



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DOS PROCESSOS DE  
TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA RELEVANTES PARA  
OBTENÇÃO DE AÇÃO LASER DO HÓLMIO NO CRISTAL  
Er:Tm:Ho:YLF**

**LUIZ VICENTE GOMES TARELHO**

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

Orientador:  
Dr. Laércio Gomes

São Paulo

1995

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

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DOS PROCESSOS DE  
TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA RELEVANTES PARA  
OBTENÇÃO DE AÇÃO LASER DO HÓLMIO NO CRISTAL  
Er:Tm:Ho:YLF**

**LUIZ VICENTE GOMES TARELHO**



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear

Orientador : **Dr. Laércio Gomes**

**SÃO PAULO**

**1995**

Aos meus pais e à minha irmã.

## AGRADECIMENTOS

Ao **Dr. Laércio Gomes**, pela orientação, amizade e confiança em mim depositadas.

À **FAPESP**, pelo apoio financeiro.

Ao **Dr. Spero Penha Morato**, por me receber nesta instituição e permitir a realização do projeto.

Às **Dr<sup>as</sup>. Denise Maria Zezell, Lilia Coronato Courrol e Marly Bueno de Camargo** pela participação e interesse constantes.

À **MsC. Izilda Márcia Ranieri**, pelo crescimento das amostras.

Ao **Dr. Gessé Eduardo Calvo Nogueira**, ao **Dr. Wagner E. Rossi**, ao **MsC. José Roberto Berreta e Bch. Fábio Eduardo da Costa**, pela confecção da cavidade e teste da ação laser do cristal.

À **Dra. Vera Lúcia R. Salvador** e ao **Wilson S. Scapin** pela análise das amostras por fluorescência de raios X.

Ao **Ricardo, Puig e Greg** pelas confecções do software de automatização do box-car, de conversão dos dados do lock-in, e dos desenhos de AutoCad, respectivamente.

Aos colegas : **Anderson, Aninha, Andrea, Enoch, Evely, Fábio, Fernanda, Inez, Jean, Jun, Lídia, Luciano, Nick, Paulo Sérgio, Patrícia, Renata, Sílvia, Solange, Vanessa, Marcelo, Marcos, Milton**, pela amizade e incentivo.

À **Sueli e Elsa**, pela amizade, eficiência e atenção.

Ao **Valdir, Marcão e Paulinho** pela eficiência.

A todos os demais que contribuíram direta ou indiretamente para esse trabalho.

Muito Obrigado.

# **ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA RELEVANTES PARA OBTENÇÃO DE AÇÃO LASER DO HÓLMIO NO CRISTAL Er:Tm:Ho:YLF**

**Luiz Vicente Gomes Tarelho**

## **RESUMO**

Existem vários processos de transferência de energia entre os íons de Er, Tm e Ho em um cristal de YLF que podem ser estudados utilizando-se o método de Förster-Dexter. Foram estudados alguns processos de transferência de energia responsáveis pela ação laser dos íons de Hólmio, particularmente as transferências de energia dos primeiros estados excitados dos sensitizadores Er e Tm para o aceitador Ho. Os processos de retro-transferência de energia, ou seja transferência de volta da energia cedida pelos sensitizadores, também foi estudada para minimizar as perdas do sistema.

Outro fator importante para a compreensão da ação laser do Hólmio numa matriz é o mecanismo de difusão da energia entre os íons sensitizadores proveniente do mecanismo de migração de excitação anteriormente à transferência de energia para o Ho. Foi desenvolvido um modelo estatístico que permite a determinação do raio de difusão da energia para cada sensitizador na ausência e presença do aceitador.

Pode-se determinar a probabilidade de transferência de energia dos sensitizadores para o aceitador, levando-se em conta a competição com a retro-transferência e o auxílio da difusão de energia.

Um modelo do meio laser ativo baseado em grandezas espectroscópicas fundamentais foi desenvolvido para permitir a maximização da ação laser, sendo possível determinar as concentrações ideais de sensitizadores e de ativador.

# **SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE ENERGY TRANSFER PROCESSES IMPORTANT TO OBTAIN HOLMIUM LASER ACTION IN THE Er:Tm:Ho:YLF**

**Luiz Vicente Gomes Tarelho**

## **ABSTRACT**

There are several processes of energy transfer between Er, Tm and Ho ions in YLF crystal that could be evaluated using the Förster-Dexter method. Energy transfer processes, important to understand Holmium laser action, were studied, specially involving the energy transfer between the first excited states of Er and Tm donors and Ho acceptor. The back-transfer processes were evaluated too in order to minimize the system losses.

Another important process to understand Ho laser action in the host is the energy diffusion mechanism between donor ions due to excitation migration processes which take place before the energy transfer to Ho. The proposed model of energy transfer was developed to include the diffusion mechanism between donors in the absence and presence of the acceptors.

The energy transfer probability was evaluated including the back-transfer processes besides the diffusion assistance.

A laser medium model based on the fundamental spectroscopic parameters was used in order to determine the ideal donor acceptor concentrations in order to maximize the laser action of Ho at 2,1  $\mu\text{m}$ .

# SUMÁRIO

## I. Introdução

I.1.	O laser	1
I.2.	Lasers de Terras-Raras	5
I.3.	Objetivos	10

## II. Descrição dos sistemas

II.1.	Matriz Hospedeira	11
II.2.	Crescimento dos cristais	13
II.3.	Os Elementos Terras-Raras	15
II.4.	O meio laser ativo Er:Tm:Ho:YLF	18

## III. Considerações Teóricas

III.1.	Espectroscopia ótica dos lantanídeos	25
III.2.	Íons de terras-raras em redes cristalinas	27
III.3.	Processos de desexcitação	30
III.3.1.	Transições radiativas	31
III.3.2.	Transições não radiativas	32
III.3.3.	Processos de relaxação cruzada	34
III.4.	Generalizações das relações de Einstein	35
III.4.1.	Método da Reciprocidade ou de McCumber	36
III.4.2.	Método de Füchtbauer-Ladenburg	37
III.4.3.	Relação de Integração	37

III.5.	Modelos de transferência de energia	38
III.6.1.	Método de Förster-Dexter	38
III.6.2.	Modelo de Miyakawa-Dexter	40
III.6.3.	Modelo de Förster-Burshstein	41
III.6.4.	Modelo de Inokuti-Hirayama	43
III.6.5.	Modelo de Yokota-Tanimoto	44
III.6.6.	Modelo de Huber	44

#### **IV. Resultados e Discussão**

IV.1.	Preparação de amostras	47
IV.2.	Espectroscopia de absorção ótica	49
IV.3.	Determinação dos espectros de secção de choque	52
IV.4.	Generalização do método de Förster-Dexter	55
IV.5.	Determinação dos microparâmetros de interação	57
IV.5.1.	Parâmetros de migração de excitação	58
IV.5.2.	Parâmetros de transferência direta e retrotransferência	60
IV.6.	Descrição macroscópica dos processos de transferência de energia.	68
IV.6.1.	Modelo de difusão de energia	69
IV.6.2.	Determinação das probabilidades e eficiências de transferência de energia.	82
IV.7.	Espectroscopia de Emissão Luminosa	94
IV.8.	Espectroscopia de emissão com resolução temporal	102
IV.8.1.	Determinação dos tempos de decaimento luminescente	103

IV.9.	Modelo de meio laser ativo Er:Ho:YLF	109
IV.10.	Determinação das concentrações ótimas de Er e Tm para o meio laser ativo Er:Tm:Ho:YLF	121

## **VI. Conclusão**

VI.1.	Microparâmetros de interação	127
V.2.	Eficiências de transferência de energia	128
V.3.	Determinação das concentrações ideais	129
V.4.	Conclusão Geral	130

## **Apêndice**

Apêndice A	131
Apêndice B	132
Apêndice C	137

## **Referências Bibliográficas**

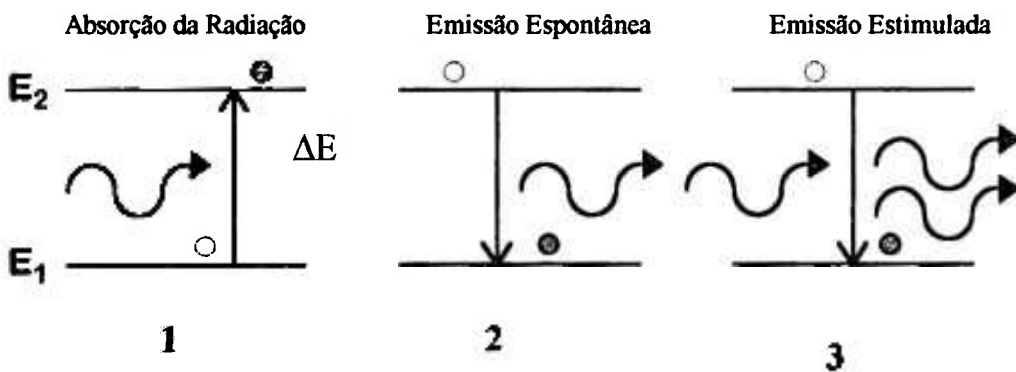
# Cap. I

# INTRODUÇÃO

## I.1. O LASER

Um LASER ( Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation ) é um amplificador de luz que é capaz de produzir um feixe de fótons intenso com propriedades escalares e vetoriais idênticas ( frequência, fase , direção de propagação e polarização ). Como resultado dessa identidade, o feixe tem características como : monocromaticidade, coerências espacial e temporal e unidirecionalidade. Os princípios de ação laser são baseados nos conceitos de emissão estimulada de radiação e inversão de população <sup>[1]</sup>.

Einstein descreveu os processos que podem ocorrer à radiação interagindo com a matéria, utilizando um sistema quântico de dois níveis para o qual podem ocorrer os três processos prováveis esquematizados na figura I.1 e descritos a seguir.



**Figura I.1** - Diagrama esquemático dos processos de interação da radiação luminosa com um sistema quântico de dois níveis. <sup>[2]</sup>

1. Absorção da radiação incidente : promove uma transição ótica permitida entre os estados quânticos, com transição eletrônica do estado fundamental  $E_1$  para o estado excitado  $E_2$ .

2. Emissão espontânea de radiação eletromagnética : é decorrente da transição eletrônica de um estado excitado  $E_2$  para o fundamental  $E_1$  , conservando-se a energia total do sistema.

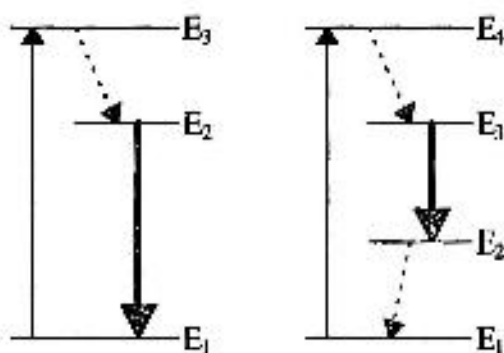
3. Emissão estimulada de radiação : ocorre devido à perturbação que um fóton causa no sistema provocando uma desexcitação para o nível fundamental pela emissão de um fóton ressonante com a energia do fóton perturbador . Esta é uma propriedade de partículas regidas pela estatística de Bose-Einstein que admite a condensação de partículas no mesmo estado quântico.

