra Yb:GLF.

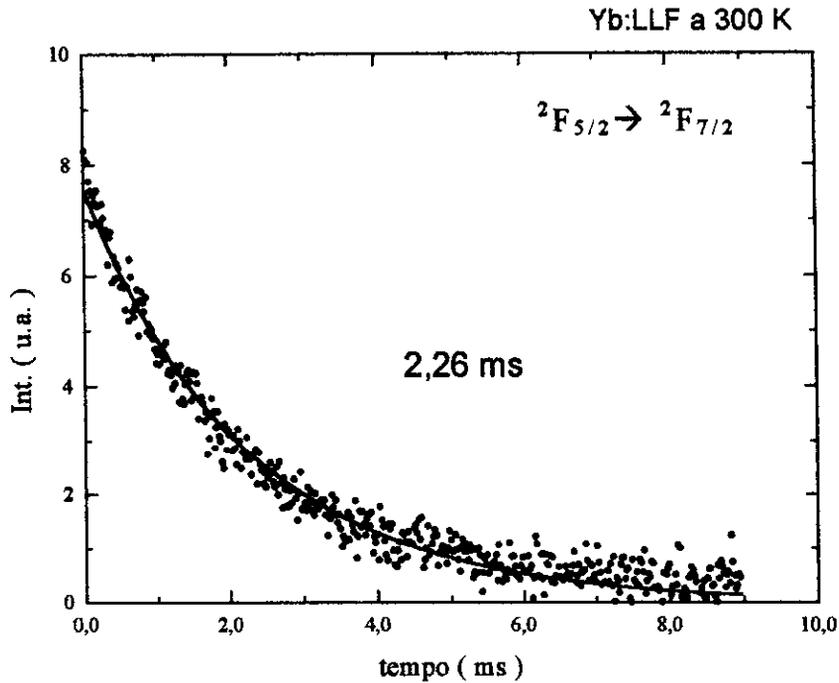


Figura 20 – Decaimento luminescente da amostra Yb:LLF.

Apesar dessa técnica de bombeamento não ressonante não ser muito adequada para amostras muito pequenas que conseguem dissipar o calor produzido e trincam, esta foi a melhor configuração para observar o espectro de luminescência do Yb^{3+} nesses cristais, para garantir que não haja sobreposição entre o bombeamento e a emissão. Utilizando uma excitação ressonante em 920 nm (ressonante com a banda vibrônica Anti-Stokes observável na **Figura 10**) e monitorando a emissão em 980 nm, medimos o tempo de vida referente ao íon de Yb^{3+} na matriz de YLF. O tempo característico medido apresentou o mesmo valor que o obtido pelo bombeamento não ressonante. De posse do tempo de vida luminescente, que é igual ao tempo de vida radiativo do Yb, calculou-se a probabilidade eletrônica A_{ij} em (s^{-1}) mostrado na *Tabela 8*.

De posse dos valores de energia dos fônons locais da *Tabela 7*, pode-se calcular o valor da constante de acoplamento Huang-Rhys utilizando-se a equação transcendental 25 da probabilidade de aniquilação de um fônon de energia $\hbar\omega$.

$$P^- = \bar{n} S_0 e^{-2\bar{n}S_0} \quad 25$$

$$\bar{n} = \frac{1}{\frac{\hbar\omega}{e^{kT}} - 1}$$

onde \bar{n} é o fator de população distribuição de Fermi-Dirac e S_0 é a constante de acoplamento elétron-fônon ou constante de Huang-Rhys. A energia do fônon é dada por $\hbar\omega$ e a energia térmica é kT . A solução dessa equação é denominada de função logaritmo produto.

O valor da razão P^- apresentada na *Tabela 7* é igual à probabilidade de absorção de um fônon local e podemos determinar o fator de Huang-Rhys S_0 de maneira bem simples.

De posse do valor de tempo de vida luminescente, podemos inferir a probabilidade de transição vibrônica apresentada na *Tabela 8*, a partir da razão entre áreas dos espectros vibrônico e eletrônico apresentada na *Tabela 7*, ou seja $P^- = \frac{A_{vib}}{A_{el}}$.

Tabela 8 – Valores de probabilidades de transição para ion de Yb

Rede	τ (ms)	A_{rad} (s^{-1})	A_{vib} (s^{-1})	$\hbar\omega$ (cm^{-1})	R (Å)	S_0
YLF	2,16	463	60,2	318	1,019	0,38
GLF	2,04	490	51	324	1,053	0,33
LLF	2,26	443	52,3	314	0,977	0,34

A dependência da probabilidade eletrônica com a distância de interação com a vizinhança é apresentada na **Figura 21** onde foi utilizado o raio iônico do íon substitucional para simular o distanciamento. Esse mesmo raio iônico é utilizado na **Figura 22** para simular a mudança de volume da posição substitucional na rede dos cristais em estudo.

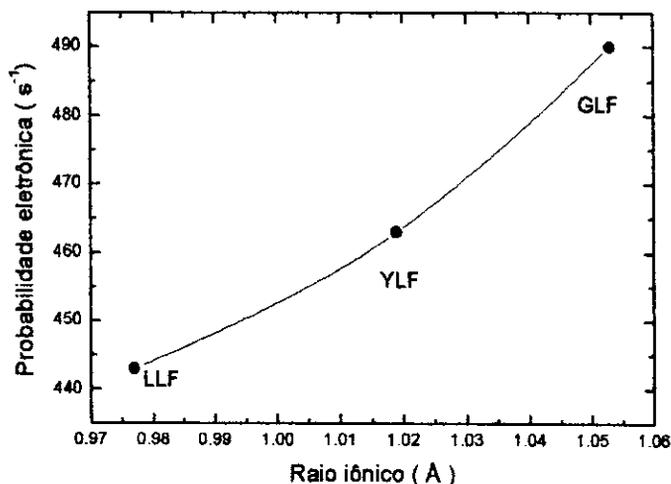


Figura 21 - Probabilidades de transição eletrônica observadas em função do raio iônico dos íons substituídos na rede pelo Yb^{3+} .

Na **Figura 21** pode-se observar que a probabilidade de transição eletrônica A_{ij} do íon de Yb^{3+} sofre um decréscimo na rede do LLF e um acréscimo na rede do GLF com relação à probabilidade na rede do YLF

Os resultados indicam que outros fenômenos atuam na probabilidade de transição eletrônica do Yb^{3+} nesses cristais. No caso do LLF acredita-se que a compactação da rede (raio do íon de Yb^{3+} é maior que o raio do Lu^{3+}) conduz a um fenômeno de repulsão entre as funções de onda do íon Yb^{3+} e seus vizinhos componentes da rede. Esse fenômeno seria próximo ao efeito de correlação de exclusão descrito no Capítulo I . No caso do GLF ocorreria um efeito de correlação de atração devido à diferença de tamanho entre os dois íons. O raio do Gd^{3+} é maior que o raio do Yb^{3+} e quando o íon de Yb é incorporado à rede de GLF produzindo uma distorção local da rede ao redor do Yb para adequar-se à substituição, produz uma distorção localizada na rede. Essa distorção pode causar um efeito de diminuição da simetria local com aumento do campo localizado em torno do íon de Yb^{3+} propiciando portanto uma maior mistura entre as funções de onda de paridades opostas que descrevem a transição eletrônica .

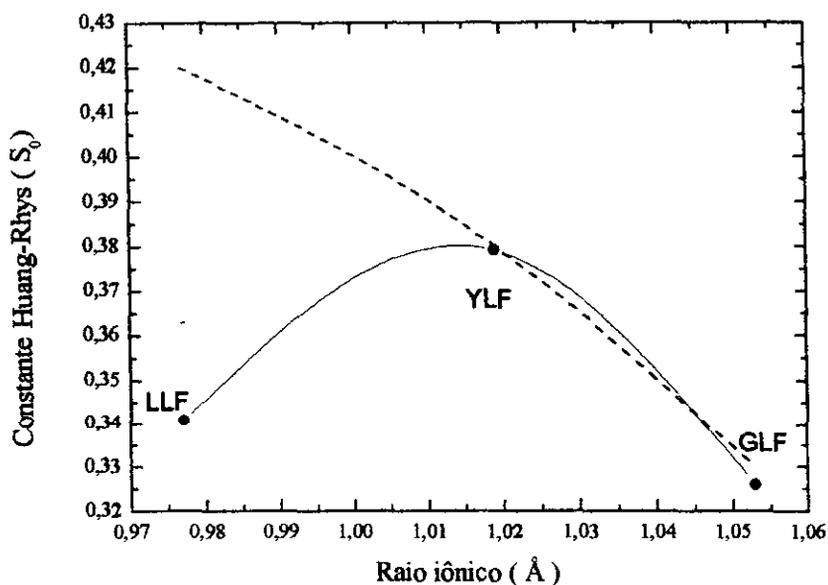


Figura 22 - Constante de acoplamento Huang-Rhys do íon de Yb para as redes YLF, GLF e LLF em função do raio iônico dos íons substituídos.

Na **Figura 22** observa-se que o acoplamento elétron-fônon é menor no GLF aumentando para o YLF. Esse efeito está de acordo com o esperado indicado pela curva tracejada na qual o acoplamento é proporcional às razões entre os raios. A diminuição da constante de acoplamento de Huang Rhys para o LLF não era esperada pois o espaço substitucional nessa matriz é muito menor do que no YLF e o íon de Yb^{3+} deveria acoplar mais fortemente com a vizinhança. No entanto observa-se um decréscimo de S_0 e isso pode ser um indício de que pode estar ocorrendo um efeito de correlação de repulsão como discutido anteriormente, entre os estados mais externos do Yb^{3+} com a vizinhança local, diminuindo o acoplamento esperado.

Na literatura tem sido discutido o papel do acoplamento vibrônico entre redes e os íons de terras-raras(3+) e o Yb é o que apresenta maior acoplamento entre os terras-raras. Na **Figura 23** podemos observar (e inferir) o comportamento do acoplamento vibrônico entre Yb^{3+} e a rede de YLF dentro da série lantanídea, resultado de dois efeitos que ocorrem no processo de acoplamento elétron-fônon. Os efeitos são apresentados na **Figura 24**.

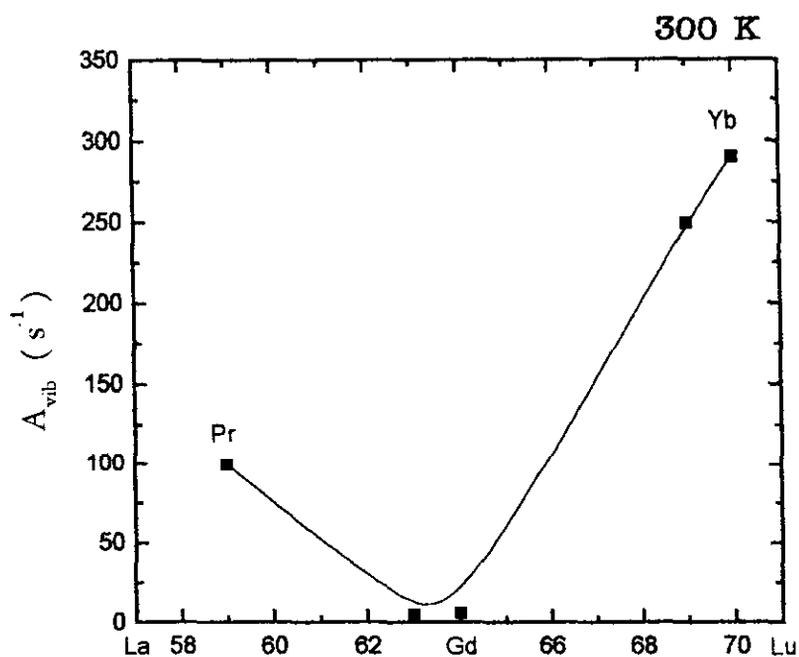


Figura 23 – Comportamento da probabilidade de transição vibrônica para série lantanídea.

A queda no início da série para elementos mais leves deve-se ao fator de contração do raio iônico ao longo da série, enquanto a subida para elementos mais pesados deve-se à limitação da blindagem da camada interna ser efetuada por uma camada externa de oito elétrons e a partir do Gd, temos mais elétrons na camada interna que não são blindados efetivamente

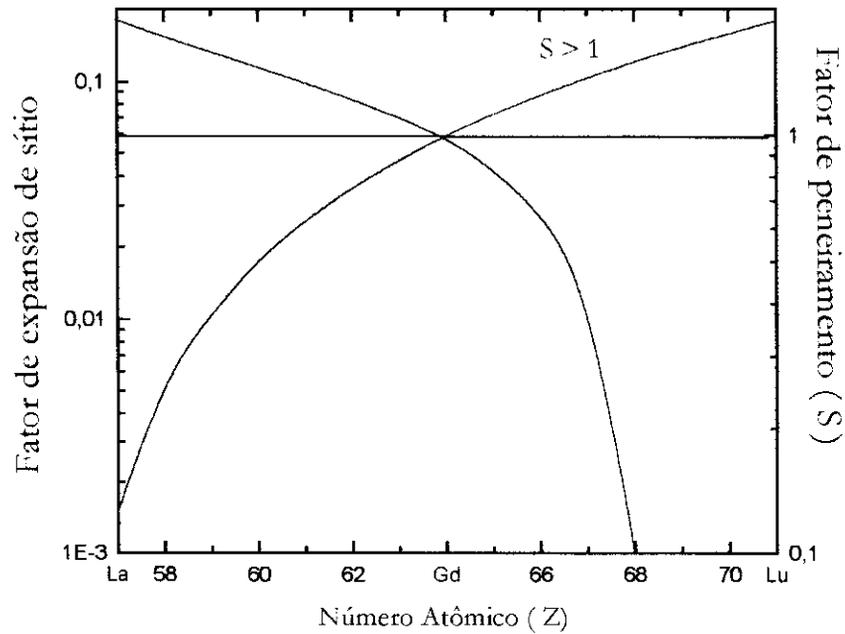


Figura 24 – Dois efeitos responsáveis pelo comportamento da probabilidade de transição vibrônica.

Para a variação de rede YLF, GLF e LLF, houve uma pequena variação da energia de fônon médio, apesar de seguir o comportamento de R_0 , tal variação não indica um comportamento determinado. Pode-se afirmar que as energias permanecem próximas, sendo bastante semelhantes.

Analisando os dados da *Tabela 8*, podemos compreender o comportamento da probabilidade de transição vibrônica do Yb com a variação de rede cristalina. A probabilidade de transição é maior para as redes de YLF e LLF e menor para o GLF. Se observarmos novamente a razão entre os raios dos íons envolvidos, podemos dizer que as duas probabilidades de transição eletrônica do YLF e LLF são praticamente iguais, enquanto do GLF é bem maior.

As três matrizes cristalinas apresentam a mesma estrutura do tipo “scheelite” pertencendo ao grupo espacial tetragonal C_{4h}^6 , com 2 moléculas por célula primitiva. O íon de terra-rara ocupa substitucionalmente a posição do Ítrio com simetria S_4 , sendo que os parâmetros de rede variam um pouco para cada matriz. Na *Tabela 6* observamos os parâmetros de rede obtidos por difração de raios X e algumas das constantes importantes

Capítulo 3 – Parte 1 – Comparação entre as matrizes cristalinas

para a caracterização das redes, como N , a densidade de íons por cm^3 e R_0 distância média entre íons. Outros valores interessantes para análise são os raios iônicos dos íons pertencentes à rede e os íons dopantes.

Observando os resultados obtidos na *Tabela 5* vemos que a ordem de raios mínimos da rede ($R_{LLF} < R_{YLF} < R_{GLF}$) é mantida para a energia de fônon média ($\hbar\omega_{LLF} < \hbar\omega_{YLF} < \hbar\omega_{GLF}$), ou seja, essa energia relacionada com movimentos do Li na rede aumenta diretamente proporcional ao aumento de liberdade na rede. No entanto a probabilidade de transição vibrônica segue uma ordem ($A_{vib}^{GLF} < A_{vib}^{LLF} < A_{vib}^{YLF}$) que não é facilmente explicada.