Pode-se descrever esses processos a partir dos coeficientes de Einstein  $A$  e  $B$ , relacionados à emissão espontânea ( $A$ ) e às absorção e emissão estimuladas ( $B$ ). Esses coeficientes denotam a taxa ou probabilidade ( $s^{-1}$ ) de que ocorra a transição descrita no processo. Definindo as energias dos níveis superior e inferior como sendo  $E_2$  e  $E_1$  e as populações do nível superior e inferior como  $N_2$  e  $N_1$ , respectivamente, onde  $N_1 > N_2$  de acordo com a distribuição estatística de Boltzmann . Porém, quando um fóton ressonante ( $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ ) interage com o sistema de dois níveis, ele pode interagir com uma partícula no estado fundamental 1 e ser aniquilado num processo de absorção, com probabilidade de ocorrência proporcional a  $B_{12}N_1$ . Alternativamente, ele pode interagir com uma partícula no estado excitado 2 e gerar um segundo fóton de características idênticas, com probabilidade de ocorrência proporcional a  $B_{21}N_2$ . Para que haja uma amplificação do feixe de fótons interagente com o sistema de níveis  $N_1$  e  $N_2$ , deve-se obter  $N_2 > N_1$ , situação denominada de inversão de população. A probabilidade de ocorrência de emissão espontânea de fótons com fase, polarização e direção de propagação aleatórias proporcional a  $A_{21}N_2$ , é responsável pela depopulação do estado 2, acarretando a existência de um valor mínimo para ( $N_2 - N_1$ ), que dará início à ação laser. Tal condição é denominada limiar de inversão.

Existem dois elementos constituindo um laser : o meio laser ativo e a cavidade ressonante Essa última é o elemento responsável pelo confinamento da emissão estimulada por realimentação óptica. Algumas perdas relacionadas à configuração da cavidade laser podem contribuir para o aumento do limiar de inversão. Porém, o principal fator limitante está relacionado ao meio laser ativo, tornando-se necessário compreender as propriedades convenientes ao meio laser

ativo . O meio laser ativo é constituído pelo cristal hospedeiro transparente às radiações de interesse e pelo íon ativador dopante que será responsável pela ação laser no intervalo de interesse.

O conceito mais importante para obtenção de ação laser é sem dúvida a obtenção da inversão de população entre dois níveis de energia . Num sistema de três níveis tal que  $E_3 > E_2 > E_1$  com um decaimento rápido entre os níveis 3 e 2 e um decaimento lento entre 2 e 1 é possível utilizar uma radiação de energia (  $E_3 - E_1$  ) para promover os elétrons para o nível 3, como está esquematizado na figura I.2 . Devido ao decaimento rápido (  $3 \rightarrow 2$  ) pode-se obter a inversão de população entre níveis 2 e 1. O nível 2 é denominado nível laser superior enquanto o nível 1 é denominado nível laser inferior. O laser de rubi é um bom exemplo de um laser de três níveis. No entanto, obter a inversão de população entre o estado fundamental e um estado excitado é difícil porque inicialmente todos os átomos estão no estado fundamental e é preciso ter mais de metade da população no segundo nível para obtermos uma inversão da população.



**Figura I.2** - Diagrama esquemático dos sistemas de três e quatro níveis. <sup>[3]</sup>

Um sistema mais simples de quatro níveis e que nos permita criar inversão da população entre dois estados excitados, é aquele esquematizado na figura I.2. Inicialmente todos os átomos estão no estado fundamental e nenhum nos estados excitados 2, 3 e 4 . O decaimento entre o nível 4 e 3 é rápido e portanto, o bombeamento entre os níveis 1 e 4 produz imediatamente uma inversão de

população entre os níveis 3 e 2. Como o nível 2 começa a ser populado devido à emissão estimulada, a inversão de população decresceria caso o problema não fosse minimizado escolhendo-se sistemas em que o decaimento entre o segundo nível e o fundamental seja rápido. Um laser de He-Ne é um exemplo de laser de quatro níveis.

O laser de Ho:YLF é um sistema que apresenta características mistas, e é chamado de quasi-quatro níveis. Apesar de ser um sistema de três níveis à temperatura ambiente, ele se comporta como um sistema de quatro níveis a baixas temperaturas, devido à distribuição da população do estado fundamental entre os sub-níveis Stark que formam dois grupos de linhas  $G_1$  e  $G_2$  separados por  $145 \text{ cm}^{-1}$ , como esquematizado na figura I.3. O nível laser inferior apresenta um “gap” de energia entre os níveis Stark que o compõe e a baixas temperaturas somente o grupo de níveis inferiores ao “gap” estão populados fazendo com que somente a transição radiativa para o sub-nível superior  $G_2$  possua ganho para ação laser.

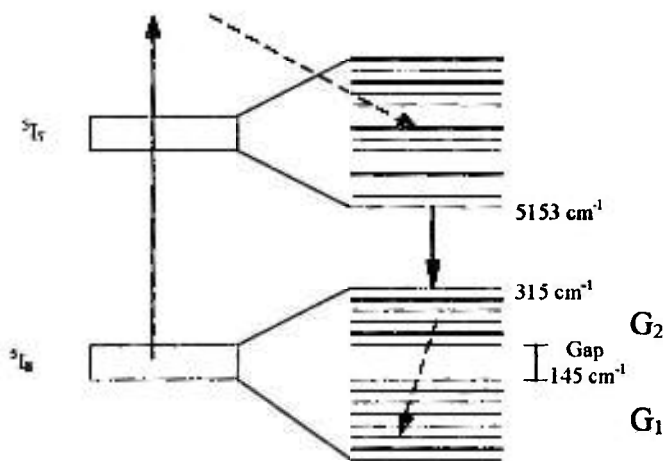


Figura I.3 - Diagrama esquemático do laser de Hólmio em YLF.

## I.2. LASERS DE TERRAS-RARAS

Atualmente existe um interesse crescente no desenvolvimento de lasers de íons de terras-raras que operem na região do infravermelho médio, com grandes possibilidades de aplicações médicas e odontológicas, inclusive, despertando interesse de companhias como SEO ( Schwartz Electro-Optics - Orlando, FL ), Coherent Medical ( Palo Alto , CA ) e Quantronix ( Smithtown, NY ) para o desenvolvimento de lasers de Hólmio para tais aplicações. <sup>[4,5]</sup>

Como o tecido biológico humano contém em geral uma grande quantidade de água, a profundidade de absorção da água em um comprimento de onda específico determina o tipo de efeito da interação do laser com os tecidos: coagulação volumétrica para grandes profundidades de penetração , ablação e corte para pequenas profundidades. <sup>[6]</sup>

Pode-se observar na figura I.4 que as emissões de lasers de íons de terras-raras ( 3 + ) que operam nessa região são fortemente absorvidas pela água, afetando somente as camadas externas dos tecidos.

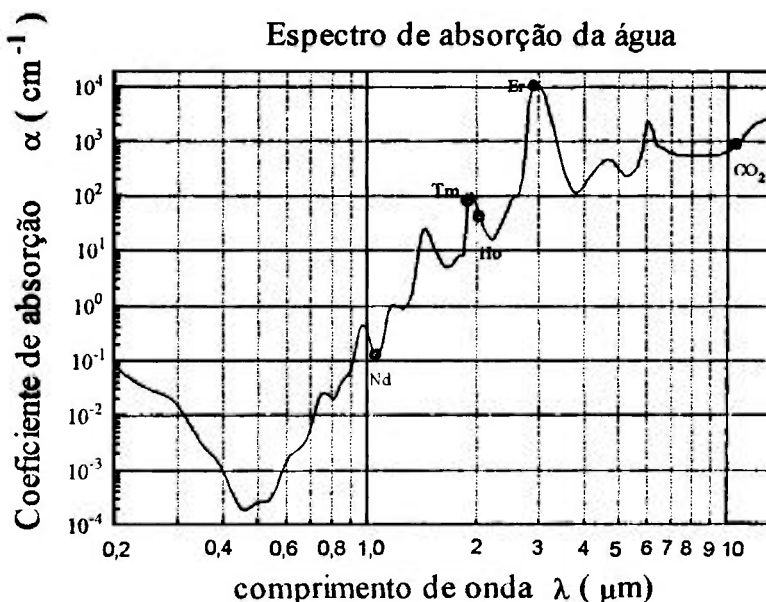


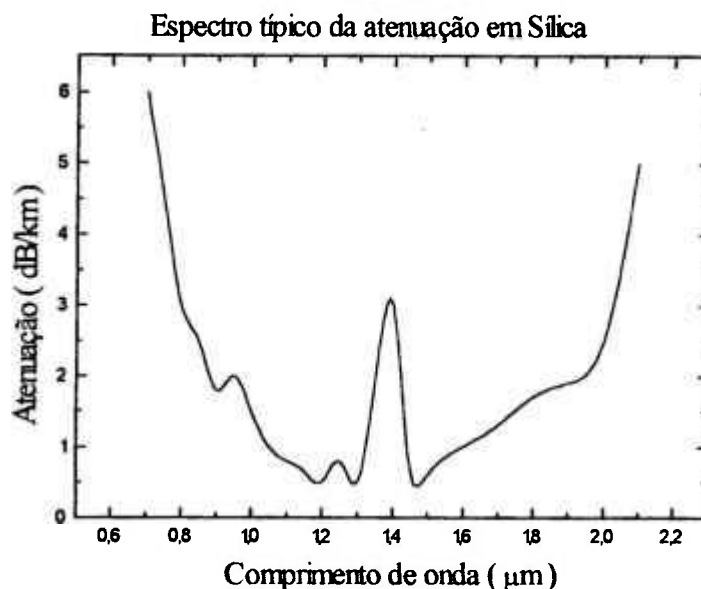
Figura I.4 - Espectro de absorção da água. <sup>[6]</sup>

Apesar do interesse atual, a ação laser dos íons terras-raras Er, Tm e Ho já era conhecida desde os anos 60. Em 1962 Johnson, Boyd e Nassau<sup>17)</sup> observaram pela primeira vez a ação laser do íon de Hólmio na região do comprimento de onda de 2,065  $\mu\text{m}$ , nos laboratórios da AT&T Bell Telephone sob condições de bombeamento com lâmpada. Porém a descoberta da ação laser de outro membro do mesmo grupo, o Neodímio, sobrepujou os demais devido à sua maior eficiência. A linha de emissão do Neodímio próxima à 1  $\mu\text{m}$  tem uma larga faixa de aplicações, tanto na pesquisa científica quanto no processamento de materiais industriais, bem como na detecção de alvos para aplicação militar.

No entanto, a radiação laser de 1  $\mu\text{m}$  não é segura para exposição ocular tornando-a potencialmente prejudicial para utilização como radar a laser LIDAR ( Light Detection and Ranging ). Ela também penetra profundamente no tecido humano em muitas aplicações médicas, o que fez reviver o interesse em lasers do tipo do Neodímio operando em comprimentos de onda mais longos.

Ambos lasers de Hólmio e Túlio emitem na região de 2  $\mu\text{m}$ , um comprimento de onda seguro à exposição ocular ( eye-safe), que não afeta a retina, oferecendo um bom conjunto de características para aplicações em cirurgia. Além disso eles possuem boa transmissão por fibras óticas de sílica ( Figura I.5 ), oferecendo aos cirurgiões um sistema de transmissão do feixe luminoso prático.

A FDA ( Food and Drug Administration ) aprovou a utilização de lasers de Hólmio em 2,065  $\mu\text{m}$  para procedimentos cirúrgicos, que lentamente se tornaram produtos comerciais padrão. Lasers de Túlio operando em 1,9  $\mu\text{m}$  são promissores, e estão sendo desenvolvidos rapidamente.



**Figura I.5** - Espectro de atenuação do laser em fibra de sílica.

Os lasers de Érbio operam próximo de  $3 \mu\text{m}$ , onde há maior absorção da água, tornando-o atrativo para o corte de ossos e perfuração de dentes. No entanto a construção da cavidade laser para operação nessa região espectral é tecnologicamente difícil devido à presença de vapor d'água intracavidade, dificultando a operação estável do sistema. Além disso há a dificuldade na construção do sistema de transmissão do feixe, que necessita a utilização de fibras especiais como de safira ou de vidros fluoretos.

No contexto apresentado anteriormente, o laser de Hólmio mostrou-se o mais promissor, porém como o íon de Hólmio no cristal possui algumas poucas linhas de absorção fracas nos comprimentos de onda emitidos pelas lâmpadas de bombeamento, dever-se-ia aumentar a concentração do íon para aumentar a potência absorvida das lâmpadas. Entretanto, o laser de Ho opera como um sistema de três níveis a 300 K e aumentar a concentração de Hólmio dificulta a inversão de população devido ao aumento da população térmica do estado fundamental, tornando necessário a baixa concentração de Hólmio ( $\sim 0,5\%$ ). Pode-se aumentar a potência absorvida da lâmpada adicionando outros íons de terra-rara aos cristais laser que absorvam mais a energia da lâmpada e transfiram a

excitação para o íon de Hólmio. Estes íons são os íons sensitizadores presentes em concentrações altas e sem comprometer a inversão de população dos íons de Ho. Particularmente, adicionar ambos os íons de Érbio e Túlio no cristal hospedeiro de YAG (  $Y_3Al_5O_{12}$  ) resultou numa operação com 5% de eficiência para um bombeamento contínuo por lâmpada de Tungstênio, com energia de saída da ordem de 15 W <sup>[8]</sup>.

A utilização de diferentes íons no cristal deu margem ao termo YAG alfabético ou  $\alpha\beta$ YAG como apelido para a designação do material laser Er,Tm,Ho:YAG. Os diferentes íons de terras-raras podem substituir facilmente o íon de Y na rede cristalina.

Em 1971 foi obtida a operação laser pulsada do Hólmio em 2,065  $\mu$ m à temperatura ambiente no cristal  $\alpha\beta$ YLF <sup>[9]</sup>, pelo grupo Sanders Associates ( Nashua, NH ) e MIT ( Cambridge, MA ). Esse novo cristal hospedeiro YLF (  $LiYF_4$  ) mostrou-se relativamente eficiente e por um período dos anos 70, Sanders Associates comercializaram um sistema laser  $\alpha\beta$ YLF refrigerado criogenicamente, bombeado por lâmpada de Tungstênio.

A grande revolução na tecnologia de lasers de Hólmio se deu na ex-União Soviética em 1985 quando foi descoberto por Antipenko e colaboradores, que a substituição do Érbio pelo Crômio no cristal de  $\alpha\beta$ YAG permitia energias de limiar menores e operação pulsada mais eficiente à temperatura ambiente <sup>[10]</sup>. Isso decorre do fato da banda de absorção do Crômio (  $3+$  ) ser muito larga devido ao forte acoplamento elétron-fônon observado em muitos íons de metais de transição d. Porém, o íon de Crômio não pode ser adicionado no cristal de YLF devido à simetria do sítio substitucional não ser cúbica ( apropriada para o íon ).

Para aumentar a eficiência dos lasers de Hólmio em cristais fluoretos como o YLF, não basta adicionar qualquer concentração de íons sensitizadores para aumentar a absorção da energia incidente. Deve-se primeiramente estudar qual a melhor concentração que atuará mais efetivamente no processo de transferência de energia. Para tanto é necessária uma melhor compreensão dos mecanismos de transferência de energia entre os diversos íons envolvidos e a determinação das

eficiências de transferência em função das concentrações dos íons. Desse modo, será possível determinar as concentrações ideais dos íons sensitizadores e a maximização da ação laser, para se obter um laser mais eficiente.

Num artigo <sup>[4]</sup> que descreve a otimização da ação laser desenvolvida na empresa SEO, o processo é separado em dois aspectos: a determinação das melhores concentrações de dopante e confecção de espelhos mais duráveis.

Existe colaboração com vários crescedores de bastões laser tentando várias concentrações diferentes de dopantes para aumentar a eficiência laser. Esse processo continua até que uma combinação satisfatória seja formulada. Tal método pode ser denominado de determinação por exclusão.

O outro aspecto, o desenvolvimento de melhores espelhos para o confinamento, exige o desenvolvimento de filmes finos mais resistentes, pois os fatores limitantes codependentes para a otimização da cavidade são: o potencial de dano do filme do espelho de saída e a refletividade ótima do espelho de saída. Quanto mais alta for a refletividade do espelho de saída, menor será o limiar de ação laser. Um limiar de ação laser baixo reduzirá a carga de suprimento de potência para as lâmpadas de bombeamento, permitindo uma maior vida útil das mesmas. Infelizmente, isto aumenta a potência intra-cavidade, que por sua vez aumenta o potencial de dano dos filmes finos utilizados. A otimização necessária está relacionada ao avanço da tecnologia dos processos de deposição dos filmes em substratos, não havendo uma limitação forte que não seja tecnológica.

O processo de determinação das melhores concentrações de dopantes no bastão laser é o verdadeiro fator limitante para a maximização da eficiência do meio laser ativo. O presente trabalho desenvolveu uma metodologia que atende a esse tipo de necessidade, evitando o método de determinação por exclusão. As concentrações que promovem a maior eficiência do meio laser são determinadas a partir de estudos espectroscópicos de amostras, sem a necessidade de testes intra-cavidade.

### **I.3. OBJETIVOS**

Caracterização dos cristais de YLF dopados com íons de Érbio , Túlio e Hólmio utilizando-se técnicas ópticas convencionais para a obtenção de parâmetros espectroscópicos fundamentais.

Determinação dos processos de transferência de energia entre íons de mesma espécie e entre espécies diferentes, dando ênfase aos processos de migração da excitação ( responsável pela difusão da energia incidente entre íons doadores ) e de transferência de energia entre íons doadores e aceitadores ( responsável pela população eficiente do nível laser superior ).

Determinação das concentrações ótimas dos íons sensitizadores ( Érbio e Túlio ) que maximizem a absorção da luz incidente bem como a transferência de energia que seja a mais eficiente para o íon ativador Hólmio . Determinação da concentração ótima do ativador que favoreça a inversão de população e conseqüentemente maior eficiência laser em 2,065  $\mu\text{m}$  .

Modelamento do funcionamento do laser de Hólmio em 2,065  $\mu\text{m}$  a partir dos parâmetros espectroscópicos fundamentais para o bombeamento pulsado com lâmpada de xenônio.

## Cap. II

# DESCRIÇÃO DOS SISTEMAS

## II.1. MATRIZ HOSPEDEIRA

As propriedades de um laser decorrem essencialmente das propriedades espectroscópicas da espécie laser ativa. A matriz hospedeira tem o papel primordial de prover as condições físicas para sediá-la no estado de carga ( $3+$ ), simetria do campo cristalino, concentração ideal permitida, perfil de dopagem e transparência ótica na região de interesse.

O  $\text{LiYF}_4$ , ou YLF, é um cristal hospedeiro para íons de terras-raras ( $\text{TR}^{3+}$ ) que ocupam substitucionalmente a posição do Ítrio ( $\text{Y}^{3+}$ ) na rede cristalina, sem compensação de carga. Devido à contração lantanídea, os íons de Hólmio, Érbio e Túlio têm raio atômico próximo ao raio do Ítrio ( Tabela II.2 pg 16 ), favorecendo o processo de dopagem.

Sendo o YLF um cristal biaxial, os parâmetros de rede são dados por  $a = b = 5,155(5) \text{ \AA}^*$  e  $c = 10,747(7) \text{ \AA}$ ,<sup>[11]</sup>. Esse cristal possui estrutura do tipo “scheelite” ( Figura II.1 ), pertence ao grupo espacial tetragonal  $C_{4h}^6$  e tem 2 moléculas por célula primitiva. O íon de terra-rara ocupa substitucionalmente a posição do Ítrio com simetria  $S_4$ .

O índice de refração do cristal é 1,44 em  $1,06 \mu\text{m}$  e sua densidade é  $3,99 \text{ g/cm}^3$  para o cristal puro e  $5,07 \text{ g/cm}^3$  para o cristal triplamente dopado<sup>[13]</sup>.

Uma das características importantes para a compreensão de uma rede cristalina está relacionada às características da vizinhança de um íon. Para o estudo proposto é suficiente o conhecimento da distância entre vizinhos, apresentada na tabela II.1<sup>[12]</sup>.

\* O número entre parêntese refere-se à incerteza atribuída ao último algarismo significativo, no caso, outra notação seria  $5,155 \pm 0,005 \text{ \AA}$

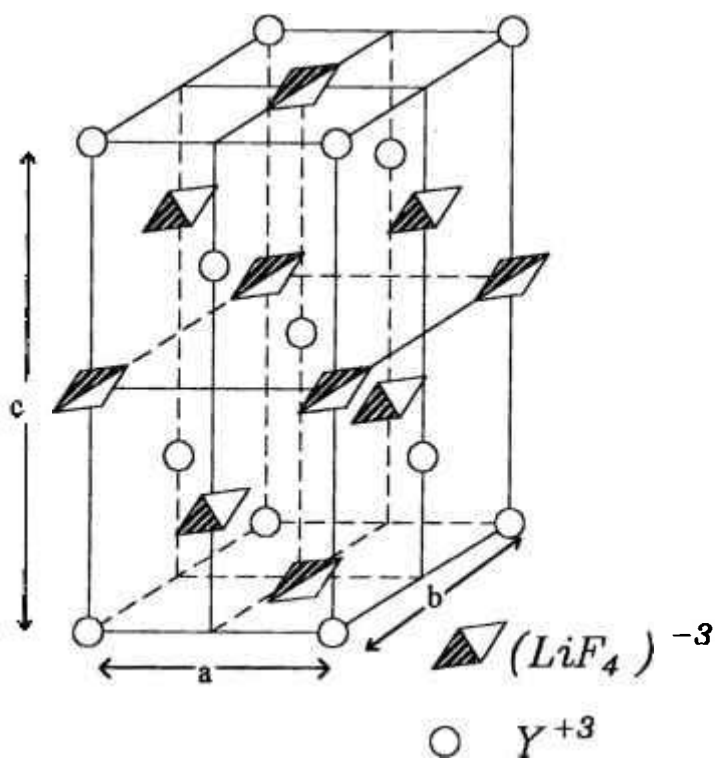


Figura II.1 - Estrutura cristalina da célula elementar do YLF <sup>[11]</sup>.