O Yb demonstrou ser uma boa ponta de prova (probe) para determinarmos mudanças de acoplamento elétron-fônon. Apesar da pequena força de acoplamento, o íon de Yb tem um dos acoplamentos mais fortes, tanto que foi possível caracterizar as bandas laterais vibrônicas a partir da absorção do íon nas matrizes.

O comportamento da energia média do fônon seguiu o aumento esperado em função dos parâmetros de rede. No entanto a probabilidade de transição vibrônica sofreu uma diminuição no GLF que talvez esteja associada à grande diferença de tamanho entre íon dopante (Yb) e substitucional (Gd).

SISTEMA TM:HO:YLF

O sistema Tm:Ho foi investigado para determinação das melhores condições para operação sob bombeamento com lâmpada flash ou semicondutor contínuo.

A principal diferença que ocorre quando comparamos os dois tipos de bombeamento é a facilidade de ocorrência de conversão ascendente nos casos de bombeamento por diodo semicondutor devido à densidade de potência estar mais concentrada do que no caso de uma lâmpada.

Descrição do sistema Tm:Ho:YLF sob bombeamento com lâmpada

O bombeamento do sistema Tm:Ho:YLF é praticamente todo absorvido pelo íon de Tm presente no material, devido à diferença de concentrações entre os íons de Tm e Ho, sendo que o íon de Ho absorve muito pouco da emissão da lâmpada, devido à necessidade de manter a concentração de Hólmio baixa para facilitar a inversão de população do Ho.

Podemos estimar a absorção da potência da lâmpada pelo íon de Tm avaliando os espectros de emissão da lâmpada e absorção do íon na região de interesse. Utilizando a absorção do íon de Tm podemos determinar a fração da potência da lâmpada absorvida pelo íon utilizando o seguinte método - a partir do espectro de emissão da lâmpada (**Figura 25**), podemos determinar um valor proporcional ao número de fótons emitidos pela mesma dividindo a intensidade de emissão pela energia associada a cada comprimento de onda, obtendo a **Figura 26**.

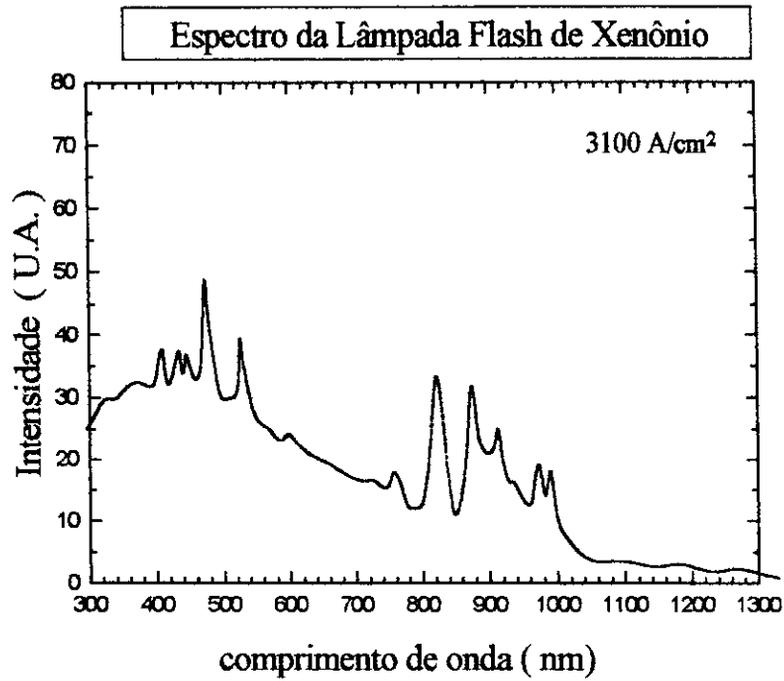


Figura 25 - Espectro de emissão da lâmpada flash de Xe.

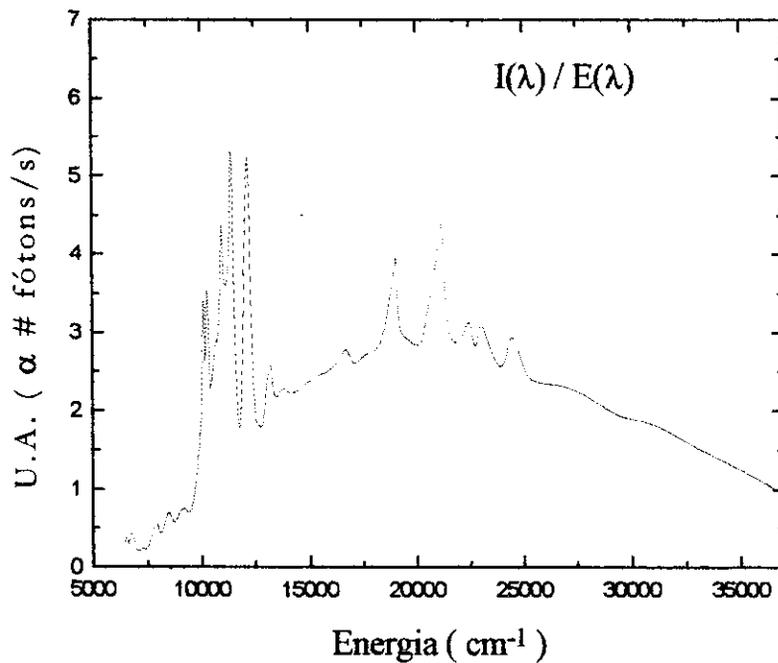


Figura 26 - Espectro de número de fótons emitidos pela lâmpada.

Na **Figura 27** observamos o espectro de absorção do Tm e emissão da lâmpada.

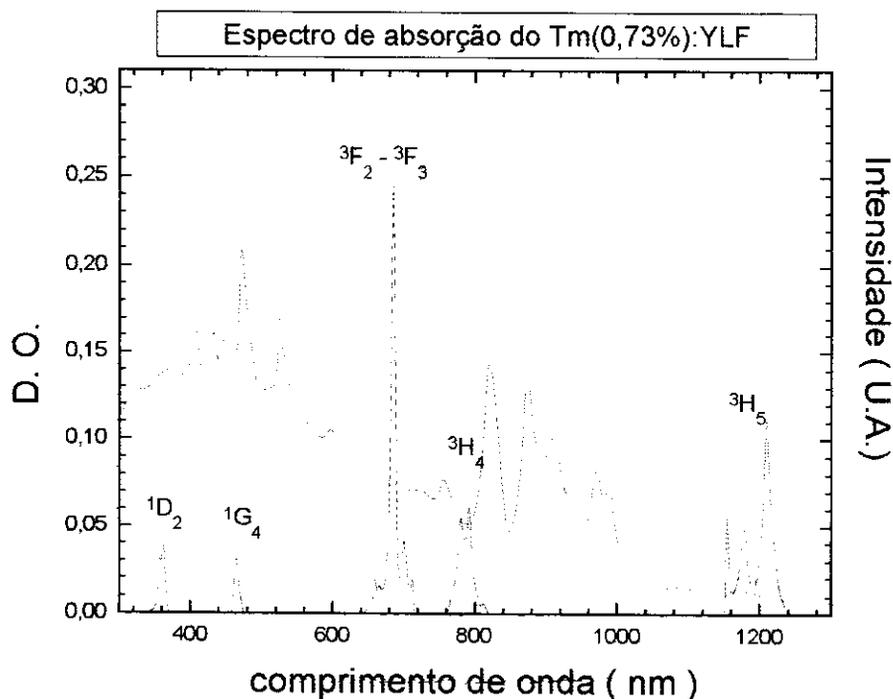


Figura 27 - Espectro absorção Tm(0,73 %):YLF a 300 K.

Utilizando a Lei de Beer associada à equação 26 podemos determinar a fração absorvível (que pode vir a ser absorvida) do íon de Tm para cada concentração utilizando o espectro de emissão do mesmo.

$$f_{Abs}(\lambda) = 1 - \exp[-\alpha(\lambda)d] \quad 26$$

Onde α é constante de absorção e d a espessura da amostra utilizada.

Por exemplo, na **Figura 28**, observamos a fração absorvível do íon de Tm com concentração de 6 mol % , ressaltando que a emissão no vermelho encontra-se quase saturada .

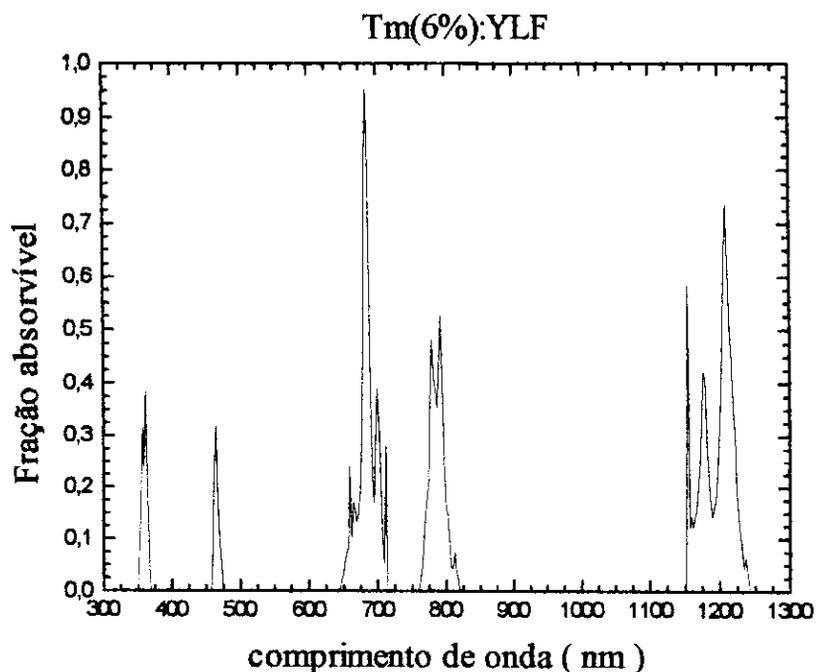


Figura 28 - Espectro de fração absorvível do íon de Túlio.

Pode-se ainda determinar a fração da emissão da lâmpada que é absorvida pelo íon, definindo a equação 27.

$$a = \frac{\sum_{multipletas} \int f_{Abs}(\lambda) \cdot I(\lambda) d\lambda}{\int_{300}^{1300} I(\lambda) d\lambda} \quad 27$$

onde f_{Abs} foi definido na equação 26 e I é a intensidade da emissão da lâmpada .

O valor do denominador da equação 27(ou seja a integral da emissão da lâmpada é 7,57 (unidades arbitrárias). As frações absorvidas pelo íon de Tm (a) variam com a concentração escolhida na equação 27 da maneira apresentada na *Tabela 9*.

Tabela 9 - Fração da potência luminosa absorvida pelo íon de Tm.

Concentração de Tm (mol %)	Fração absorvida (a) (%)
0,73	0,52
1,00	0,71
3,00	2,11
5,00	3,52
6,00	4,23
7,00	4,92
10,00	7,03

A partir de uma concentração maior de 15 % de Tm a absorção passa a ser saturada e o máximo de absorção obtido é de 27 % da potência da lâmpada .

Observando a **Figura 28** e a *Tabela 9* podemos afirmar que um bombeamento por laser de diodo no multipletto 760-820 ou no multipletto 660-715 terá uma fração absorvida maior que a obtida pelo bombeamento por lâmpada, pois estes multipletos apresentam uma fração absorvível maior que os 4% da fração absorvida quando do bombeamento por lâmpada. A escolha de um diodo em 792 nm seria ideal para o bombeamento do íon. Porém o diodo disponível apresenta emissão em 796 nm e o controle de temperatura (que permitiria uma sintonia até 792 nm a 4^o C) não mantém estabilidade num tempo maior que 25 minutos, impossibilitando uma tomada de dados mais longa. Devido a esses fatores optou-se pelo estudo do comportamento da absorção em função da potência utilizando o diodo a temperatura ambiente.

A afirmação feita anteriormente de que o íon de Ho absorve pouco da emissão da lâmpada pode ser comprovada observando-se a **Figura 29** e a *Tabela 10*.

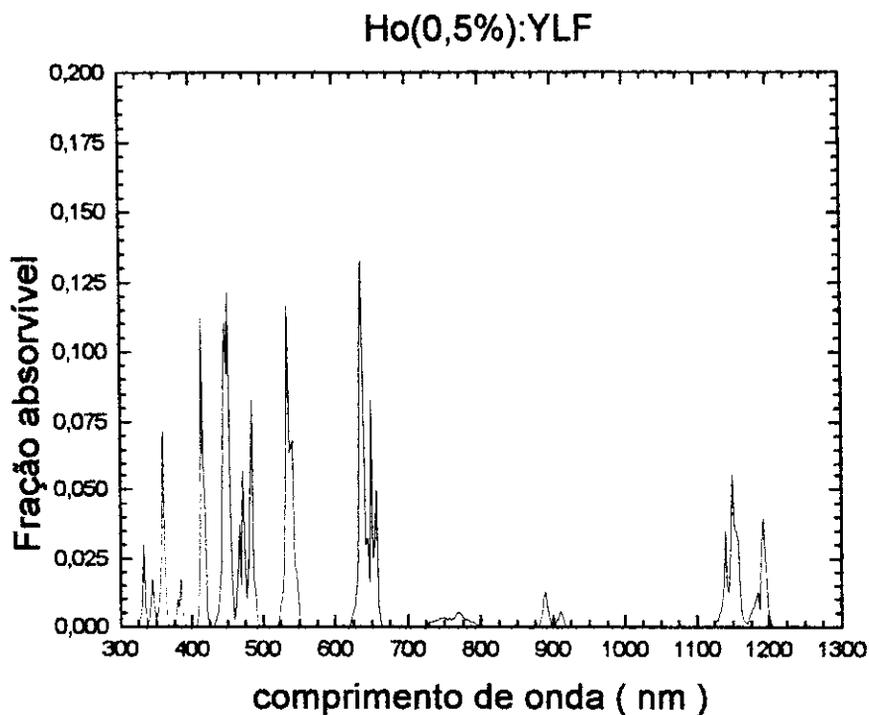


Figura 29 - Fração absorvível do íon de Ho para bombeamento de lâmpada flash.

Na *Tabela 10* é apresentada a fração da potência da lâmpada absorvida pelo íon de Ho em função da concentração do íon.

Tabela 10 - Fração da potência luminosa absorvida pelo íon de Ho.

Concentração de Ho (mol %)	Fração absorvida (a) (%)
0,5	1,20
1,00	2,38
2,00	4,73

O íon de Ho poderia absorver até 45% da potência da lâmpada para concentrações de 10% , mas devemos manter sua concentração e população do estado fundamental pequenas para facilitar a inversão de população. Podemos observar que o íon de Hólmio cobre uma região maior do espectro que o íon de Tm por isso a absorção saturável dele é maior.

Descrição do sistema Tm:Ho:YLF sob bombeamento com semicondutor

Ao realizar o bombeamento da amostra com um laser de diodo sintonizado em 796 nm, observamos que o comportamento espectral de uma amostra de Tm (6 mol %): Ho (1 mol %): YLF pode ser analisado em função da potência de bombeamento. A intensidade do laser de diodo foi medida antes e após a passagem na amostra permitindo medir a potência absorvida.

Para o caso de bombeamento por semicondutor temos a **Figura 30** e *Tabela 11*.