Tabela II.1 - Características das vizinhanças do Ítrio no YLF <sup>[12]</sup>.

Vizinhança	Distância de separação entre pares ( Å )	Número de sítios equivalentes
1 <sup>a</sup>	3,72	4
2 <sup>a</sup>	5,16	4
3 <sup>a</sup>	6,36	8
4 <sup>a</sup>	6,49	8
5 <sup>a</sup>	7,29	4
6 <sup>a</sup>	8,19	4

## II.2. CRESCIMENTO DOS CRISTAIS

Os cristais estudados foram crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais da Supervisão de Materiais Optoeletrônicos, através do método de Czochralski<sup>\*</sup>, a partir de uma mistura rica em 2 mol % de LiF ( com uma razão molar de 0,51/0,49 LiF/YF<sub>3</sub> ). Monocristais transparentes foram extraídos do cristal tendo dimensões aproximadas de 3 cm de diâmetro e 4 cm de comprimento. Esses cristais são geralmente crescidos livres de defeitos e impurezas exibindo boa qualidade ótica e sem espalhamento visível de luz .

O crescimento desses cristais foi efetuado em fornos com aquecimento resistivo alimentado por um gerador de frequência . O material fundido foi colocado numa barquinha de grafite . O material de partida utilizado tinha pureza de 0,9999 ( LiF, YF<sub>3</sub> e fluoretos de terra-rara ). Esses componentes foram colocados em proporções próprias diretamente na barquinha e misturados “in situ” antes do processo de crescimento. A atmosfera utilizada foi HF à uma taxa de fluxo moderada mantida durante o melting e no ciclo de crescimento.

O fluoreto de Ho pode ser adicionado ao sistema YLF formando uma solução sólida até 10 mol %, havendo precipitação do soluto após esse nível de dopagem devido à incongruências do diagrama de fase YF<sub>3</sub>-HoF<sub>3</sub>, permitindo porém uma dopagem em 100 mol % ( LiHoF<sub>4</sub> ). Os demais sensitizadores Er e Tm permitem dopagens contínuas até 100 mol % ( ou seja LiErF<sub>4</sub> e LiTmF<sub>4</sub>).

O material em fusão foi equilibrado a uma temperatura alta e constante por 12 horas, para assegurar a fusão completa e propiciar a mistura de todos os componentes. O crescimento foi iniciado com uma semente orientada na direção 100 e os cristais foram orientados com o eixo *a* ao longo da direção de crescimento. O puxamento foi efetuado com uma taxa constante a cada hora, mantendo-se também a rotação constante do cristal. Com esses parâmetros e os

---

<sup>\*</sup> “Growth of LiYF<sub>4</sub> crystal doped with Holmium, erbium and Thulium “- I.M.Ranicri et all, aceito para publicação no Journal of Crystal Growth.

gradientes apropriados ajustados, uma fina interface sólido- líquido de forma convexa foi mantida durante o crescimento para o tamanho dos boules mencionados acima.

O controle de temperatura e os gradientes foram suficientemente estáveis para que o diâmetro do cristal fosse uniforme, sem o uso de controles de retroalimentação. Após o crescimento o cristal foi resfriado lentamente até a temperatura ambiente, a uma taxa de 100° C por hora. Dessa forma os cristais foram obtidos livres de trincas.

### II.3. OS ELEMENTOS TERRAS - RARAS

Os elementos denominados terras-raras são os elementos de transição interna : lantanídeos além do Lantânio, Ítrio e o Escândio que devido às suas afinidades químicas e físicas podem ser considerados pertencentes ao grupo <sup>[13]</sup>.

Os elementos Lantânio , Ítrio e Escândio formam um íon 3+ similar ao dos lantanídeos com estrutura eletrônica semelhante àquela de gás nobre , possuindo raios atômicos e iônicos próximos dos valores correspondentes aos dos lantanídeos. O Ítrio , por exemplo apresenta raio atômico e iônico correspondentes aos do Gadolínio e Érbio, respectivamente. Na tabela *II.2* podemos observar os raios atômico e iônico desses elementos.

Os elementos lantanídeos ou lantanóides são originalmente conhecidos como terras-raras devido à sua ocorrência em misturas óxidas ( arcaicamente denominadas terras ). Eles não são elementos raros e a abundância absoluta na litosfera é relativamente alta <sup>[14]</sup>.

Os íons de terras-raras têm em comum a camada interna 4f semipreenchida, que é comprimida e blindada do ambiente externo por uma camada fechada  $5s^25p^6$ , causando uma sensibilidade mínima dos níveis eletrônicos às perturbações da vizinhança, isto é, o campo cristalino da vizinhança impõe apenas pequenas perturbações à camada interna 4f <sup>[15,16]</sup>.

Devido à blindagem mencionada acima, a Hamiltoniana de um sistema composto por um lantanídeo numa matriz cristalina deve ser resolvida levando-se em conta uma aproximação de campo fraco.

Tabela II.2 - Algumas propriedades químicas dos elementos terras-raras.

Número Atômico	Símbolo	Configuração fundamental	Configuração Íon <sup>3+</sup>	Raio Atômico	Raio Iônico <sup>3+</sup>
21	Sc	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]	1.641 Å	0.68 Å
<b>39</b>	<b>Y</b>	<b>[Kr] 4d<sup>1</sup>5s<sup>2</sup></b>	<b>[Kr]</b>	<b>1.801</b>	<b>0.88</b>
57	La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>0</sup>	1.877	1.061
58	Ce	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	1.824	1.034
59	Pr	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	1.828	1.013
60	Nd	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	1.821	0.995
61	Pm	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	1.810	0.979
62	Sm	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	1.802	0.964
63	Eu	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	2.042	0.950
64	Gd	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	1.802	0.938
65	Tb	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	1.782	0.923
66	Dy	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	1.773	0.908
<b>67</b>	<b>Ho</b>	<b>[Xe] 4f<sup>11</sup>6s<sup>2</sup></b>	<b>[Xe] 4f<sup>10</sup></b>	<b>1.766</b>	<b>0.894</b>
<b>68</b>	<b>Er</b>	<b>[Xe] 4f<sup>12</sup>6s<sup>2</sup></b>	<b>[Xe] 4f<sup>11</sup></b>	<b>1.757</b>	<b>0.881</b>
<b>69</b>	<b>Tm</b>	<b>[Xe] 4f<sup>13</sup>6s<sup>2</sup></b>	<b>[Xe] 4f<sup>12</sup></b>	<b>1.746</b>	<b>0.869</b>
70	Yb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	1.940	0.858
71	Lu	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	1.734	0.848

Número Atômico	Símbolo	Configuração
18	Ar	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
36	Kr	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
54	Xe	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>

A Hamiltoniana do sistema pode ser descrita como: <sup>[17]</sup>

$$H = T + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{s-o} + V_{cr} \quad \text{II.1}$$

onde

- T = energia cinética
- $V_{n-e}$  = energia potencial de interação entre o núcleo e os elétrons
- $V_{e-e}$  = energia potencial de interação eletrostática entre elétrons do ativador
- $V_{s-o}$  = operador de interação spin-órbita
- $V_{cr}$  = energia potencial de interação entre campo cristalino e elétrons

Utilizando-se a aproximação de campo fraco podemos solucionar a Hamiltoniana, perturbando a solução do sistema do íon livre com a interação spin-órbita e em seguida a perturbação devido ao campo cristalino. <sup>[18]</sup>

A solução da parte da Hamiltoniana que não sofre a ação do desdobramento do campo cristalino ( Efeito Stark ) é representada em notação espectroscópica, considerando-se que na aproximação de Russel-Sanders <sup>[19]</sup>, L e S são considerados bons números quânticos.

As transições que são observadas seriam proibidas pelas Regras de Laporte <sup>[19]</sup> que impediriam transições entre estados da mesma paridade, ou seja, elétrons em orbitais f com o mesmo momento angular. Porém o campo cristalino pode quebrar a degenerescência dos estados misturando os estados do nível 4f com estados vazios 6s e 5d, se a vizinhança do íon não estiver situado num centro de inversão <sup>[20, 21]</sup>. Tais transições entre os níveis oriundos dessa mistura são permitidas por dipolo elétrico forçado.

## II.4. O MEIO LASER ATIVO Er:Tm:Ho:YLF

O meio laser ativo a ser descrito é composto pelo íon ativador de Hólmio em uma matriz de YLF, apresentando emissão laser em  $2,065 \mu\text{m}$ . Na figura II.2 podemos observar o diagrama esquemático dos íons de Er, Tm e Ho numa matriz de YLF.

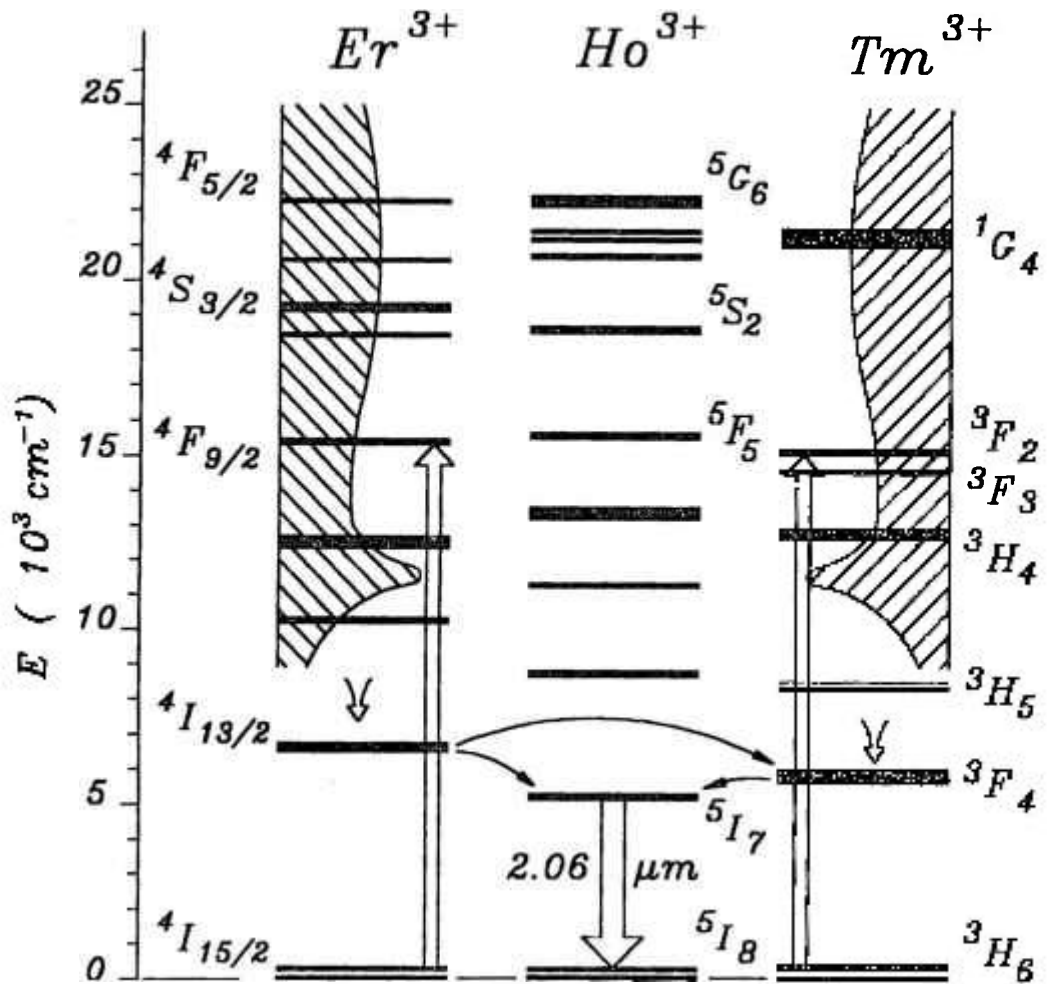
Na figura II.2, o espectro da lâmpada de Xe é representado pelas regiões hachuradas e as setas ascendentes ( $\uparrow$ ) representam a transição média induzida pelo bombeamento por lâmpada. Os níveis que se sobrepõem à emissão da lâmpada absorvem essa energia e por processos internos de conversão de energia, representados por setas descendentes curvas ( $\curvearrowright$ ), populam os primeiros estados excitados dos íons de Er e Tm.

Os processos de conversão interna podem ocorrer através de desexcitações radiativas, não radiativas e processos de relaxação cruzada, envolvendo níveis que populam mais eficientemente os níveis inferiores.

A energia transferida para os primeiros estados excitados é transferida de forma eficiente para o íon de Ho através das transferências entre o nível  $^4I_{13/2}$  do íon de Er para o nível  $^5I_7$  do íon de Ho e entre o nível  $^3F_4$  do íon de Tm para o nível  $^5I_7$  do íon de Ho. Existe ainda um processo de transferência de energia do nível  $^4I_{13/2}$  do íon de Er para o nível  $^3F_4$  do íon de Tm e este, por sua vez, transferir a energia para o nível  $^5I_7$  do Ho.

A população do nível  $^5I_7$  pelos processos de transferência de energia permite que ocorra a inversão de população e a ação laser tenha início, representada pela seta descendente ( $\Downarrow$ ).

## *Er:Tm:Ho:YLF*



**Figura II.2** - Diagrama de níveis de energia envolvendo o meio laser ativo Hólmio no YLF <sup>[22, 23, 24]</sup>, sensibilizado pelo Érbio <sup>[22, 25]</sup> e Túlio <sup>[26, 27]</sup> e os processos de transferência de energia que podem ocorrer entre primeiros estados excitados.

Através de técnicas espectroscópicas é possível determinar os processos que favorecem a emissão laser do Ho em 2,065  $\mu\text{m}$  em cristais triplamente dopados, estudando primeiramente os sistemas simplesmente dopados com os três íons isoladamente e sistemas dopados duplamente.

Devido aos processos internos descritos a hipótese de que ocorram transferências de energia somente entre os primeiros estados excitados:  $^4I_{13/2}$  (Er),  $^3F_4$  (Tm) e  $^5I_7$  (Ho) torna-se mais verdadeira principalmente tendo em vista que os processos de relaxação cruzada dos íons de terras-raras são bastante eficientes, responsáveis pela supressão de várias luminescências, e populando efetivamente os primeiros estados excitados.

Podemos afirmar que os processos mais importantes de transferência de energia devem ocorrer entre os primeiros estados excitados dos três íons, pois o bombeamento da lâmpada ( Figura II.3 ) popula os níveis superiores ao primeiro estado excitado dos íons que por processos internos de desexcitação e relaxações cruzadas transferem a energia até os primeiros estados excitados de cada íon.

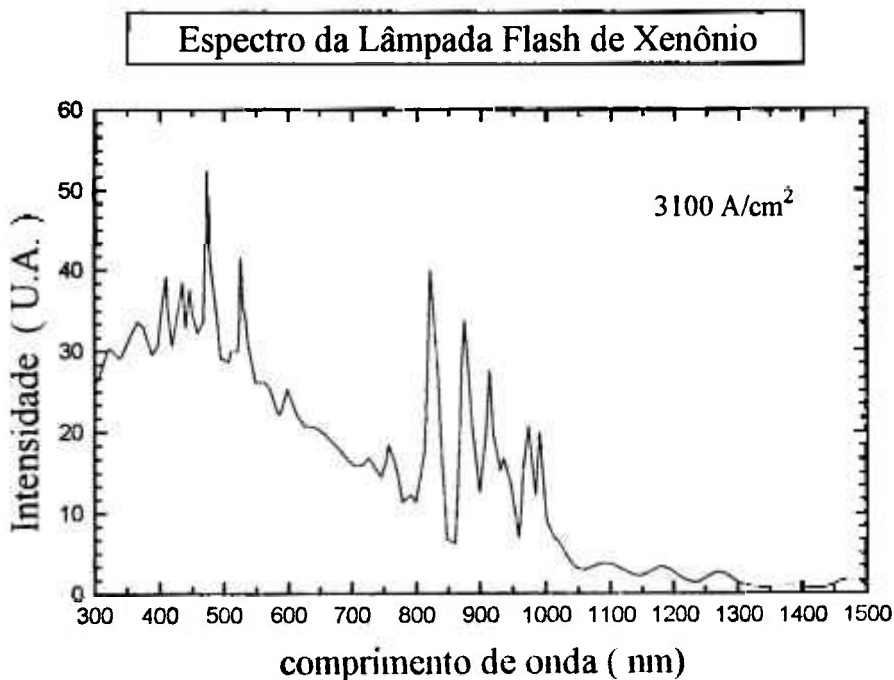


Figura II.3 - Espectro de emissão da Lâmpada flash de Xenônio.

As bandas de absorção dos íons que estiverem numa região espectral acima de 1000 nm não contribuirão muito para a absorção da energia da lâmpada pelo cristal de Er:Tm:Ho:YLF, como pode-se observar pelo espectro de emissão da lâmpada. Nas figuras II.4 , II.5 e II.6 são apresentados os espectros de absorção dos íons de Ho, Er e Tm respectivamente, na região de bombeamento da lâmpada.

Cabe lembrar que a lâmpada de bombeamento é encapsulada dentro de um tubo de quartzo e este é envolto em água ( necessário para o resfriamento da cavidade ). Portanto os comprimentos de onda abaixo de 300 nm ( região de absorção do vidro ) e acima de 1300 nm ( região de absorção da água ) não chegam até o cristal.

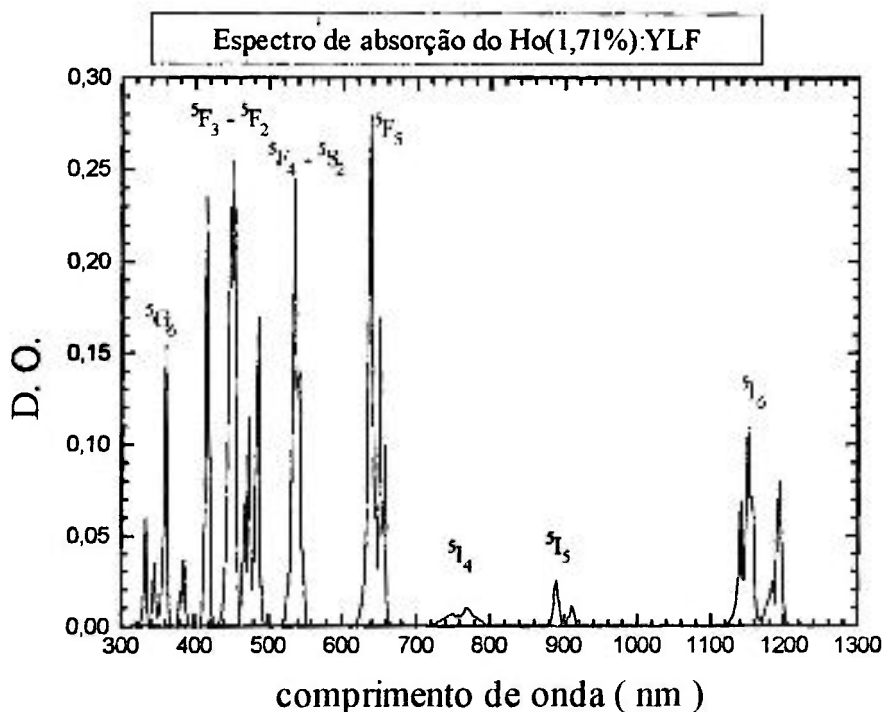


Figura II.4 - Espectro de Absorção de Ho no YLF a 300 K.

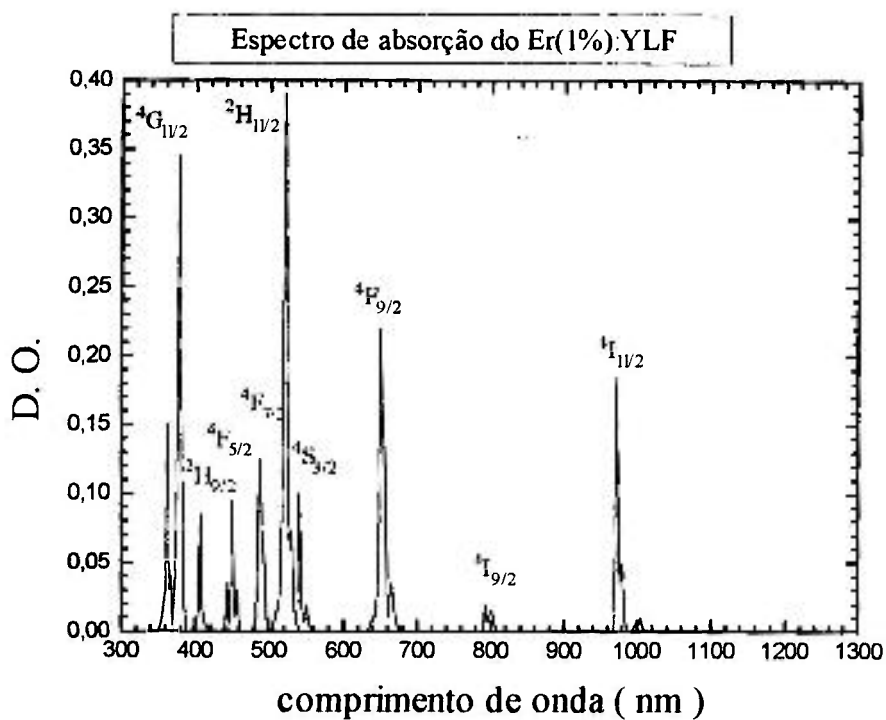


Figura II.5 - Espectro de absorção do ion de Er no YLF a 300 K.