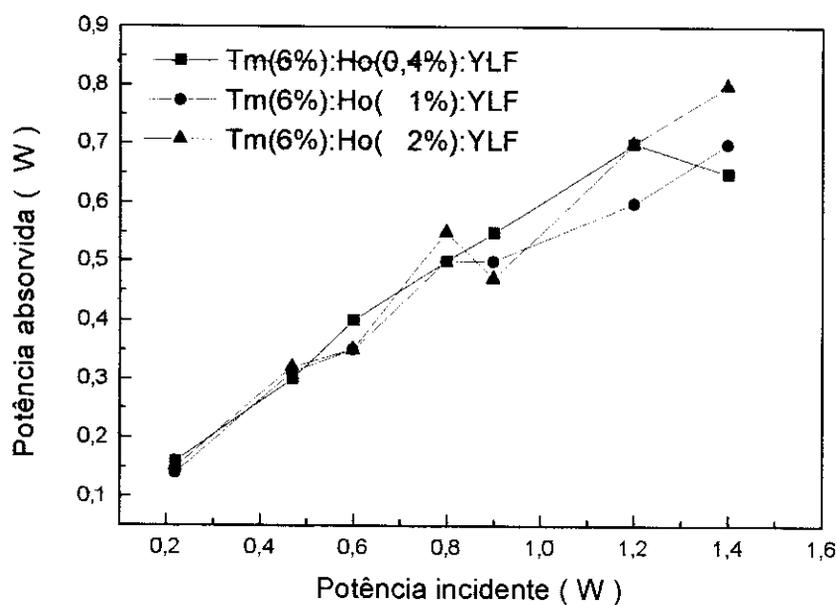


Figura 30 - Potência absorvida pelo cristal em função da potência incidente para as amostras Tm(6%):Ho:YLF de concentrações de Ho 0,4; 1 e 2 mol %.

Capítulo 3- Parte 2 – Sistema Tm:Ho:YLF

Tabela 11 - População excitada pelo bombeamento para Tm:Ho:YLF

Corrente (A)	Número de fótons (10^{18} # fótons /s)		
	Tm(6%):Ho(0,4%)	Tm(6%):Ho(1%)	Tm(6%):Ho(2%)
5,60	2,60	2,80	3,20
4,80	2,80	2,40	2,80
3,60	2,20	2,00	1,88
3,20	2,00	2,00	2,20
2,40	1,60	1,40	1,40
1,88	1,20	1,24	1,28
0,88	0,64	0,56	0,60

Os processos de relaxação cruzada para o caso do íon de Tm^{3+} são bastante eficientes (há um forte quenching das emissões do visível e infravermelho próximo em favorcimento da emissão em 1880 nm) e podemos assumir que eles ocorrem no sistema Tm:Ho:YLF da mesma maneira, populando eficientemente o primeiro estado excitado do Tm. Podemos assumir ainda que a principal transferência de energia Tm→Ho se dará entre os primeiros estados excitados, pois este é o estado mais favorecido em termos de população eletrônica.

Além das características de absorção do cristal , as emissões devem ser caracterizadas e observa-se emissões na região do visível quando o cristal é bombeado no infravermelho. Os resultados obtidos da varredura espectral das emissões da amostra na região do visível podem ser observados nas Figuras 31 e 32. São mostrados os gráficos para o bombeamento somente em duas potências diferentes, porém existem valores intermediários entre as duas potências de bombeamento.

Mesmo com um bombeamento de baixa intensidade a emissão Anti-Stokes pode ser observada nas amostras.

Capítulo 3- Parte 2 – Sistema Tm:Ho:YLF

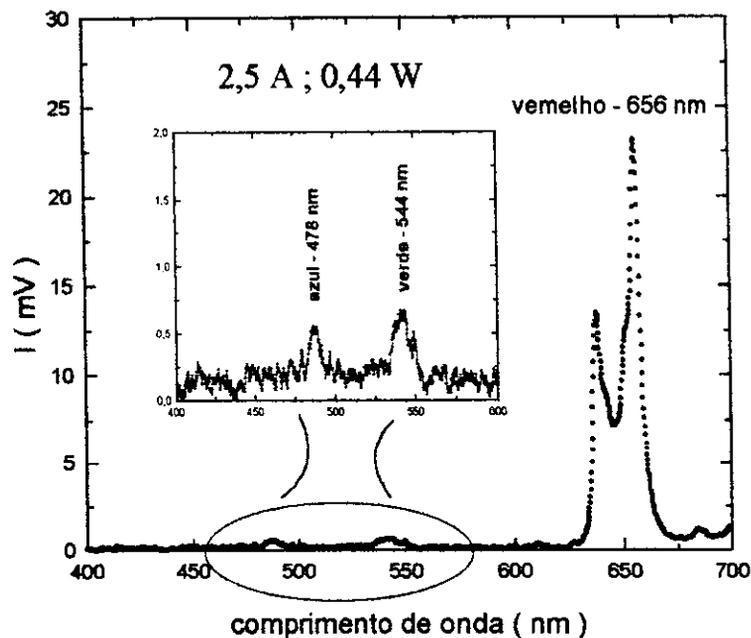


Figura 31 - Variação espectral das intensidades das emissões no visível para a amostra Tm:Ho:YLF a 300 K sob bombeamento com corrente de 2,5 A (0,44 W de potência).

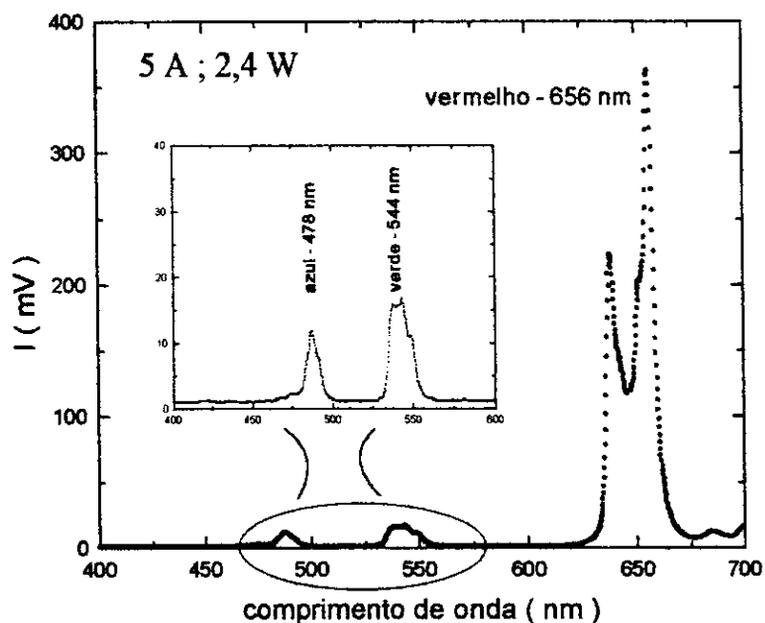


Figura 32 - Variação espectral das intensidades das emissões no visível para a amostra Tm:Ho:YLF a 300 K sob bombeamento com corrente de 5 A (2,4 W de potência).

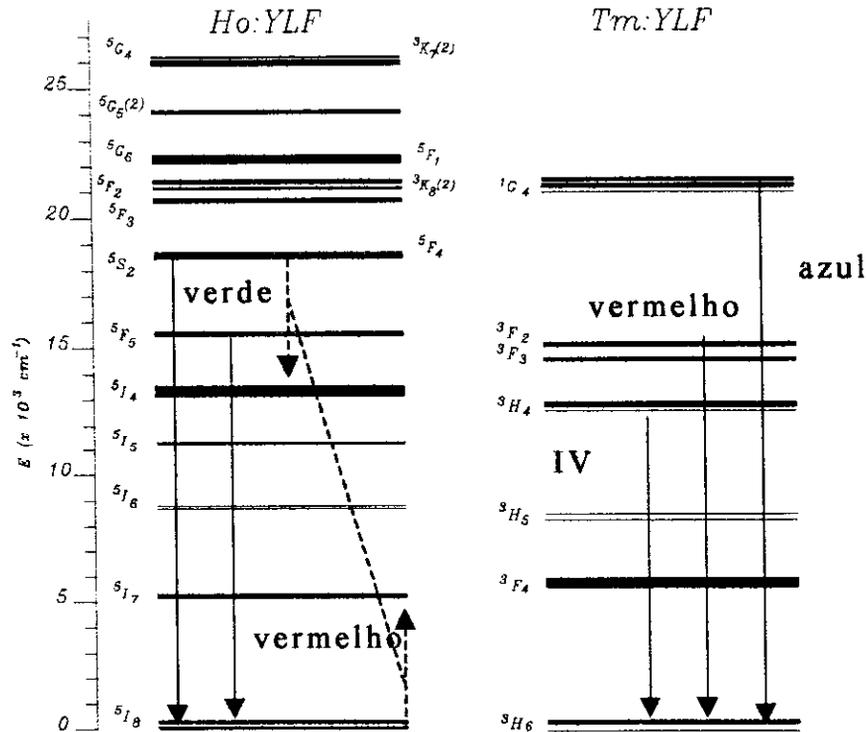


Figura 33 - Diagrama esquemático dos processos de conversão ascendente e relaxação cruzada que ocorrem no sistema.

Foram observadas emissões na região do azul, verde e vermelho.

O bombeamento da amostra é ressonante com a absorção fundamental ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ e com uma absorção do estado excitado ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ do Tm (Figura 33). As emissões na região do azul e vermelho podem ser explicadas devido à essa absorção do estado excitado do íon de Tm, pois são provenientes das transições ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (azul) e $({}^3\text{F}_2, {}^3\text{F}_3) \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (vermelho). A transferência de energia entre o nível ${}^3\text{F}_4$ do Tm e o nível ${}^5\text{I}_7$ do Ho é conhecida como muito eficiente, fato este que propicia a população ${}^5\text{I}_7$ do Ho. Uma absorção desse estado excitado para o nível ${}^5\text{S}_2, {}^5\text{F}_4$ permite descrever a emissão verde $({}^5\text{S}_2, {}^5\text{F}_4) \rightarrow {}^5\text{I}_8$ como sendo proveniente do íon de Ho. Portanto, ocorre um processo de conversão ascendente no íon de Ho após a transferência de energia $\text{Tm} \rightarrow \text{Ho}$.

Monitorando as intensidades de emissão em função da variação da potência de bombeamento, pode-se determinar quanto fótons na média estão envolvidos nos processos de conversão ascendente, corroborando com os esquemas de população dos níveis

Capítulo 3- Parte 2 – Sistema Tm:Ho:YLF

envolvidos na conversão ascendente. Nas Figuras 34 a 36 estão apresentadas a intensidade das emissões versus potência de bombeamento em escalas di-logarítmicas.

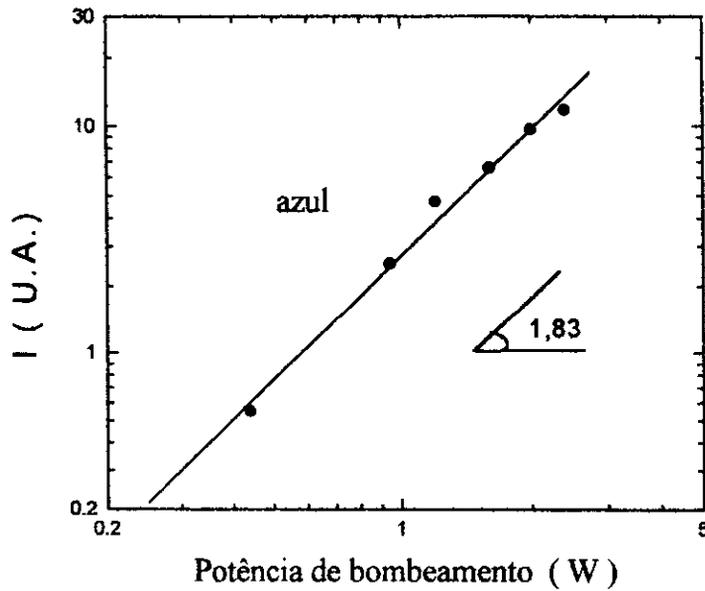


Figura 34 - Determinação da ordem do processo de conversão ascendente IV – azul ($\lambda = 478 \text{ nm}$)

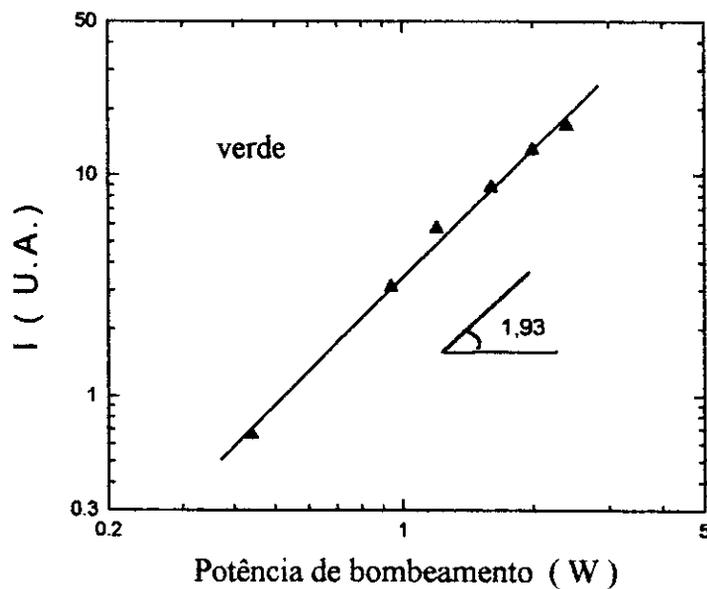


Figura 35 - Determinação da ordem do processo de conversão ascendente IV – verde ($\lambda = 544 \text{ nm}$)

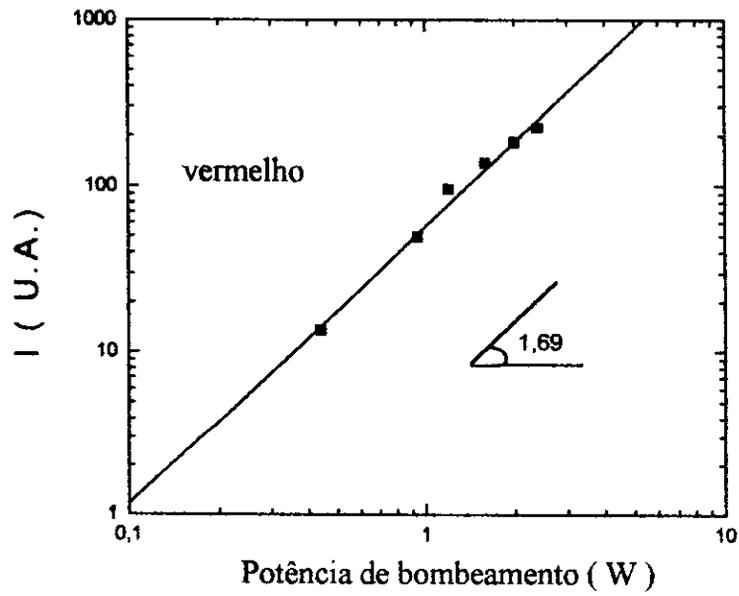


Figura 36 - Determinação da ordem do processo de conversão ascendente IV – vermelho ($\lambda = 656 \text{ nm}$)

Capítulo 3- Parte 2 – Sistema Tm:Ho:YLF

Os valores médios obtidos para o número de fótons infravermelho absorvidos para cada fóton emitido no visível é 1,83 para o azul, 1,93 para o verde e 1,69 para o vermelho. Os desvios de um valor inteiro (2) são devidos à auto-absorção da luminescência fotoconvertida dependente da potência.

O estudo realizado no cristal Tm(6%):Ho(1%):YLF variando-se a potência de bombeamento pode ser completado variando-se também a concentração de Ho. Na **Figura 37** são apresentados os espectros para bombeamento intenso (2,4 W) e na **Figura 38** podemos observar o comportamento da área do multipletto das emissões estudadas.