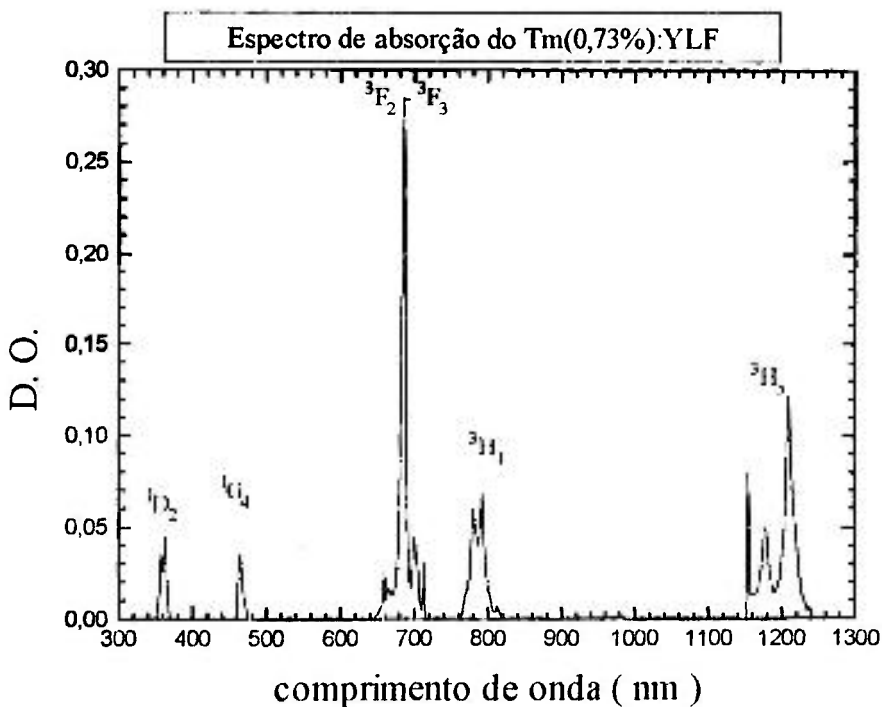


Figura II.6 - Espectro de Absorção do ion de Tm no YLF a 300 K.

Após a absorção da energia da lâmpada e a população dos primeiros estados excitados devido aos processos de desexcitação, deve-se avaliar as transferências de energia que podem ocorrer. Como dito anteriormente, assumindo-se que as transferências ocorrem somente entre os primeiros estados excitados, existem três caminhos possíveis para que a energia dos sensitizadores seja transferida para o íon ativador de Ho :

- 1)  ${}^4I_{13/2} (Er)^* \rightarrow {}^5I_7 (Ho)$ .
- 2)  ${}^3F_4 (Tm)^* \rightarrow {}^5I_7 (Ho)$ .
- 3)  ${}^4I_{13/2} (Er)^* \rightarrow {}^3F_4 (Tm)$  e posteriormente  ${}^3F_4 (Tm) \rightarrow {}^5I_7 (Ho)$ .

Tais caminhos estão relacionados aos seguintes pares de íons interagentes:

- 1)  ${}^4I_{13/2} (Er)^*, {}^5I_8 (Ho) \rightarrow {}^4I_{15/2} (Er), {}^5I_7 (Ho)$ .
- 2)  ${}^3F_4 (Tm)^*, {}^5I_8 (Ho) \rightarrow {}^3H_6 (Tm), {}^5I_7 (Ho)$ .
- 3)  ${}^4I_{13/2} (Er)^*, {}^3F_4 (Tm) \rightarrow {}^4I_{15/2} (Er), {}^3H_6 (Tm)$  e novamente 2.

Existem também processos que favorecem ou prejudicam essas transferências, e que são descritos a seguir :

a) processos de transferência entre íons de mesma espécie levando a uma maior difusão de energia entre os sensitizadores antes da transferência desta ao ativador

- 1)  ${}^4I_{13/2} (Er)^*, {}^4I_{15/2} (Er) \rightarrow {}^4I_{15/2} (Er), {}^4I_{13/2} (Er)$ .
- 2)  ${}^3F_4 (Tm)^*, {}^3H_6 (Tm) \rightarrow {}^3H_6 (Tm), {}^3F_4 (Tm)$ .
- 3)  ${}^5I_7 (Ho)^*, {}^5I_8 (Ho) \rightarrow {}^5I_8 (Ho), {}^5I_7 (Ho)$ .

b) transferências de energia do ativador para o sensitizador devolvendo parte da energia transferida.

- 1)  ${}^4I_{15/2} (Er), {}^5I_7 (Ho)^* \rightarrow {}^4I_{13/2} (Er), {}^5I_8 (Ho)$ .
- 2)  ${}^3H_6 (Tm), {}^5I_7 (Ho)^* \rightarrow {}^3F_4 (Tm), {}^5I_8 (Ho)$ .
- 3)  ${}^4I_{15/2} (Er), {}^3F_4 (Tm)^* \rightarrow {}^4I_{13/2} (Er), {}^3H_6 (Tm)$ .

No presente trabalho determinar-se-á quais processos são importantes para a compreensão do sistema triplamente dopado. Poderá ser observado que entre os processos de transferência de volta ( b ) somente o processo 2 ocorre enquanto os

dois outros são desprezíveis. Os processos de difusão por migração da excitação ( a ) são importantes para o caso dos níveis sensitizadores , processos 1 e 2. O processo 1 de migração entre íons aceitadores de Ho não auxilia o processo de transferência de energia.

# Cap. III

## CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

### **III.1. ESPECTROSCOPIA ÓTICA DOS LANTANÍDEOS**

A espectroscopia ótica de lantanídeos representou um importante papel no desenvolvimento da teoria atômica <sup>[ 28 ]</sup>. Desde a década de 30 vêm sendo desenvolvidos experimentos e modelos que permitam caracterizar os elementos lantanídeos.

Em 1934 <sup>[ 29 ]</sup> White e em 1935 <sup>[ 19 ]</sup> Condon & Shortley foram alguns dos primeiros, a determinar tentativamente os níveis de energia dos íons livres a partir da teoria atômica desenvolvida com auxílio da mecânica quântica. No entanto, até a década passada, era quase impraticável determinar todos os níveis devido à necessidade de ajustes com mais de 30 parâmetros. Em 1984 Blaise <sup>[ 30 ]</sup> e Crosswhite & Newman <sup>[ 31 ]</sup> puderam realizar independentemente tais determinações graças à velocidade e eficiência dos computadores modernos.

A espectroscopia destes íons em cristais se desenvolveu mais lentamente do que a espectroscopia de íons livres em solução aquosa. No entanto, é a espectroscopia de  $TR^{3+}$  nos sólidos que causa mais interesse e apresenta maior relevância para aplicações devido à possibilidade de alterações das propriedades dos íons quando se muda a matriz hospedeira.

A teoria atômica foi desenvolvida a partir de uma dicotomia básica: utilizar ou não a Teoria de Grupos.

Alguns pesquisadores como Slater <sup>[ 32 ]</sup>, Condon & Shortley e White afirmavam ser possível tratar tudo somente com mecânica quântica e sem a utilização da Teoria de Grupos, enquanto outros, como Weyl <sup>[ 33,34 ]</sup>, Wigner <sup>[ 35, 36 ]</sup> e van de Waerden <sup>[ 37 ]</sup> desenvolveram a teoria atômica extremamente dependente da Teoria de Grupos.

A principal restrição à utilização da Teoria de Grupos residia na abstração necessária para derivar fórmulas que pareciam intuitivas em mecânica quântica. Os dois enfoques permitiam, no entanto, abstrair o significado físico para os resultados obtidos, sendo que a diferença entre os dois enfoques era apenas uma

questão de linguagem ( e posterior desenvolvimento de intuição no entendimento da Teoria de Grupos ).

Para se determinar os números quânticos  $J$  aceitáveis após a composição de  $L$  e  $S$  por exemplo, é necessário utilizar a equação de Clebsch-Gordan <sup>[28]</sup> derivada para o grupo  $U(2)$  usando como base os monômios das duas representações irredutíveis das dimensões  $2S+1$  e  $2L+1$ , na Teoria de Grupos. No modelo vetorial descrito com auxílio da mecânica quântica, os números quânticos  $J$  aceitáveis estão relacionados aos comprimentos inteiros resultantes da soma vetorial entre  $L$  e  $S$ . O último enfoque tem uma imagem mais potente e permite maior desenvolvimento da intuição física. Em outras ocasiões como no caso da expressão de um determinado estado  $J$  como uma superposição de auto-estados de  $S$  e  $L$ , cujos auto-valores são os coeficientes de Clebsch-Gordan, o enfoque da Teoria de Grupos permite uma solução mais elegante afirmando que a função base para a dimensão de  $J$  pode ser expressa como uma combinação linear das bases do Produto de Kronecker <sup>[35]</sup> das dimensões de  $S$  e  $L$ .

Atualmente, pode-se utilizar os dois enfoques de maneira mais conveniente, unindo as vantagens dos dois.

### III.2. ÍONS DE TERRAS RARAS EM REDES CRISTALINAS

A Hamiltoniana do sistema descrita na equação II.1, pode ser reagrupada em dois termos :

$$H = H_{\text{ion livre}} + V_{\text{cr}} \quad \text{III.1}$$

onde

- $H_{\text{ion livre}}$  = Hamiltoniana do sistema de um íon livre.  
 $V_{\text{cr}}$  = energia potencial de interação dos elétrons 4f com o campo cristalino.

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

Além do uso da notação espectroscópica  $^{2S+1}L_J$  as soluções da equação III.1 ,podem ser escritas como uma combinação linear dos determinantes de Slater <sup>[32]</sup> envolvendo os números quânticos  $(n, l, m, m_l)$  para cada j-ésimo elétron de um íon . Os determinantes de Slater foram muito úteis para o desenvolvimento de uma Teoria de Espectros Complexos desenvolvida por Racah <sup>[38, 39, 40, 41]</sup> que ampliou a metodologia de Slater e aplicou o método para a maioria dos orbitais s, p, d e f possíveis.

Em 1929, Bethe <sup>[42]</sup> havia desenvolvido uma teoria formal para o desdobramento dos níveis atômicos produzido pelo campo cristalino e em 1962 Judd <sup>[20]</sup> e Ofelt <sup>[21]</sup> ampliaram a teoria de Bethe, aplicando-a na determinação da intensidade das transições e posicionamento dos níveis de energia para íons dos lantanídeos.

Esse método descreve o potencial devido ao campo cristalino como uma combinação de harmônicos esféricos ( Equação III.3 ), assumindo-se um campo central ( Equação III.2 ) e definindo os coeficientes da expansão como parâmetros do campo cristalino (  $B_q^k$  ).

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

$$V_{cr} = \sum_{ikq} B_k^q \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq}(\theta_i, \varphi_i) \quad \text{III.3}$$

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

calculado supondo-se cargas pontuais (  $q_j$  e  $e$  ) nas coordenadas (  $\rho_j, \alpha_j, \beta_j$  ).

Uma conseqüência da interação com o campo cristalino é a quebra da degenerescência (  $2J+1$  ) do estado  $^{2S+1}L_J$ , produzindo vários sub-níveis Stark cuja dimensão seja suportada pela simetria do campo cristalino. Para uma simetria local tetragonal de designação  $C_{4h}^6$ , a quebra de degenerescência obedece à fórmula de Bethe <sup>[42]</sup> apresentada na equação III.4, que determina o caráter da representação irreduzível de uma dimensão  $D_j$  e que pode ser reduzido nas bases irreduzíveis da simetria  $C_{4h}^6$ . O número de representações irreduzíveis permitida pela dimensão do campo cristalino é apresentado na tabela III.1.

$$X(\alpha) = \frac{\text{sen} \left[ \frac{(2J+1)\alpha}{2} \right]}{\text{sen} \left[ \frac{\alpha}{2} \right]} \quad \text{III.4}$$

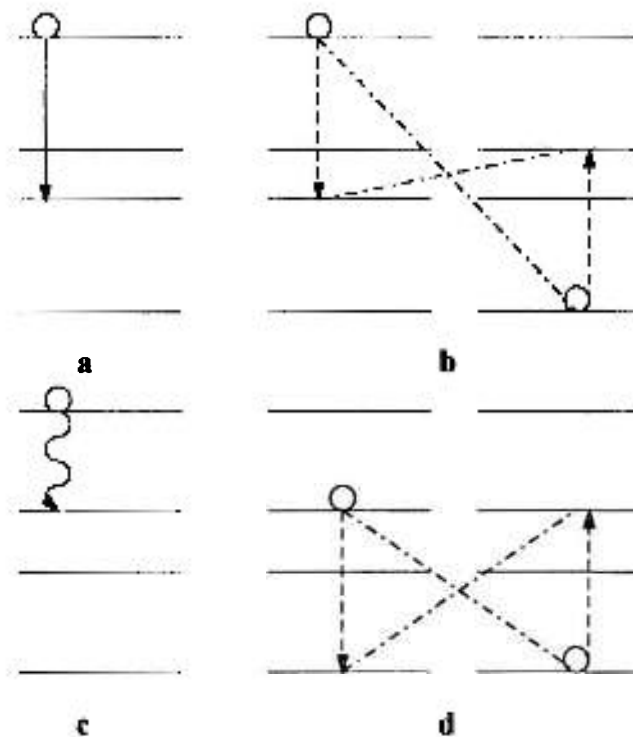
Tabela III.1 - Quebra de degenerescência dos estados J para um campo cristalino de simetria  $C_{4h}^6$  [15].

	J	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Número de estados	ion livre (2J+1)	1	3	5	7	9	11	13	15	17
	$C_{4h}^6$	1	2	4	5	7	8	10	11	13
	J	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
Número de estados	ion livre (2J+1)	2	4	6	8	10	12	14	16	18
	$C_{4h}^6$	1	2	3	4	5	6	7	8	9

### III.3. PROCESSOS DE DESEXCITAÇÃO

Existem vários processos de interação da radiação com a matéria esquematizados na figura I.1. Dentre eles, a absorção da radiação incidente promove a transferência de um elétron do estado fundamental para o estado excitado.

Ocorrida essa absorção da radiação incidente, o processo de desexcitação ou decaimento pode se dar de várias formas. Dentre elas destacam-se os processos esquematizados na figura III.1.



**Figura III.1** - Processos de desexcitação de energia a) decaimento radiativo, b) relaxação cruzada, c) emissão de multifônons e d) migração de excitação.

O mecanismo de desexcitação (a) é decorrente da emissão espontânea de um fóton devido ao decaimento radiativo do nível mais energético para um estado de menor energia. No caso (b) esse decaimento não se dá radiativamente, sendo

decorrente da interação multipolar entre os níveis eletrônicos de dois íons vizinhos. A energia de excitação inicialmente localizada em um íon é parcialmente transferida para um íon vizinho, deixando os dois íons em níveis de energia excitados intermediários e que decaem rapidamente para os respectivos estados fundamentais.

O mecanismo (c) se deve ao decaimento não radiativo por criação de fônons locais da rede que dissipam a energia excedente da transição, ou seja, a transição se dá auxiliada pelos modos vibrônicos da rede. Já em (d) o processo se diferencia de b) devido à transferência total da energia para o íon vizinho. Nesse caso, a energia de excitação migra por saltos de um íon para outro (denominado também de Hopping model ou difusão por saltos).

### III.3.1. TRANSIÇÕES RADIATIVAS [17]

Os elétrons dos íons presentes na rede cristalina interagem com a radiação eletromagnética externa através dos campos magnéticos ou elétricos da radiação. A descrição de tais interações é feita utilizando-se operadores de multipolo elétrico ou magnético dependendo da natureza da interação.

É útil definir uma quantidade adimensional chamada intensidade de oscilador,  $f$ , para compararmos diferentes transições. Para uma interação de dipolo elétrico a intensidade de oscilador é determinada pela equação III.5.

$$f(21) = \frac{1}{g_2} \sum_{1,2} \frac{8\pi^2 m \omega}{3\hbar e^2} |\langle 1 | D | 2 \rangle|^2 \quad \text{III.5}$$

onde 1, 2 são as funções que descrevem os níveis que transicionam do estado 2 para 1, cuja energia é  $\hbar\omega = E_2 - E_1$ . A constante  $g_2$  é a degenerescência do estado inicial,  $D$  é o operador de dipolo e  $m$  e  $e$  são a massa e a carga do elétron, respectivamente.

Para uma transição dipolar elétrica permitida temos  $0,1 < f < 1$  enquanto que uma transição dipolar magnética apresenta  $f \cong 10^{-6}$ . As transições permitidas por dipolo elétrico forçado, como no caso das terras-raras, apresentam  $f \cong 10^{-6}$ .

A probabilidade de emissão espontânea de Einstein para uma transição radiativa entre os níveis 2 e 1, devido a uma interação dipolar elétrico, pode ser determinada pela equação III.6.

$$A_r^{21}(\nu) = \frac{8\pi^2 \nu^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 mc^3} \left[ \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 n \right] f(21) \quad \text{III.6}$$

onde  $n$  é o índice de refração do meio e  $\nu$  é a frequência da transição tal que  $h\nu = E_2 - E_1$  e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica da luz no vácuo.

Se a transição do estado 2 para 1 é o único processo radiativo, então é válida a igualdade descrita na equação III.7.

$$A_r^{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad \text{III.7}$$

onde  $\tau_{rad}$  é o tempo de decaimento radiativo do nível 2.

Utilizando as equações III.6 e III.7 podemos relacionar o tempo de decaimento radiativo do primeiro estado excitado a partir da intensidade de oscilador da transição, obtendo a equação III.8.

$$f(21) \cdot \tau_{rad}(21) = 1,5 \cdot 10^4 (\lambda_0)^2 \left[ \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 n \right]^{-1} \quad \text{III.8}$$

onde  $\lambda_0$  é o comprimento de onda no vácuo para a transição.

Para uma transição dipolar elétrica permitida o tempo de decaimento usual é da ordem de ns enquanto que para os íons de terras-raras, este varia entre  $\mu s$  a ms.

### III.3.2. TRANSIÇÕES NÃO RADIATIVAS

As transições não radiativas por multifônons são aquelas que envolvem a assistência de fônons da rede. Diz-se que há necessidade do sistema criar fônons

quando a transição necessitar da dissipação de uma quantidade de energia que está em excesso . Por outro lado haverá necessidade do sistema absorver fônons quando a rede fornecer uma quantidade de energia necessária para que ocorra uma transferência de estado.

A probabilidade de criação de  $p$  fônons pode ser descrita pelo Método da Hamiltoniana não adiabática compatível com um deslocamento Stokes ( $\Delta E = 2S_0\hbar\omega \neq 0$ ), onde o fator de Huang-Rhys ( $S_0$ ) não é nulo <sup>[25]</sup>.

A taxa de desexcitação não radiativa por multifônons é dada por:

$$W_{nr} = N \cdot \exp\left(-S_0 \frac{1+r}{1-r}\right) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\left(S_0 \frac{r}{1-r}\right)^j \left(S_0 \frac{1}{1-r}\right)^{p+j}}{j!(p+j)!} \quad \text{III.9}$$

onde  $N$  refere-se ao número de choques do fônon na barreira de potencial ( $N \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ),  $p$  é o número de fônons criados no processo,  $j$  é o índice auxiliar para efetuar a somatória e  $r$  é identificado com a expressão  $\exp(-\hbar\omega/kT)$ .

É interessante observar que o mecanismo de dedução da equação III.9 , envolve o somatório sobre todas as possibilidades de criação de  $p$  fônons, ou seja a criação de  $(p+j)$  fônons seguida pela destruição de  $j$  fônons. O que se esconde por trás da expressão matemática III.9, são os caminhos prováveis de criação e destruição de fônons, podendo-se criar  $p$  fônons de uma só vez ou criar  $(p+1)$  e aniquilar 1 e assim por diante, perfazendo todas as  $j$  possibilidades. Apenas o fator  $N$  é responsável pela dimensionalidade da probabilidade de transição ( $\text{s}^{-1}$ ).

Definindo a população  $\bar{n}$  como em III.10 podemos reescrever a taxa de desexcitação como segue na expressão III.11 .

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad \text{III.10}$$

No caso em que  $S_0 < 1$ , é válida a seguinte aproximação <sup>[43]</sup>:

$$W_{nr} = N \cdot \exp[-(2\bar{n} + 1) S_0] \frac{S_0^p}{p!} (\bar{n} + 1)^p = N \cdot P_p \quad \text{III.11}$$

onde  $P_p$  é a probabilidade adimensional de criação de  $p$  fônons.