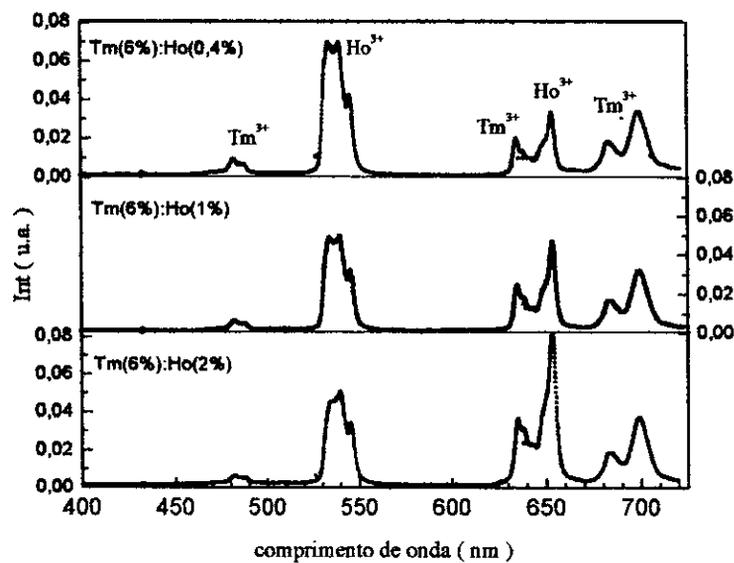


Figura 37 - Espectros de emissão por conversão ascendente em função da concentração do íon de Ho.

Na **Figura 37** a emissão de 470-492 é denominada azul, enquanto a emissão de 525-560 é verde, e 630-670 é vermelha e por fim a emissão de 670 a 720 é denominada de emissão infravermelha.

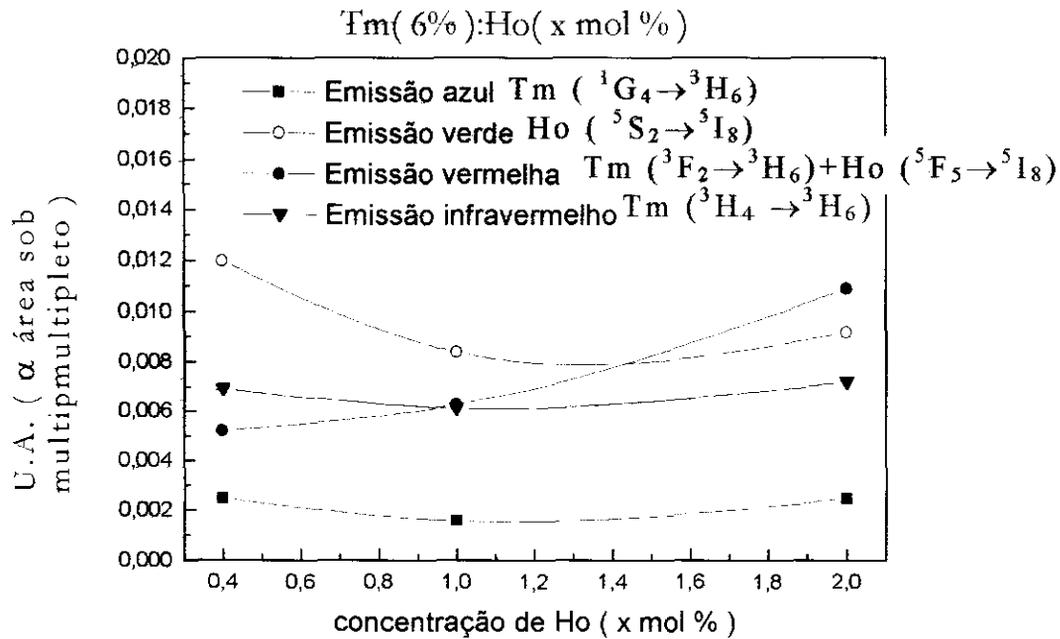


Figura 38 - Comportamento das emissões em função da concentração de Ho.

Observando a **Figura 38** vemos que a emissão do infravermelho não possui muita variação, apresentando um pequena redução para a concentração de 1%. A emissão vermelha permanece aumentando com a concentração, enquanto as emissões azul e verde apresentam um comportamento minimizado em 1% de Ho. Sendo assim as perdas por conversão ascendente podem ser reduzidas mantendo a concentração de Ho em torno de 1%.

Normalmente os processos de conversão ascendente podem ser explicados por absorções do estado excitado ou transferência de energia entre íons vizinhos excitados. Esse processo de transferência de energia entre vizinhos ocorre quando um íon excitado transfere não radiativamente sua energia para um vizinho já excitado. Este mecanismo de transferência é eficiente quando a concentração dos íons envolvidos é alta e quando os processos de absorção de estado excitado não são ressonantes.

Os processos de conversão ascendente observados no Tm:Ho:YLF podem ser explicados utilizando um processo de absorção em avalanche, envolvendo a absorção de estados excitados pois esses processos são ressonantes e a concentração dos íons

Capítulo 3- Parte 2 – Sistema Tm:Ho:YLF

envolvidos é baixa. A emissão azul proveniente da transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e a emissão vermelha proveniente da transição $(^3F_2, ^3F_3) \rightarrow ^3H_6$ são decorrentes do processo de conversão ascendente no íon de Tm enquanto a emissão verde, proveniente da transição $(^5S_2, ^5F_4) \rightarrow ^5I_8$ é decorrente da absorção de um estado excitado do Ho.

Quando ocorre a absorção do primeiro fóton, os níveis 3H_5 e 3F_4 são eficientemente populados devido a um processo de relaxação cruzada $(^1G_4, ^3H_5) \rightarrow (^3H_6, ^3H_4)$. O nível 3H_5 absorve o bombeamento, populando os níveis superiores do Tm que darão origem às emissões azul e vermelha. O nível 3F_4 transfere energia para o nível 5I_7 do Ho eficientemente, populando-o de maneira que esse nível do Ho absorve a energia do bombeamento, populando o nível que dará origem à emissão verde.

O sistema Tm:Ho apresentou resultados interessantes quanto aos seus processos de conversão ascendente. As emissões vermelha e azul apresentam um comportamento que permite minimizar o efeito da conversão ascendente para uma concentração entre 0,5 e 1,2 % de Ho, enquanto a emissão vermelha permanece crescendo com a concentração de Ho e a emissão infravermelho permanece quase constante.

A transferência de energia entre Tm-Ho foi estudada tanto teórica quanto experimentalmente e houve coerência dos dados obtidos e apesar do modelamento do sistema Tm:Ho ainda ser bastante discutido na literatura foi possível classificá-lo. As eficiências de bombeamento e luminescência obtidas permitem determinar concentrações maximizadas para tais efeitos.

Eficiência de bombeamento

Analisando o número de fótons em 796 nm e em 2100 nm podemos determinar a eficiência de bombeamento (eficiência de emissão), pois estaremos determinando a razão entre a energia que é fornecida e a que é extraída do sistema. Tal razão reflete a eficiência líquida total do sistema, levando em conta os processos de perda por conversão ascendente, bem como a transferência de energia. Na **Figura 39** observamos o comportamento dos espectros de emissão em função da concentração do íon de Ho.

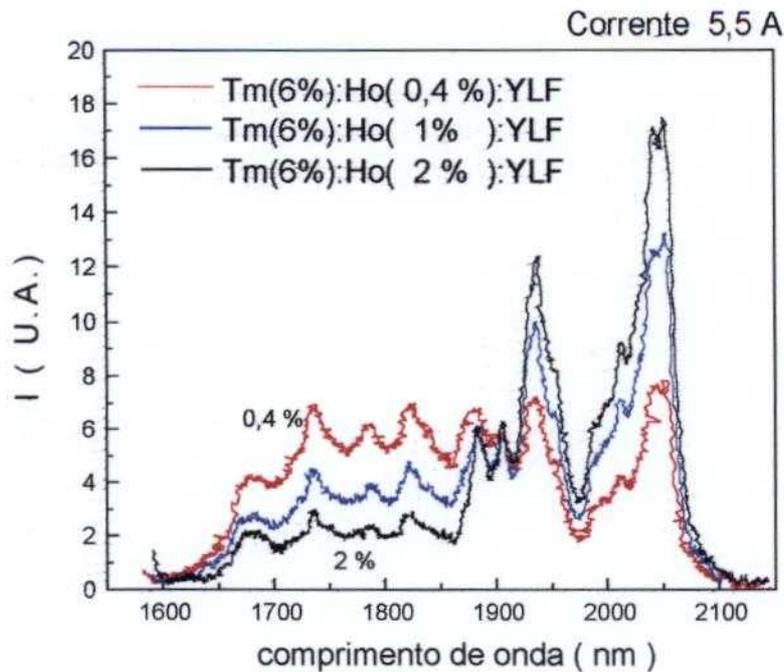


Figura 39 - Espectros de emissão em função da concentração do íon de Ho para um bombeamento de 2,4 W.

Na **Figura 39** fica clara a transferência de energia entre os íons de Tm e Ho, pois a região de 1600 a 1900 nm, característica das emissões do íon de Tm^{3+} , diminui à medida que há um aumento da concentração de Ho, favorecendo as emissões de 1900 a 2100 nm que caracterizam as emissões do íon de Ho^{3+}

O método para determinarmos o número de fótons da emissão do íon de Ho consiste na determinação da área do espectro de Tm:Ho numa região que somente o íon de Ho emita com posterior transposição para o espectro total (uma parte permite determinar o todo). Na **Figura 40** pode observar que a região de 1950 a 2100 a principal contribuição é do íon de Ho.

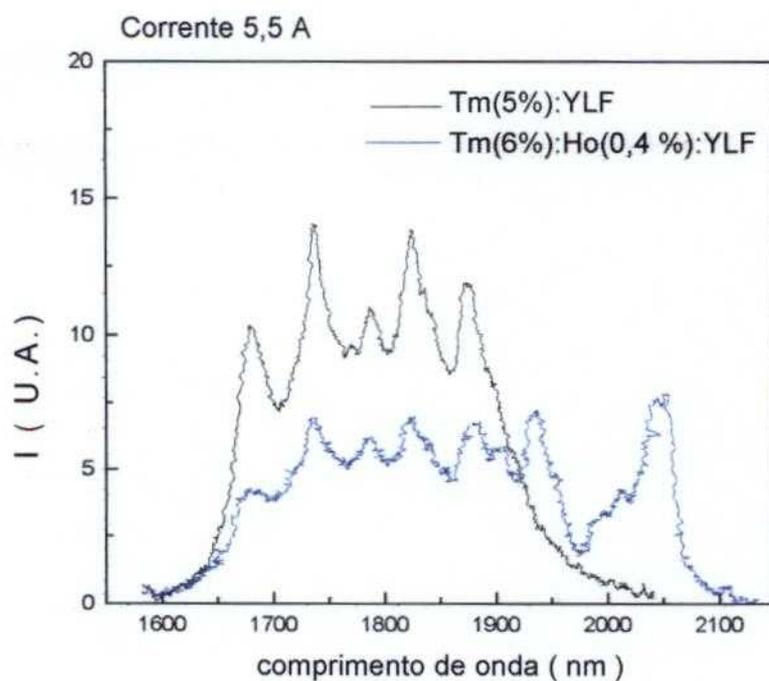


Figura 40 - Comparação entre emissões de Tm:YLF e Tm:Ho:YLF.

A região de emissão de 1900 a 2100 corresponde a uma fração de 60,5% da área total do multipletto de emissão do íon de Ho^{3+} determinada pela comparação entre as áreas parcial e total da **Figura 41**.

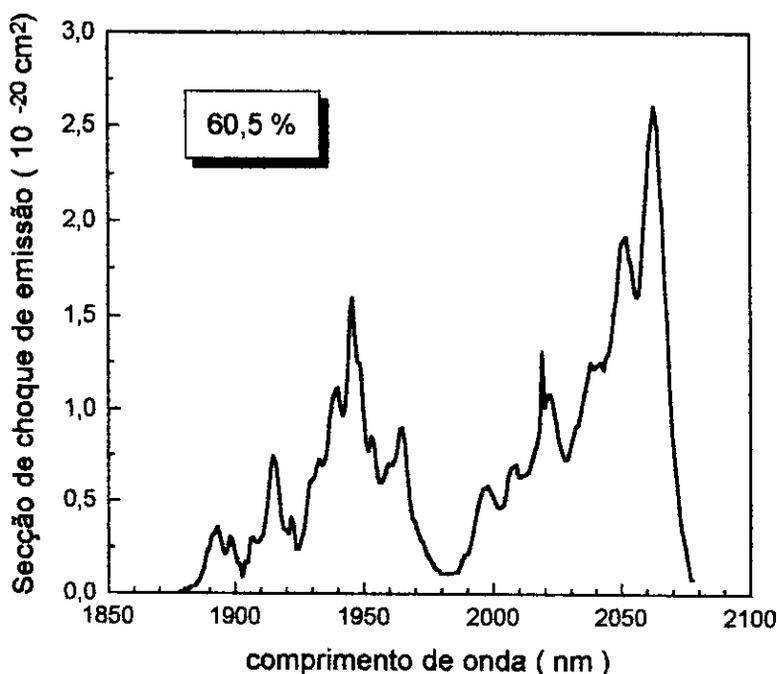


Figura 42 - Espectro de emissão do íon de Ho .

Integrando as áreas da **Figura 39** podemos determinar o número total de fótons emitidos pelo íon de Ho no cristal de Tm:Ho, apresentados na *Tabela 12*.

Tabela 12 - Números de fótons em função da concentração e potência.

Potência (W)	Número de fótons emitidos (10^{16} # fótons /s)		
	Tm(6%):Ho(0,4%)	Tm(6%):Ho(1%)	Tm(6%):Ho(2%)
2,6	1,17	1,91	2,55
2,4	1,24	1,79	2,19
2,3	0,96	1,56	1,80
1,9	1,00	1,27	1,45
1,7	0,65	0,91	0,89

De posse da *Tabela 12* e da *Tabela 11* podemos determinar as eficiências de bombeamento e luminescência , apresentadas nas *Tabelas 13* e *14*.

Capítulo 3- Parte 2 – Sistema Tm:Ho:YLF

Tabela 13 - Eficiência de bombeamento do laser de diodo.

Potência (W)	Tm(6%):Ho(0,4%)	Tm(6%):Ho(1%)	Tm(6%):Ho(2%)
2,6	0,46	0,50	0,57
2,4	0,58	0,5	0,58
2,3	0,61	0,56	0,52
2,1	0,63	0,63	0,69
1,9	0,67	0,58	0,58
1,7	0,64	0,66	0,68
0,9	0,73	0,64	0,68

Na *Tabela 13* podemos observar pouca variação da absorção comparando-a com a seguinte (*Tabela 14*) em função da concentração pois a absorção do bombeamento só depende do ion de Tm.

Tabela 14 - Eficiência de luminescência do Tm:YLF (valores percentuais)

Potência (W)	Tm(6%):Ho(0,4%)	Tm(6%):Ho(1%)	Tm(6%):Ho(2%)
2,6	0,45	0,68	0,80
2,4	0,44	0,75	0,78
2,3	0,43	0,78	0,82
1,9	0,63	0,91	1,04
1,7	0,55	0,73	0,70

Na *Tabela 14* observa-se que utilizando potências menores obtém-se maior eficiência de luminescência , mostrando assim que a alta potência está saturando um pouco a absorção, ao contrário do que se esperava. Novamente observamos que o aumento da concentração aumenta a eficiência do sistema, porém há necessidade de minimização da população do estado fundamental.

Caracterização da saturação do sistema Tm:Ho:YLF

Monitorando a intensidade da emissão no infravermelho do cristal de Tm:Ho:YLF sob bombeamento por um laser semiconductor, podemos avaliar o comportamento das emissões provenientes da amostra em função da potência de bombeamento. Para as correntes utilizadas de 3,5 ; 4,5 e 5,5 A temos potências da ordem de 1,2 ; 2,0 e 2,6 W.

Para as amostras de Tm(6%):Ho(2%) e Tm(6%):Ho(1%) não fica claro a saturação da emissão do Ho pois a emissão cresce tanto quanto a emissão do Tm. No entanto no caso da amostra Tm(6%):Ho(0,4%):YLF o aumento da potência leva a um aumento da emissão do íon de Tm sem aumentar a intensidade da emissão do Ho, demonstrando um processo de saturação.

As Figuras 43, 44 e 45 representam as intensidades de emissão espontânea dos íon de Tm e Ho na região do infravermelho em 2 μm .

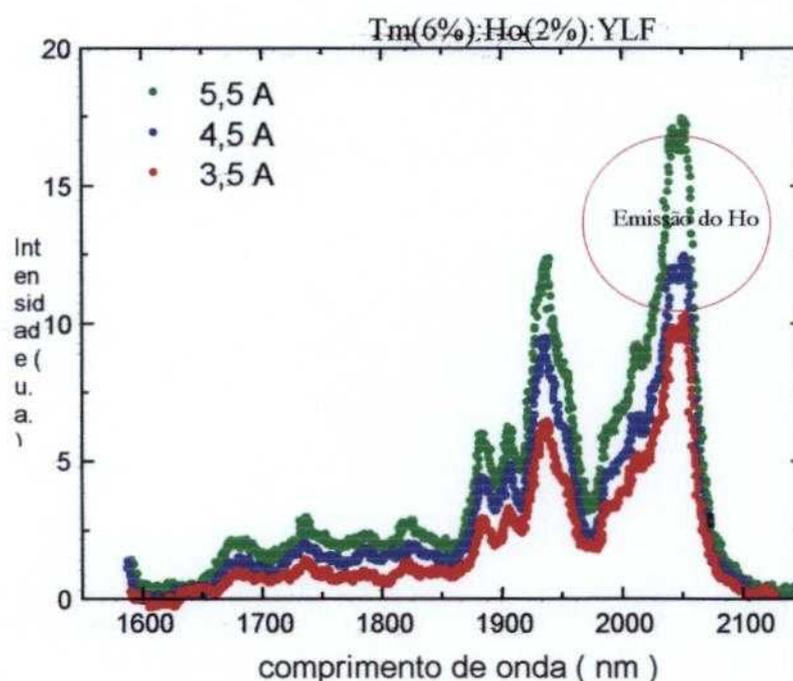


Figura 43 – Espectro de emissão na região de 2 μm para a amostra Tm(6%):Ho(2%).

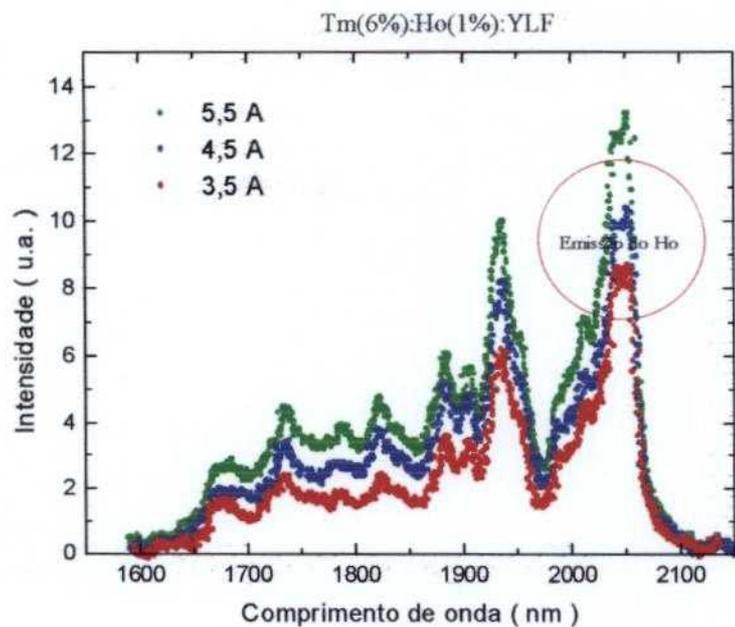


Figura 44 – Espectro de emissão na região de 2 μm para a amostra Tm(6%):Ho(1%).

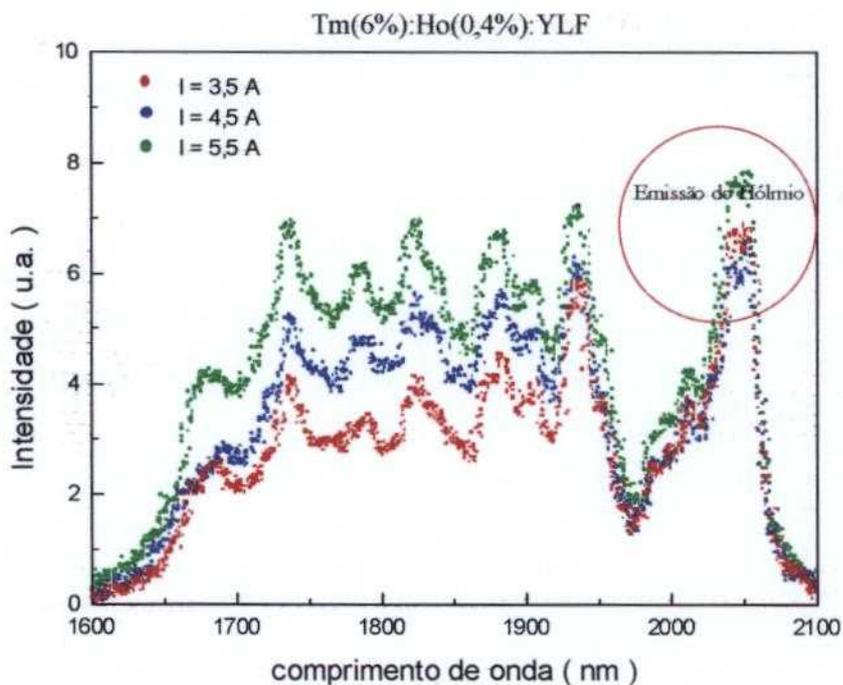


Figura 45 – Espectro de emissão na região de 2 μm para a amostra Tm(6%):Ho(0,4%).

Capítulo 3- Parte 2 – Sistema Tm:Ho:YLF

O processo de saturação que ocorre para a amostra de menor concentração de Ho pode ser observado melhor na **Figura 46**.

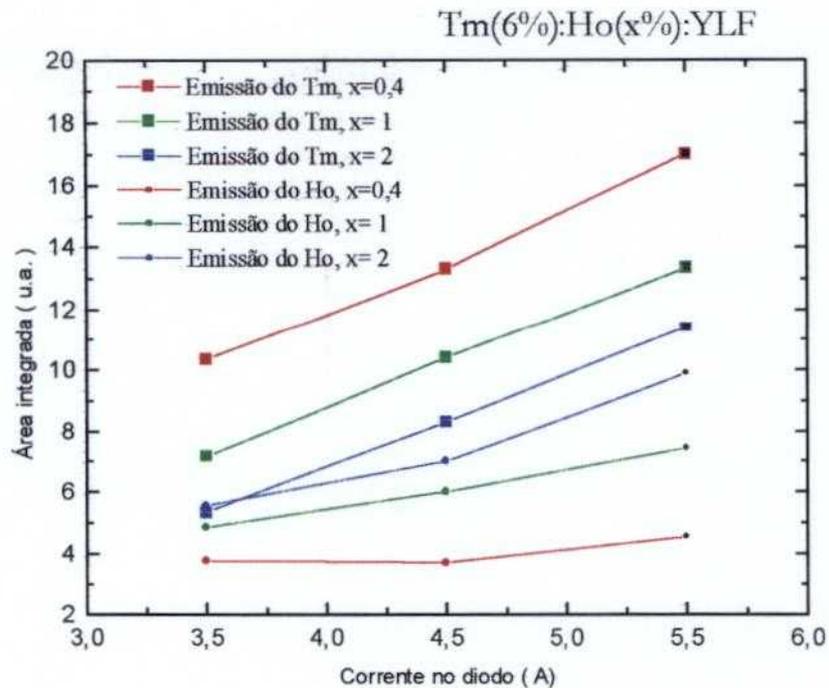


Figura 46 – Comportamento da área integrada da emissão em função da corrente do diodo para diferentes concentrações de íon ativador.

Esse processo de saturação poderia ser um problema e como observa-se podemos aumentar a concentração do ativador para evitar tal processo (entretanto não podemos aumentá-la muito porque não queremos dificultar o processo de inversão de população (o nível laser inferior é o estado fundamental).

A transferência de energia Tm-Ho, devido à ressonância espectral é tratada como uma distribuição térmica ente os níveis de Tm e Ho indistintamente. Esse tratamento é ratificado pelo comportamento observado na Figura 46. O tempo de vida da emissão do Tm na amostra Tm:Ho é ~17,3 ms mais condizente com o tempo de vida de uma amostra de Ho ~17,8 ms (0,4%) do que com a amostra de Tm ~11,5 ms (5%) .

Novamente a concentração de Ho em torno de 1 mol % é a melhor escolha pois não há saturação de sua emissão com o aumento da potência.

Transferência de energia

Para caracterizar o sistema Tm→Ho é necessário caracterizarmos também a transferência de energia entre o nível 3F_4 do Tm e 5I_7 do Ho.

Podemos caracterizar a transferência de energia utilizando o método de FD obtendo os parâmetros microscópicos, a probabilidade de transferência de energia e também, avaliar a dinâmica da transferência monitorando os tempos de decaimento radiativo dos estados excitados envolvidos. O método de FD pode ser aplicado ao sistema Tm:Ho sem nenhuma modificação pois a transferência é ressonante.

- **Parâmetros Microscópicos**

Utilizando o método de FD (dependente dos espectros de absorção e emissão íons envolvidos) é possível determinar o raio crítico R_C e a constante de transferência de energia C_{D-A} para a transferência Tm-Ho.

Os valores dos microparâmetros foram obtidos do método de McCumber aliado ao método de Förster-Dexter e podemos perceber que ele é apenas uma aproximação dos valores reais. O espectro utilizado para os cálculos pode ser comparado com o espectro experimental da **Figura 47** . Os espectros apresentam resoluções diferentes, o espectro obtido pelo método de McCumber tem a mesma resolução que os espectros de absorção 0,3 nm enquanto o espectro experimental de emissão tem 1,2 nm de melhor resolução obtida. Porém , pode-se afirmar que as posições dos picos concordam bem , e o método pode continuar a ser empregado.

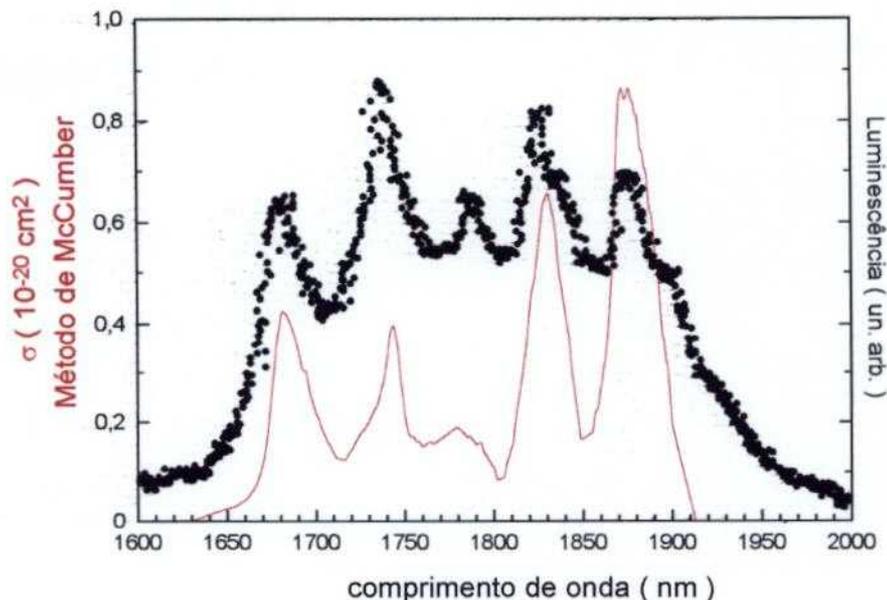


Figura 47 - Comparação entre espectros de McCumber e experimental.

O sistema Tm:Ho é bastante estudado devido à alta eficiência de transferência de energia do íon de Tm para o Ho, além de uma conversão de relaxação cruzada no íon de Tm entre os níveis 3F_4 e 3H_4 que duplica a população no nível 3F_4 para cada elétron excitado até o nível 3H_4 .

A obtenção de ação laser no íon de Ho em 2 μm neste sistema é viável pois a transferência de energia é bastante eficiente para concentrações de Tm maiores que 3 % devido à migração eficiente da energia entre os íons doadores.

A caracterização inicial do sistema é feita a partir da determinação dos microparâmetros de interação de FD. O modelo FD modificado foi aplicado para determinarmos a participação de fônons no processo de transferência de energia.

Tabela 15 – Valores de microparâmetros para a interação Tm-Ho.

Transferência de Energia	# fônons (%)	C (10^{-40} cm ⁶ /s)	R _C (Å)	Conc _{crit} (mol %)
Tm(³ F ₄)→Tm(³ F ₄)	Ressonante	C _{D-D} 124(20)	23,7(1)	0,13
Tm(³ F ₄)→Ho(⁵ I ₇)	0 e 1 (68% e 26,2%)	C _{D-A} 51,6 (8)	20,5(1)	0,20
Ho(⁵ I ₇)→Tm(³ F ₄)	0 e 1 (69,2% e 28 %)	C _{A-D} 15,6(2)	16,9(1)	0,35

Na *Tabela 15* são apresentados os valores dos parâmetros microscópicos que caracterizam a interação entre os íons de Tm e a interação entre Tm e Ho. Podemos observar que a constante de interação entre íons de Tm é 2,4 vezes maior que a constante de interação Tm-Ho, e para uma concentração maior que 0,3 % de Tm temos uma transferência com eficiência de 50% para os íons de Ho. Um problema que já se apresenta na observação da *Tabela 15* é a transferência de volta do Ho para o Tm.

O sistema se apresenta como uma ótima escolha para obter ação laser do Ho em 2 μm com bombeamento de diodo e os íons de Tm e Ho são tratados como um único nível no estado excitado, somando as populações de Tm e Ho como se estivessem termicamente acopladas (Boltzmann)

A caracterização da transferência foi realizada sob excitação laser seletiva e pulsada nos níveis do Tm ³H₅ (1,2 μm) e ³F₄ (1,67 μm) e acompanhamento das luminescências provenientes dos níveis do Tm ³F₄ (1,7 e 1,9 μm) na ausência e na presença do Ho. A emissão do nível ⁵I₇ (2,0 μm) do Ho também foi observada para compararmos o comportamento das duas.

Nas **Figuras 48 e 49** são apresentados os decaimentos luminescentes dos níveis envolvidos no processo de transferência com a monitoração da emissão em 1,7 μm do Tm e 2,0 μm do Ho, que permite uma total discriminação entre emissões do Tm e do Ho(600 cm⁻¹ acima do nível Stark superior do Ho). No entanto, observamos que o decaimento comporta-se como o do Ho. A transferência entre os níveis do Tm para o Ho é tão rápida

Capítulo 3- Parte 2 – Sistema Tm:Ho:YLF

que o decaimento da emissão comporta-se como o decaimento do nível do Ho. Essa é a principal evidência do acoplamento térmico entre os níveis sugeridos anteriormente.

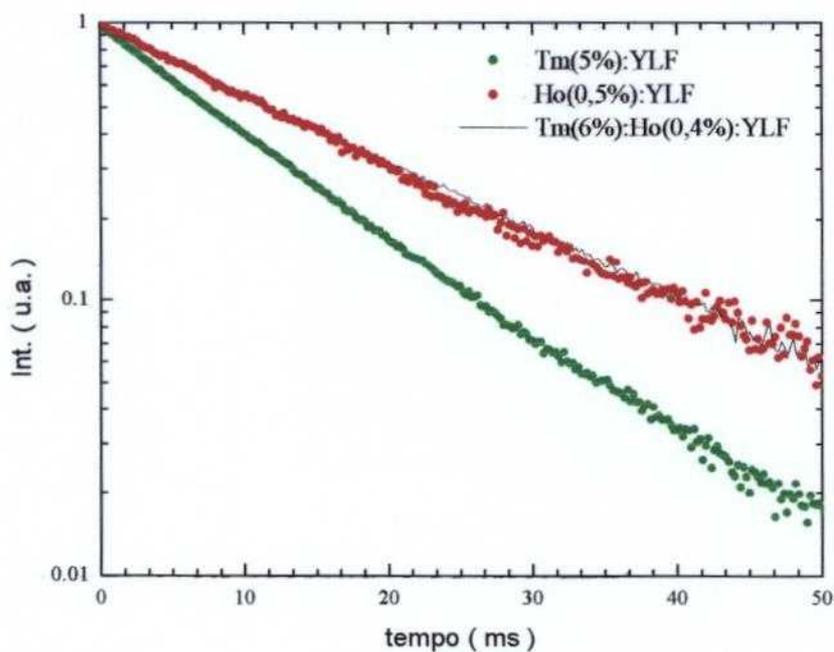


Figura 48 – Decaimento temporal da transição em 1,7 μm do nível 3F_4 do Tm e Tm:Ho e 2,0 μm do nível 5I_7 do Ho

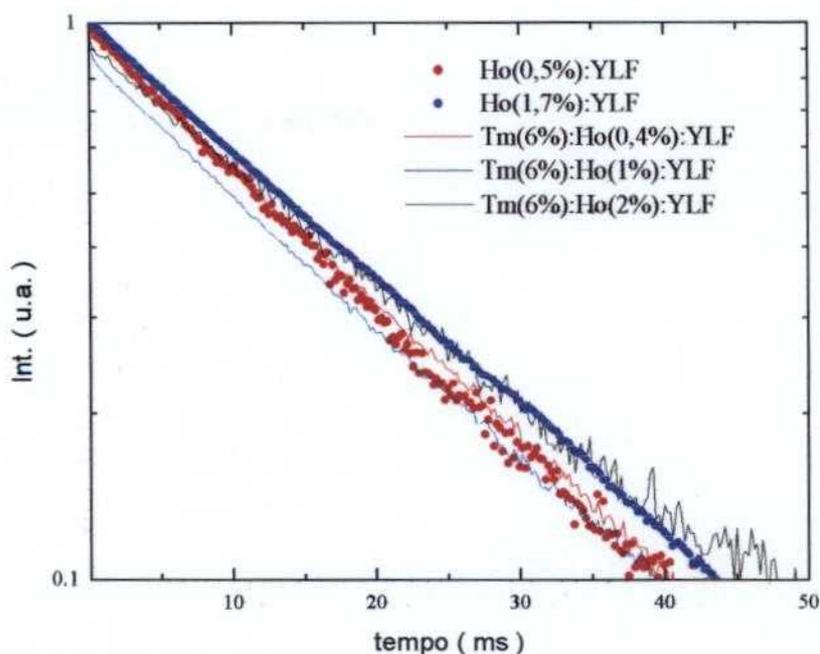


Figura 49 – Decaimento temporal da transição em 1,7 μm do nível 3F_4 do Tm:Ho e 2,0 μm do nível 5I_7 do Ho.

Na **Figura 49** podemos observar a transferência de volta do Ho para o Tm no sistema Tm(6%):Ho(1%):YLF predominando a dinâmica de toda a transferência. A emissão dos íons de Ho se satura mais rapidamente que dos íons de Tm e transferem energia para os íons de Tm de maneira tal que não é possível observar somente a transferência entre os íons de Tm e Ho sem transferência de volta.

Uma grandeza importante que podemos obter da transferência de energia é a eficiência de transferência que pode ser obtida a partir da área das curvas da **Figura 48**, e os valores são apresentados na *Tabela 16*.

Tabela 16 – Eficiência de transferência de energia Tm-Ho

Tm(6%):Ho(x%):YLF	η_{tr}
0,4	0,996
1	0,929
2	1

Capítulo 3- Parte 2 – Sistema Tm:Ho:YLF

Um melhor maneira de caracterizar a transferência é o tempo de subida da emissão do Ho que pode ser visualizado na **Figura 50**.

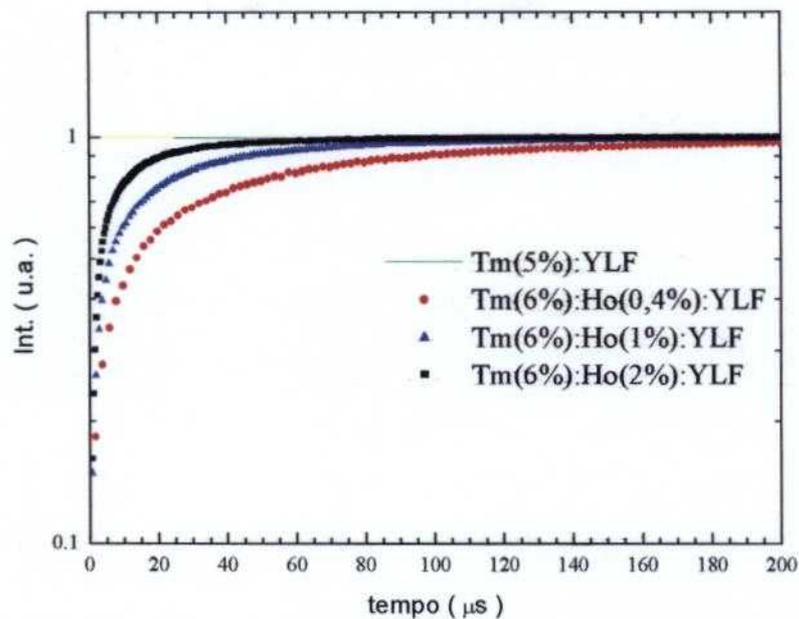


Figura 50 – Decaimento temporal da emissão em 2,0 μm do nível $^5\text{I}_7$ do Ho

Com o ajuste exponencial das curvas da **Figura 50** podemos determinar os valores experimentais do tempo esperado de transferência de energia apresentados na *Tabela 17*.

Tabela 17 – Tempos de decaimento luminescente experimentais

Tm(6%):Ho(x%):YLF	τ_{exp} (μs)
0,4	26
1	12
2	6

De posse dos valores de C_{D-D} e C_{D-A} da *Tabela 15* podemos calcular os valores teóricos dos vários modelos que descrevem um processo de transferência de energia. Os valores obtidos para os vários modelos são apresentados nas *Tabelas 18 e 19*.

Tabela 18 – Valores de tempos de decaimento teóricos para Modelo de Förster- Burshtein

Tm(6%):Ho(x%)	$\gamma (s^{-1/2})$	$k_{FB} (s^{-1})$	$\tau (\mu s)$
0,4	30,1	7633	117
1	75,2	19084	40
2	150,4	38167	16

Tabela 19 – Valores de tempos de decaimento teóricos para Modelo de Yokota-Tanimoto e Difusão Rápida(Grant)

Tm(6%):Ho(x%)	k_{YT}	$\tau (\mu s)$	k_{DR}	$\tau (\mu s)$
0,4	9979	92	47250	21
1	24948	33	118800	8,4
2	49896	14	237600	4,2

Comparando os vários resultados podemos afirmar com certeza que o mecanismo responsável pela transferência de energia entre os íons de Tm e Ho é o regime de difusão rápida pois os valores teóricos esperados são próximos dos valores experimentais.

Devido à difusão muito rápida de um sistema concentrado de Tm:Ho e devido à termalização dos níveis de Tm e Ho, a transferência de energia entre Tm e Ho não é caracterizável pelo monitoramento do decaimento do doador, mas sim pelo monitoramento do decaimento do aceitador, especialmente seu tempo de subida. Os valores encontrados se adequam ao modelamento de difusão rápida. Esta maneira de solucionar o problema é original e permite uma boa descrição do mecanismo de transferência.

A informação mais interessante do decaimento do Tm é a saturação do Ho e a posterior transferência de volta para o Tm. Foi observado e determinado o comportamento do processo de transferência de volta que permitiu caracterizar também a transferência direta.

Um ponto muito importante no estudo de um sistema Tm:Ho é o processo de relaxação cruzada conhecido por dobrar a população do nível 3F_4 para cada elétron excitado até o nível 3H_4 , tornando extremamente vantajoso o bombeamento no nível 3H_4

Capítulo 3- Parte 2 – Sistema Tm:Ho:YLF

O sistema Tm:Ho comporta-se como uma transferência direta com difusão rápida entre doadores, usualmente tal mecanismo ocorre para concentrações bem mais elevadas de doadores, acima de 15 a 20 mol%, situação na qual a distância entre os íons é a mínima permitida pela rede. As discussões na literatura quanto ao fenômeno de percolação procedem pois o sistema deve encontrar caminhos de interação que favorecem a interação Tm-Ho mais do que o esperado, fazendo com que o sistema se comporte como se estivesse altamente concentrado. O microparâmetro de interação para os íons de Tm é bastante efetivo e talvez esse seja o motivo pelo qual os íons de Tm excitados estejam a uma distância mínima dos íons de Ho, essa excitação consegue migrar para qualquer outro Tm que pode estar na vizinhança de um íon de Ho.

A grande discussão para este sistema é uma difusão rápida para a transferência de energia entre os íons de Tm e Ho para uma concentração de Tm ainda não tão alta (10 %). Pode-se discutir evidências de uma percolação entre os íons de Tm, criando novos caminhos de interação entre eles, dando um efeito coletivo à migração excitônica que permite uma interação mais eficiente que a esperada entre eles. Acreditamos que esta seja uma boa explicação tendo em vista que a transferência é regida pelo modelo de difusão rápida apesar da distância entre os íons não corresponder à distância de primeira vizinhança, um efeito coletivo atua como se os íons estivessem mais próximos entre si.

SISTEMA Yb:Tm:YLF E Yb:Tm:LLF

O sistema Yb:Tm foi investigado para caracterizar o processo de transferência de energia entre os íons de Yb e Tm que favorecem a emissão laser do íon de Tm em 1,9 e 2,3 μm . A transferência de energia do nível $^2F_{5/2}$ do Yb para o nível 3H_5 do Tm é assistida pelos fônons da rede e investigou-se alterações nas probabilidades de transferência com a mudança de rede hospedeira.

Cálculo dos microparâmetros de interação (Yb:Tm:YLF)

Para analisar cada uma das transferências de energia devemos comparar as probabilidades de transferência de energia de cada uma das possibilidades: difusão (migração de excitação) entre doadores, transferência direta doador-aceitador e a transferência de volta (back transfer) do aceitador para o doador. Para maioria das transferências, a transferência direta será mais provável que a transferência de volta, pois esta última envolve processos de absorção de fônons (aniquilação) menos prováveis do que a criação de fônons.

O bombeamento óptico em 980 nm é eficientemente absorvido pelo íon de Yb que transfere para o íon de Tm, no estado 3H_5 . Este estado relaxa para o nível 3F_4 que possui tempo de vida longo , possibilitando a absorção do bombeamento, excitando por sua vez o nível 3F_2 , 3F_3 (ESA) que relaxa para o nível 3H_4 (nível emissor em 2,3 μm) . Avaliando os espectros de absorção e emissão dos íons percebe-se que o processo de transferência de energia não radiativa é assistido por fônons, necessitando de uma translação dos espectros para realizar um estudo pelo método de FD.

Capítulo 3 – Parte 3 – Sistema Yb:Tm:YLF e Yb:Tm:LLF

Para estudar o processo de transferência de energia entre Yb e Tm, precisamos dos espectros de absorção e emissão dos níveis envolvidos na transferência de ambos os íons. Para a transferência ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}) \rightarrow {}^3H_5(\text{Tm})$, os espectros necessários são apresentados nas Figuras 51 e 52.

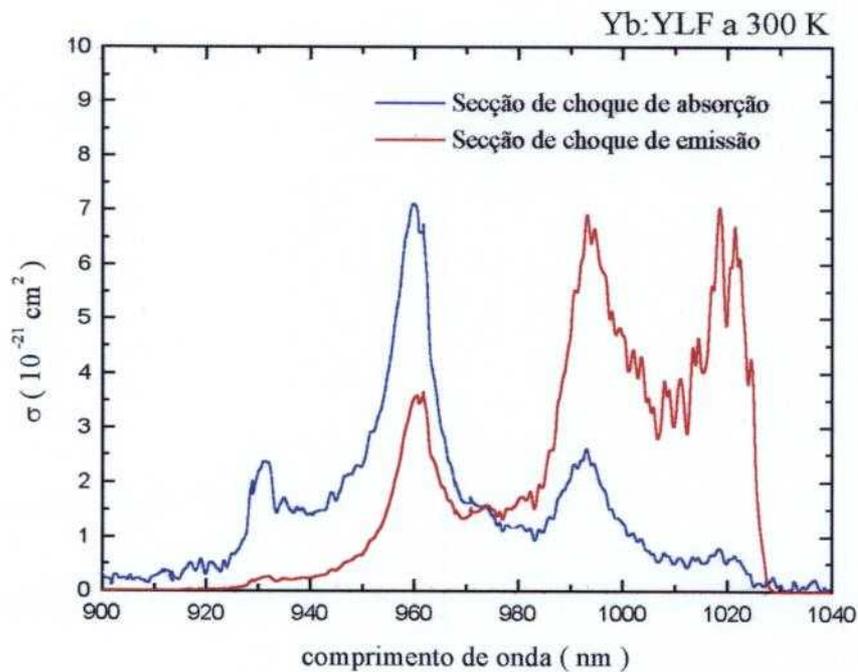


Figura 51 - Espectros de seções de choque do nível ${}^2F_{5/2}$ do íon de Yb

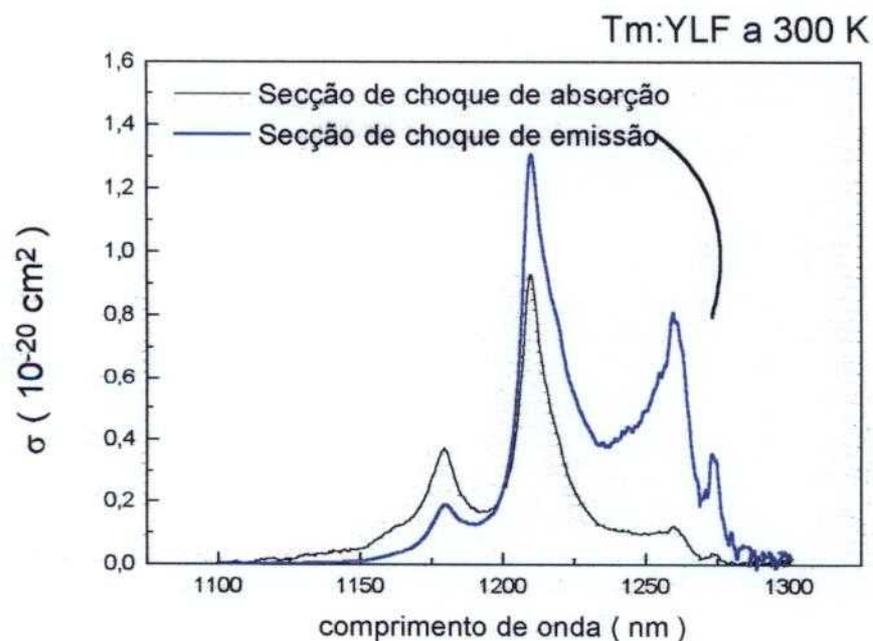


Figura 52 - Espectros de seções de choque do nível 3H_5 do íon de Tm

Os espectros de seção de choque de absorção e emissão permitem obter os microparâmetros de interação de energia, importantes para a caracterização dos processos de transferência de energia. Os valores dos microparâmetros podem ser observados na *Tabela 20*.

Tabela 20 - Microparâmetros de transferência de energia determinados para as transferências descritas.

Transferência	# fônons %	C (10^{-40} cm ⁶ /s)	R _C (Å)	conC _{crit} (mol %)
Yb (² F _{5/2}) → Yb (² F _{5/2})	0	C _{D-D} 13,6(1)	12(2)	0,96
Yb(² F _{5/2}) → Tm(³ H ₅)	2 (75%)	C _{D-A} 13,7(1)	12(2)	0,96
Tm (³ H ₅) → Yb(² F _{5/2})	2 (94%)	C _{A-D} 9,1(1)	11,2(21)	1,18

Na *Tabela 20*, a constante de interação entre íons de Yb é da mesma ordem que a constante de interação Yb-Tm, e para uma concentração maior que 0,96 % de Yb temos uma transferência com eficiência de 50% para os íons de Tm. No caso da transferência Yb-Tm a transferência de volta do Tm para o Yb não consistirá um problema para concentrações de Yb menores que a concentração crítica de 1,2 % pois o mecanismo de transferência de volta começará a ser mais eficiente para concentrações maiores que a concentração crítica.

Dinâmica temporal dos estados excitados (Yb:Tm:YLF e Yb:Tm:LLF)

As medidas de tempo de vida luminescente realizadas no sistema Yb:Tm na região visível (vermelho e azul) demonstram que não há processo de emissão proveniente do Tm induzido pela presença do Yb nos níveis estudados. A exponencial da **Figura 53** foi ajustada do decaimento do íon de Tm(1%):YLF e podemos observar que não há grande mudança de taxa de decaimento nas amostras de Yb:Tm.

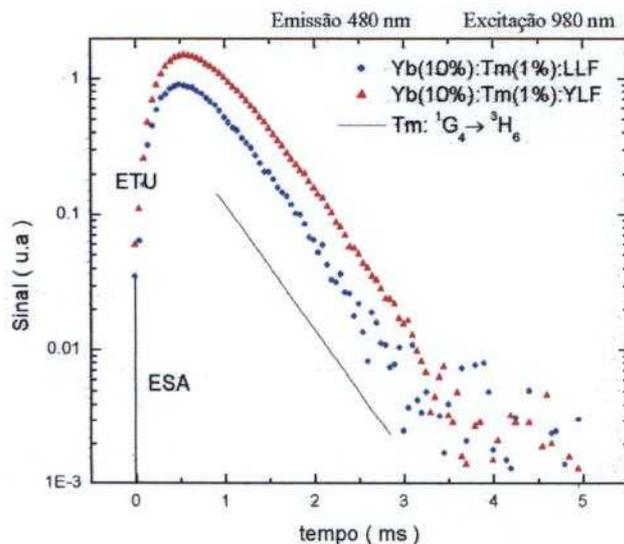


Figura 53 – Decaimento luminescente do Sistema Yb:Tm.

O final da curva na Figura 53 apresenta um maior espalhamento no sinal pois está relacionada com uma deterioração da razão sinal/ruído.

Uma melhor caracterização do sistema se dá com a excitação do íon de Yb e a monitoração da emissão proveniente do nível excitado. A caracterização da transferência foi realizada sob bombeamento seletivo no nível $^2F_{5/2}$ do Yb (0,95 μm) e acompanhamento das luminescências provenientes do nível $^2F_{5/2}$ do Yb (0,98 μm) na ausência e presença do Tm. O tempo de decaimento da emissão do nível 3H_5 (1,2 μm) deve ser menor que 20 ns (limite de resposta da PMT-S20) e não pôde ser monitorado por causa disso.

Na **Figura 54** , apresentamos a emissão do Yb no cristal de YLF. Observamos que apesar do bombeamento ser ressonante com o nível emissor o decaimento apresenta um tempo de subida, provavelmente devido a uma transferência de energia do nível 3H_4 do íon de Tm para o íon de Yb. Pode-se ressaltar ainda que o aumento da taxa de decaimento do Yb na ausência/presença de Tm é devido à transferência de energia do Yb para o nível 3H_5 do íon de Tm. Na **Figura 55** apresentamos os mesmos resultados para o cristal de LLF.

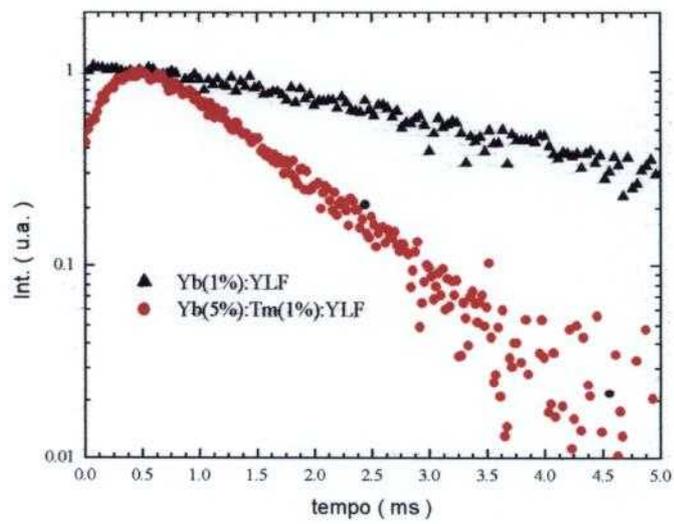


Figura 54 – Emissão em 0,98 μm do nível $^2F_{5/2}$ do Yb no YLF.

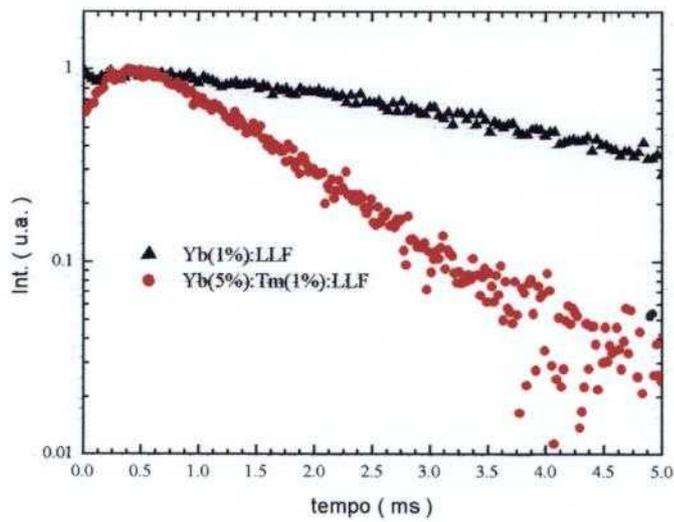


Figura 55 – Emissão em 0,98 μm do nível $^2F_{5/2}$ do Yb no LLF.

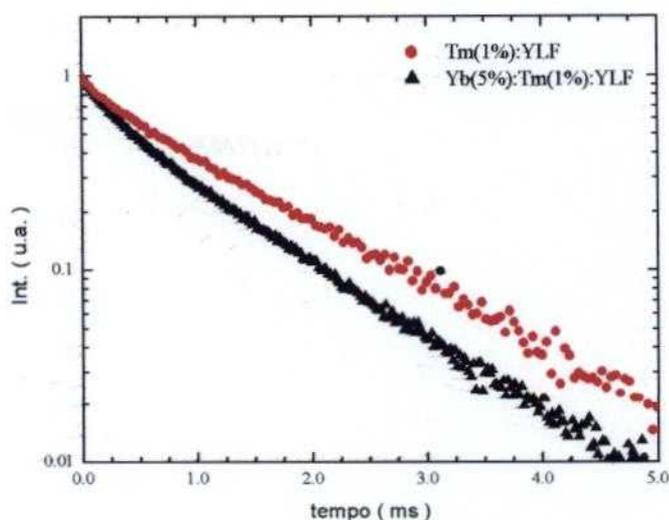


Figura 56 – Emissão em 0,82 μm do nível $^3\text{H}_4$ do Tm.

Devido ao tempo de subida no decaimento luminescente do íon de Yb, pode-se afirmar que existe um processo populando o nível $^2\text{F}_{5/2}$ mais lentamente que o bombeamento. Na **Figura 56**, comparando as emissões do Tm na ausência e na presença do íon de Yb, vemos a comprovação de que existe transferência de energia do nível $^3\text{H}_4$ do Tm para o Yb.

Essa transferência ocorre também devido a conversões ascendentes muito eficientes que populam os estados excitados do íon de Tm. Apesar da emissão não ser modificada pela presença do Yb, deve haver um processo de relaxação cruzada que popule os níveis envolvidos.

Analisando os microparâmetros de transferência de energia para $\text{Yb} \rightarrow \text{Tm}$ podemos ver que uma concentração da ordem de 1 % permite que a transferência direta tenha a mesma probabilidade de ocorrer que a desexcitação radiativa. No entanto caso a concentração seja maior que 1,2 mol %, o processo de transferência de volta fica tão provável quanto a desexcitação radiativa. Colocando os três processos em competição teríamos uma transferência líquida direta menor.

No sistema Yb:Tm o estudo de transferência de energia Yb para Tm é importante para maximização da emissão em 2,3 μm . A transferência de energia Yb-Tm não tem ressonância espectral no entanto há uma diminuição da emissão do Yb na presença do Tm,

Capítulo 3 – Parte 3 – Sistema Yb:Tm:YLF e Yb:Tm:LLF

tanto na matriz YLF quanto no LLF. O tempo de vida da emissão do Yb na amostra Yb:YLF é 2,16 ms e diminui para 0,62 ms na presença de Tm, enquanto o tempo de vida do Yb no LLF é 2,26 ms e diminui para 0,49 ms no Yb:Tm:LLF.

Utilizando a razão da área das duas curvas nas Figuras 54 e 55 obtemos uma eficiência de transferência de 0,54 para o YLF e 0,51 para o LLF enquanto esperávamos um valor de 0,50 de acordo com os microparâmetros obtidos. Esta é uma boa concordância, demonstrando que a principal interação do sistema é a interação de dipolo-dipolo. Essas eficiência de transferência da ordem de 50% nos dois sistemas indicam que a concentração crítica de ~1 mol % de Tm é um bom valor para descrever o sistema.

Foram observados tempos de subida do decaimento do nível do Yb e estes podem ser atribuídos à transferência do Tm para o Yb, melhor caracterizada a partir da emissão do nível do Tm. Os tempos de subida das duas curvas são da ordem de 200 μ s.

O tempo de resposta do sistema é da ordem de 0,5 μ s e portanto o sinal de subida tem significado físico. Observando ambos decaimentos vemos que o decaimento do nível $^3H^4$ do Tm é exponencial (~1,21 ms) e sofre uma modificação (torna-se não exponencial) quando na presença de Yb, sem no entanto perder o comportamento exponencial para tempos longos. Como vimos na introdução teórica o melhor modelo deve ser Inokuti Hirayama.

A transferência Tm-Yb tem uma eficiência de 0,30 pois a eficiência de luminescência relativa é 0,70. A constante de interação é da ordem de $\sim 2,1 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ pois a concentração crítica ajustada por IH foi 3,4% com τ da ordem de 1,21 ms.

Sendo assim essa transferência não é assistida por nenhum tipo de difusão.

Voltando à transferência Yb-Tm no YLF podemos perceber que a transferência foi auxiliada pela difusão pois para tempos longos a taxa da exponencial foi modificada.

A transferência Yb-Tm é auxiliada pela difusão no entanto com uma taxa de $k \sim 1046 \text{ s}^{-1}$ que não pareceu ser característica de nenhum dos modelos usualmente utilizados, estando num valor intermediário entre processos com e sem difusão. Já a transferência entre o nível do 3H_4 do Tm e o nível $^2F_{5/2}$ do Yb não é assistida por difusão, tendo sido ajustada pelo modelo IH

Conclusões

C OMPARAÇÃO ENTRE AS MATRIZES CRISTALINAS

A utilização do íon de Yb^{3+} como ponta de prova da interação elétron-fônon foi bastante promissora, permitindo a determinação de grandezas importantes para a descrição do acoplamento vibrônico, como energia média do fônon, probabilidade de transição vibrônica e constante de acoplamento elétron-fônon (Constante de Huang-Rhys).

Analisando os valores de microparâmetros obtidos no presente trabalho observamos que a dopagem do íon de Itérbio na matriz de YLF da ordem de 3 mol % seria suficiente para induzir interação entre vizinhos (pois o raio crítico de interação entre íons de Yb é da ordem de 12 Å) , muito útil para obter ação laser no Tm com menor dopagem (como a energia de excitação migra dentro do cristal é possível que encontre um íon de Tm no estado fundamental).

Foi utilizada uma concentração de 5% nos estudos de dinâmica e valores de eficiência de transferência da ordem de 50% foram obtidos . Devido ao raio crítico de interação Yb-Tm previa-se uma eficiência de transferência maior, pois para 1 mol % de Yb (concentração crítica) já se esperaria uma eficiência de 50 %. No entanto devido aos fatores de depopulação por sensitização cooperativa a transferência teve uma eficiência similar a um cristal menos concentrado.

A determinação da energia média dos fônons locais responsáveis pelas bandas vibrônicas anti-Stokes na absorção e a

Capítulo 4 - Parte 1 – Comparação entre as matrizes cristalinas.

determinação da constante de Huang-Rhys (S_0) são um passo importante para a caracterização das matrizes e comparação entre elas. Usualmente, a constante de acoplamento elétron-fônon é $\sim 0,31$ para os íons lantanídeos em cristais fluoretos e os valores obtidos foram bem próximos do valor encontrado na literatura para o Er^{3+} e o Ho^{3+} .

A escolha das redes YLF, GLF e LLF foi realizada tendo por base a mudança de volume das células unitárias sendo que a rede de LLF é a mais compacta enquanto a rede de GLF apresentaria maior expansividade. Apesar de esperar-se uma maior interação elétron-fônon na rede de LLF devido à compactação da rede e uma menor interação na rede de GLF, houve indícios da ocorrência de dois fenômenos que modificam o efeito esperado. O efeito de compactação do Yb na rede de LLF apresenta um efeito de correlação de exclusão onde há uma repulsão entre as funções de onda dos elétrons opticamente ativos do íon de Yb com os estados eletrônicos da vizinhança. Esse efeito foi observado tanto na probabilidade de transição eletrônica quanto na constante de Huang-Rhys. O efeito complementar de correlação de atração pode ocorrer na rede de GLF onde o aumento relativo de tamanho do Gd comparado ao do Yb causa pequenas distorções locais na rede, perceptíveis através das transições eletrônicas que se tornam mais intensas ou permitidas. Essas distorções não são uniformes e homogêneas pois se o fossem teriam sido perceptíveis na dependência da constante de acoplamento vibrônico.

SISTEMA Tm:Ho:YLF

O sistema Tm:Ho foi investigado tendo como finalidade o estudo de seu bombeamento por laser de diodo semiconductor. A absorção por parte do Tm que é o dopante em maior concentração (6mol %) foi caracterizada e comparada à absorção induzida pelo bombeamento convencional de lâmpada flash. Verificamos que uma concentração de 6 mol % de Tm é adequada para um bombeamento por laser de semiconductor em 796 nm, pois apresenta maior eficiência de absorção numa única transição do que o bombeamento por lâmpada em todos os multipletos de absorção do visível ao infravermelho próximo.

Os processos de conversão ascendente investigados apresentaram uma dependência de segunda ordem sendo portanto consistente com o diagrama esquemático dos processos propostos para interpretar os resultados de luminescência do sistema. As perdas por conversão ascendente são minimizadas para concentrações de Tm da ordem de 1 mol %.

A caracterização da emissão no infravermelho dos dois íons na região de 2 μm permitiu observar a transferência de energia do Tm para o Ho através da monitoração da emissão do aceitador bem como o efeito de saturação da emissão de Ho sob variação da potência de bombeamento do sistema por laser de diodo.

Capítulo 4- Parte 2 – Sistema Tm:Ho:YLF

A dinâmica da transferência de energia foi classificada como regime de difusão rápida entre os íons de Tm e caracterizada a partir da luminescência do íon de Ho (aceitador) e não como é comumente observada a partir do decaimento temporal da luminescência do íon de Tm (doador).

A caracterização da transferência a partir dos aceitadores permitiu observar uma transferência rápida impossível de ser observada pelo decaimento luminescente do doador pois a luminescência observada dos íons de Tm é proveniente principalmente dos íons de Tm que não transferiram para o Ho, mas receberam de volta a energia por back-transfer.

SISTEMA Yb:Tm:YLF e Yb:Tm:LLF

A transferência de energia do íon de Yb para o Tm foi observada e o decaimento luminescente indica um comportamento de FB e YT.

As eficiências de transferência obtidas são da ordem de 50% e estão coerentes com os valores de concentração crítica obtidos a partir dos microparâmetros de interação.

O decaimento temporal do nível doador de Yb apresentou o tempo de decaimento esperado. No entanto, mesmo com bombeamento ressonante e detectores rápidos a emissão apresentou tempo de subida. Esse tempo de subida foi atribuído a uma transferência de energia do Tm para o Yb após uma sensibilização cooperativa entre os pares de Yb-Tm presentes na rede.

Foi observada uma emissão na região do azul proveniente de uma emissão do íon de Tm que também pode ser atribuída ao processo de sensibilização cooperativa que ocorre entre um nível do íon de Tm e um estado virtual do íon de Yb.

Referências bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. I. Ursu, *Physics and technology of nuclear materials*, Pergamon, Oxford (1985).
- [2] G. Gould, **Optically pumped laser amplifiers**, US Pat. 4053845, 11 out. 1977. Houve uma disputa de patentes entre [2] e [3] que durou vinte anos.
- [3] A.L. Schawlow and C.H. Townes, *Infrared and optical maser*, Phys. Rev. **112**, 6, 1940-1949, (1958).
- [4] A. Einstein, *Zur Quantem Theorie de Strahlung*, Physik Z, **18**, 121 (1917).
- [5] T.H. Maiman, *Stimulated optical radiation in rubi*, Nature, **187**, 493-494 (1960).
- [6] A. A. Kaminskii, *Crystalline lasers: Physical Processes and Operating schemes*, CRC, New York, (1996).
- [7] J.E. Geusic, H.M. Marcos and L.G. van Uitert, *Laser Oscillations in Nd-doped Yttrium Aluminum Yttrium Gallium + Gadolinium garnets*, Appl. Phys. Lett, **4**, 182, (1964).
- [8] K. Legget, *Medical lasers are at the threshold of a New Era*, Biophotonics , **5**, p. 42-47, (1998) .
- [9] K. Vogler and M. Reindl, *Improved Erbium laser parameters for new medical applications*, Biophotonics, **3**, p. 40-47, (1996).
- [10] B.R. Judd, **Atomic Theory and Optical spectroscopy**, in *Handbook on the Physics and Chemistry of rare-earths*, **11**, Elsevier, Amsterdam, (1988).
- [11] E.U. Condon e G.H. Shortley, *The theory of atomic spectra*, University, Cambridge, (1935).

- [12] H.E. White, *Introduction to atomic spectra*, McGraw-Hill, New York, (1934).
- [13] J.C. Slater, *Quantum Theorie of atomic structure*, **II**, McGraw-Hill, New York, (1960).
- [14]H. Weyl, *The Theory of Group and Quantum Mechanics*, Dover, New York, (1931).
- [15]E.P. Wigner, *Quantum theory of angular momentum*, Academic, New York, (1965)
- [16]B.L. van der Waerden, *Die Gruppentheoretische methode in der quantenmechanik der atomspektren*, Vieweg, Braunschweig, (1931).
- [17] G. Racah, *Theory of complex spectra I*, Phys. Rev., **61**, 186-197, (1942).
- [18] G. Racah, *Theory of complex spectra II*, Phys. Rev., **61**, 438-462, (1942).
- [19] G. Racah, *Theory of complex spectra III*, Phys. Rev., **63**, 367-382, (1943).
- [20] G. Racah, *Theory of complex spectra IV*, Phys. Rev., **76**, 1352-1365, (1949).
- [21] M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis and J.K. Wooten Jr, *The 3-j and 6-j symbols*, MIT, Cambridge, (1959).
- [22] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum mechanics*, McGraw-Hill, New York , (1964).
- [23] W.T. Carnall, P.R. Fields e K. Rajank, *Spectral Intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution*, The J. Chem. Phys., 49, 4412-4423, (1968).
- [24] W.T. Carnall, P.R. Fields e K. Rajank, *Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions*, The J. Chem. Phys., 49, 4424-4442, (1968).
- [25] B.R. Judd, *Optical absorption intensities of rare earth ions*, Phys. Rev., **127**, 750-760, (1962).
- [26]G.S Ofelt, *Intensities of crystal spectra of rare earth ions*, The J. Chem. Phys., **37**, 511-520, (1962).

- [27] T. Moeller, *The chemistry of the lanthanides*, Pergamon, Oxford, (1973).
- [28] R.M. Sternheimer, M. Blume e R.F. Peierls, *Shielding of crystal fields at rare-earth ions*, Phys. Rev., **173**, 376-389, (1968).
- [29] W. Koechner, *Solid State Laser Engineering*, Springer, New York, (1986)
- [30] F. Auzel, *Multiphonon processes, cross-relaxation and upconversion in ion activated solids*, Centre National d'Études de Télécommunications, Paris, (1992).
- [31] A.I. Artemiev, M.V. Fedorov, Y.V. Rostovtsev, G. Kurizki, M.O. Scully, *Free-electron laser without inversion: gain optimization and implementation scheme*, Phys. Rev. Lett. **85**(21), 4510-4513, 2000.
- [32] R.G. Zaporozhchenko, S.Y. Kilin, A. G. Smirnov, *Stimulated Raman scattering of light in photonic crystal*, Qu. Electr., **30**(11), 997-1001, 2000.
- [33] R.K. Watts, **Energy transfer phenomena in Optical properties of ions in solids**, B. di Bartolo, Plenum, New York, (1975).
- [34] R. Orbach, **Relaxation and energy transfer in Optical properties of ions in solids**, B. di Bartolo, Plenum, New York, (1975).
- [35] F. Auzel, *Radiationless processes*, Plenum, New York, (1980).
- [36] L.A. Riseberg e H.W. Moos, Phys. Rev., **174**, 429-, (1968).
- [37] T. Forster, Z. Naturforsch B, **49**, 321-, 1949.
- [38] T. Förster, Ann. Phys., **2**, 55-, (1948).
- [39] D.L. Dexter, *A theory of sensitized luminescence in solids*, J. Chem. Phys., **21**, 836-850, (1953).
- [40] T. Kushida, *Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials*, J. Phys. Soc. Japan, **34**, 1318-1333, (1973).
- [41] S.A Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway e W.F. Krupke, *Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+}* , IEEE J. Qu. Electr., **28** (11), 2619-2630, (1992).

- [42] T. Miyakawa, D.L. Dexter, *Cooperative and stepwise excitation of luminescence; trivalent rare-earth ions in Yb³⁺ sensitized crystals*, Phys. Rev. B, **1**, 70-81, (1970).
- [43] A.M. Tkachuk, S.I. Klolishner e M.V. Petrov, *Self quenching of luminescence in concentrated lithium-erbium and lithium-holmium double fluoride crystals*, Opt. Spectrosc.(USSR), **59**, 485-491, (1985).
- [44] B di Bartolo, **Advances in non-radiative processes in solids**, Plenum, New York, (1991).
- [45] L.V.G. Tarelho, L. Gomes and I.M. Ranieri, *Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes in rare-earth doped crystals*, Phys. Rev. B, 56(22),14344-14351, 1997.
- [46] M. Inokuti e F. Hirayama, *Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence*, The J. Chem. Phys., **43**, 1978-1989, (1965).
- [47] J.A.Caird, A.J. Ramponi e P.R. Staver, *Quantum efficiency and excited-state relaxation dynamics in neodymium doped phosphate laser glasses*, J.Opt. Soc. Am B, **8**, 7, 1391-1403, 1991.
- [48] A.I. Burshtein, *Concentration quenching of noncoherent excitation in solutions*, Sov. Phys. Usp., **27**, 579-606, (1984).
- [49] A I Burshtein, *Hopping mechanism of energy transfer*, Sov. JETP Phys, **35**, 882-885, (1972).
- [50] M. Yokota e O. Tanimoto, *Effects of diffusion on energy transfer by resonance*, J. Phys. Soc. Japan, **22**, 779-784, (1967).
- [51] I.R. Martín, V.D.Rodríguez, U.R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, E. Montoya e D. Jaque, *Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota-Tanimoto model for any kind of multipole onteraction*, J. Chem Phys., **111**, 1191-1194, (1999).
- [52] D.L. Huber, *Dynamics of incoherent Transfer in Laser spectroscopy of solids*, W.M. Yen e P.M. Selzer, 83-111, 2ª. edição, Springer, Berlin,.
- [53] W.J.C. Grant, *Role of rate equations in the theory of luminescent energy transfer*, Phys. Rev. B, **4**, 648-663, (1971).

- [54] S.R. Rotman, E. Luria, N. Yitzhaki e A. Eyal, *Practical models for energy transfer between ions in solids*, Opt. Mat., **5**, 1-33, (1996).
- [55] J.T. Vega-Durán, L.A. Díaz-Torres, O.Barbosa-García, M.A. Meneses-Nava, J.F. Mosiño, *Exact solution to general non-radiative energy transfer master equations in cristalline materials*, J. Lumin, **91**, 233-241, (2000).
- [56] R.C. Powell, *Physics of solid-state laser materials*, Springer, New York, (1998).
- [57] V. Lupei, A. Lupei, G Boulon, *The effects of the activator emission in laser crystals*, J. Lumin., **72-74**, 948-950, (1997).
- [58] S.R. Rotman, *Acceptor analysis of energy transfer*, Opt. Mat., **8**, 11-13, (1997).
- [59] R. Scheps, *Upconversion laser processes*, Prog. Quant. Electr., **20** , 271-358, (1996).
- [60] T. Riedener, H.U. Güdel, *Upconversion dynamics of Er³⁺ doped RbGd₂Br₇*, J. Chem Phys., **107**, 2169-2174, (1997).
- [61] Z. Jiang, Q. Jingwen, D. Peizhen, *Pulsed laser induced dislocation structure in Lithium Fluoride single crystals*, Conf. Adriático, 145-147.
- [62]. G. Hansson, A. Callenås and C. Nelsson , *Upconversion studies in laser diode pumped Tm,Ho:YLiF₄*, OSA Proceedings on Advanced Solid-state lasers, **15**, 446-449, (1993).
- [63]. K.M.Dinndorf, A. Cassanho, Y. Yamaguchi and H.P. Jenssen *Relative Upconversion rates in Tm-Ho doped crystals*, OSA Proceedings on Advanced Solid-state lasers, **15**, 202-206, (1993).
- [64]. A.Brenier, J. Rubin, R. Moncorge and C. Pedrini, *Excited-state dynamics of the Tm³⁺ ions and Tm³⁺→Ho³⁺ energy transfers in LiYF₄*, J. Phys. France, **50**, 1463-1482, (1989).
- [65. S.A.Payne, L.K. Smith, W.L. Kway, J.B. Tassano and W.F. Krupke, *The mechanism of Tm-Ho energy transfer in LiYF₄*, J. Phys. Condens. Matter, **4**, 8525-8542, (1992).
- [66]. I.Razumova, A.Tkachuk, A. Nikitichev and D. Mironov, *Spectral-luminescent properties of Tm:YLF crystal*, J. of Alloys and Compounds, **225**, 129-132, (1995).

- [67]. B.T. McGuckin, R.T.Menzies and C.Esproles, *Tunable frequency stabilized diode-laser-pumped Tm,Ho:YLiF₄ laser at room temperature*, Applied Optics, 32, 12, 2082-2084, (1993).
- [68]. J.P.Deyst, G.J. Koch, M.E. Storm, *Diode-pumped single frequency Ho:Tm:YLF*, OSA Proceedings on Advanced Solid-state lasers, 15, 331-333, (1993).
- [69]. N.P.Barnes, E.D.Filer, C.A.Morrison and C.J.Lee, *Ho:Tm Lasers I: Theoretical*, IEEE J. Quant. Electr., 32, 1, 92-103, (1996).
- [70]. C.J. Lee, G. Han and N.P.Barnes, *Ho:Tm Lasers II: Experiments*, IEEE J. Quant. Electr., 32, 1, 104-111, (1996) .
- [71]. M.Doshida, K.Teraguchi and M. Obara, *Gain measurement and upconversion analysis in Tm³⁺, Ho³⁺ co-doped alumino-zirco-fluoride glass*, IEEE J. Quant. Electr., 31, 5, 910-915, (1995).
- [72]. G. Armagan, B.M. Walsh, N.P.Barnes, A.M. Buoncristiani, E.A. Modlin, *Determination of Tm-Ho rate coefficients from spectroscopic measurements*, OSA Proceedings on Advanced Solid-State lasers, 16, (1994).
- [73] A. Braud, S. Girard, J.L. Doualan, M. Thuau, R. Moncorgé and A.M. Tkachuk, *Energy transfer processes in Yb:Tm-doped KY₃F₁₀, LiYF₄ and BaY₂F₈ single crystals for laser operation at 1.5 and 2.3 μm*, Phys. Rev. B 61 (8), 5280-5292, (1999).
- [74] Y. Mita, T. Ide, M. Togashi and H. Yamamoto, *Energy transfer processes in Yb³⁺ and Tm³⁺ ion-doped fluoride crystals*, J. Appl. Phys, 85(8), 4160-4164, (2000).
- [75] C. Keller, H. Schmutz, *Die reaktion von lithiumfluorid mit den trifluoriden der lanthaniden un einiger actiniden*, J. Inorg. Chem., 27 (1965).
- [76] S.A. Miller, H.E. Rast, H.H Caspers, *Lattice Vibrations of LiYF₄*, J. Chem Phys., 52(8), 4172-4175, (1970).
- [77] R.D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Cryst., A32, 751-767, (1976).

- [78] Y.Q. Jia, *Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions*, J. of Solid State Chem., **95**, 184-187 (1991).
- [79] Manual do Espectrofotômetro VARIAN modelo CARY 17 D (1976).
- [80] Manual do usuário do sistema de operação OLIS v.14.09.
- [81] Manual do usuário do sistema laser sintonizável da OPOTEK (1996).
- [82] Manual de instruções do Laser de Neodímio chaveado da Quantel modelo Brilliant B (1996).
- [83] A. Ellens , H. Andres, A. Meijerink e G. Blasse, *Spectral line broadening study of the trivalent lanthanide ion series. I. Line broadening as a probe of the electron phonon coupling strength*, Phys. Rev B, 55(1),173-179 (1997).
- [84] A. Ellens , H. Andres, M.L.H. ter Heerdt, R.T. Wegh, A. Meijerink e G. Blasse, *Spectral line broadening study of the trivalent lanthanide ion series. II. The variation of the electron phonon strength through the series*, Phys. Rev B, 55(1),180-186 (1997).
- [85] A. Ellens, S. Schenker, A. Meijerink e G. Blasse, *Vibronic transitions of Tm^{3+} in various lattices. A comparison with Pr^{3+} , Eu^{3+} and Gd^{3+}* , J. Lumin., 72-74, 183-184, (1997).



M22314

ipen



**GOVERNO
FEDERAL**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Prof. Linu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP 05508-000
Fone (0XX11) 3816-9000 - Fax (0XX11) 3812-3546
SÃO PAULO - São Paulo
[Http://www.ipen.br](http://www.ipen.br)

O ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e associada à Universidade de São Paulo para fins de ensino de Pós-Graduação.