Temos ainda uma lei empírica que determina a dependência da taxa de relaxação por multifônons com a energia do gap conhecida como Lei do Gap, expressa na equação III.12.

$$W_{nr}(\Delta E) = W_{nr}(0) e^{-\alpha \Delta E} \quad \text{III.12}$$

onde  $\alpha$  e  $W_{nr}(0)$  são independentes do caráter dos estados 4f envolvidos e são dependentes somente da natureza da matriz cristalina e  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os estados eletrônicos envolvidos na transição.

### III.3.3. PROCESSOS DE RELAXAÇÃO CRUZADA

Os processos de relaxação cruzada podem ser divididos em dois tipos ; um processo denominado **aniquilamento** e um outro denominado **migração ( difusão )** .

O primeiro processo promove o aniquilamento da energia de excitação fracionando-a em duas partes distribuídas entre dois íons vizinhos . Esse tal processo é mais comumente denominado de **relaxação cruzada** pois há a relaxação de um íon de maneira cruzada com um vizinho que se excita , deixando dois íons em níveis de energia excitados ( vide item **b** da figura III.1 )

O processo de difusão entre os íons na rede é um processo de relaxação cruzada que promove a migração da energia de excitação de um íon para outro por saltos entre sítios vizinhos , ou seja, a relaxação de um íon se deve à total transferência de energia para um íon vizinho, sendo que no processo final sempre há um único íon excitado ( vide item **d** da figura III.1 ) .

Nesse trabalho denominaremos a primeira situação como relaxação cruzada e a segunda de **migração por saltos ( difusão )** .

Os dois mecanismos são exemplos de processos de transferência de energia não radiativa entre íons e podem ser estudados utilizando o método de Förster-Dexter <sup>(50, 51, 52, 53, 54, 55)</sup> que será apresentado no item III.5.1.

### III.4. GENERALIZAÇÕES DAS RELAÇÕES DE EINSTEIN

Num artigo clássico <sup>[44]</sup>, Einstein descreveu várias relações correlacionando as taxas de emissão espontânea e estimulada com a taxa de absorção de radiação, para um sistema atômico de dois níveis. As generalizações dessas relações de Einstein para sistemas diluídos distribuídos num meio dielétrico, são muito valiosos na análise de sistemas laser cujos espectros derivam de concentrações diluídas de impurezas num sólido isolante, onde as larguras espectrais refletem somente a interação dos níveis eletrônicos da impureza com as vibrações quantizadas da rede hospedeira.

As relações de Einstein que descrevem os processos de interação da radiação com a matéria são dadas por :

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad \text{III.13}$$

$$A_{21} = 16\pi^2 \hbar \left( \frac{\omega}{2\pi c} \right)^3 B_{21} \quad \text{III.14}$$

onde  $g$  indica a degenerescência dos níveis 1 e 2,  $B_{12}$  é a taxa de absorção de radiação no estado fundamental de energia  $E_1$ ,  $B_{21}$  é a taxa de emissão estimulada do estado excitado de energia  $E_2$  e  $A_{21}$  é a taxa de emissão espontânea por unidade de intervalo de frequência  $\omega$ .

Considerando as transições não radiativas desprezíveis, os resultados obtidos podem ser aplicados em todos os sistemas para os quais o tempo necessário para equilíbrio térmico de cada conjunto de níveis seja curto, comparado aos tempos de vida dos diferentes conjuntos.

### III.4.1. MÉTODO DA RECIPROCIDADE OU DE McCUMBER

A generalização das equações de Einstein advém da relação das taxas de absorção e emissão com as respectivas secções de choque de absorção ( $\sigma_a$ ) e de emissão ( $\sigma_e$ ) das transições de interesse. Podemos determinar a secção de choque de emissão desde que a secção de choque de absorção seja conhecida. Uma das generalizações mais aceitas é o método de McCumber<sup>[45]</sup> que pode ser aplicado para determinar a secção de choque de emissão de uma determinada transição desde que não haja campo radiativo externo atuando no sistema.

A expressão para o método é:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{N_1}{N_2} \exp\left(\frac{-hc}{kT\lambda}\right) \quad \text{III.15}$$

onde  $N_1/N_2$  é a razão entre as populações de equilíbrio térmico do estado fundamental  $N_1$  e excitado  $N_2$  a uma temperatura  $T$  e  $hc/\lambda$  é a energia de absorção no comprimento de onda  $\lambda$  da radiação.

As populações de equilíbrio  $N_1$  e  $N_2$  são obtidas utilizando-se a distribuição de Boltzmann para os respectivos conjuntos de níveis Stark do estado fundamental e excitado<sup>[46]</sup>:

$$\begin{aligned} N_1 &= \sum_i g_i \exp(-E_i / kT) \\ N_2 &= \sum_j g_j \exp(-E_j / kT) \end{aligned} \quad \text{III.16}$$

onde  $g_i$ ,  $g_j$  indicam a degenerescência de cada nível Stark (i) do estado fundamental e (j) do estado excitado.

Tal método foi revisado por Payne<sup>[47]</sup> que demonstrou sua aplicabilidade para a caracterização dos íons de terras-raras em sólidos cristalinos.

### III.4.2. MÉTODO DE FÜCHTBAUER-LADENBURG

Conhecendo-se o fator de forma de linha  $L(\nu)$  pode-se aplicar o método de Füchtbauer-Ladenburg <sup>[1]</sup> para a determinação da secção de choque de emissão ( $\sigma_e$ ) através da relação:

$$\sigma_e(\nu) = \frac{\lambda^2 L(\nu)}{8\pi n^2 \tau_{rad}} \quad III.17$$

onde  $n$  é o índice de refração e  $\tau_{rad}$  é o tempo de vida radiativo da transição.

### III.4.3. RELAÇÃO DE INTEGRAÇÃO

A partir da Equação de Füchtbauer-Ladenburg, obtém-se a relação de integração <sup>[1, 48]</sup> que permite a determinação da secção de choque de emissão a partir de medidas de intensidade de luminescência  $I(\lambda)$ , por exemplo em mV.

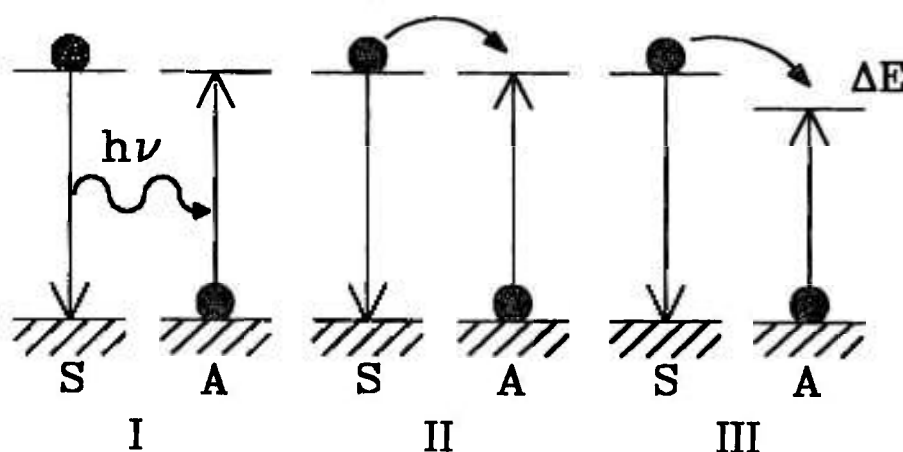
$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \frac{I(\lambda)}{\int I(\lambda) d\lambda} \quad III.18$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\tau_{rad}$  é o tempo de vida radiativo.

### III.5. MODELOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

#### III.5.1. MÉTODO DE FÖRSTER-DEXTER

Existem três tipos de transferência de energia de um doador para um aceitador [49] esquematizadas na figura III.2.



**Figura III.2** - Representação esquemática dos processos de transferência de energia : radiativa ressonante (I), não radiativa ressonante (II) e não radiativa assistida por fônons (III).

**I. radiativa ressonante** quando a transferência se dá através da emissão de radiação pelo sensibilizador e reabsorção dos fótons emitidos pelo aceitador.

**II. não radiativa ressonante** quando a transferência ocorre através da interação eletrônica entre os níveis doador do sensibilizador e aceitador do ativador, sem envolver a emissão de fótons reais. A interação que dá origem à transferência espacial de energia é uma interação eletromagnética multipolar, e a energia transferida pelo doador é aproximadamente a mesma que pode ser absorvida pelo aceitador.

**III. não radiativa assistida por fônons** também se trata de uma transferência envolvendo a interação eletromagnética, no entanto, há necessidade da assistência de fônons locais para absorver ( ou fornecer) o excesso ( ou falta)

de energia no balanço energético entre energia doada pelo sensitizador e absorvida pelo aceitador.

A teoria de transferência de energia foi introduzida pelo modelo de Förster-Dexter [50, 51, 52, 53, 54] desenvolvido para uma transferência de energia não radiativa ressonante, podendo ser aplicada para íons de terras-raras (3+) em sólidos, como foi demonstrado pelo desenvolvimento de Kushida [55, 56].

A taxa de probabilidade de transferência de energia entre um doador e um aceitador, considerando-se apenas interações do tipo dipolo-dipolo entre eles, foi descrita por Förster-Dexter, como segue:

$$W_{D-A} = \frac{C_{D-A}}{R^6} \quad \text{III.19}$$

onde  $C_{D-A}$  é um importante microparâmetro que descreve a interação entre os íons envolvidos e  $R$  é a distância radial de separação entre doador e aceitador.

O parâmetro  $C_{D-A}$ , cuja dimensão é  $\text{cm}^6/\text{s}$ , pode ser obtido pela expressão III.21 com o auxílio da expressão III.20 que define o raio crítico de interação para uma determinada transferência de energia.

$$R_C = \left( \frac{6c\tau}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_l Q_a^A}{g_u Q_e^D} \int \sigma_a(\lambda) \sigma_e(\lambda) d\lambda \right)^{1/6} \quad \text{III.20}$$

$$C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau} \quad \text{III.21}$$

onde  $R_c$  é o raio crítico de interação,  $\tau$  é o tempo de vida do doador sem a presença do íon aceitador,  $c$  é a velocidade da luz,  $n$  é o índice de refração do cristal,  $g_l$  é a degenerescência do nível doador,  $g_u$  é a degenerescência do nível aceitador,  $Q_a^A$  é a área da secção de choque de absorção do aceitador e  $Q_e^D$  é a área da secção de choque de emissão do doador,  $\sigma_a(\lambda)$  é a secção de choque de

absorção do aceitador e  $\sigma_e(\lambda)$  a secção de choque de emissão do doador. A integral de sobreposição entre as secções de choque sendo não nula, caracteriza um processo de transferência de energia não radiativa ressonante ou quase ressonante, sem a participação dos fônons da rede.

### III.5.2. MODELO DE MIYAKAWA-DEXTER

O modelamento dos processos de transferência de energia foi desenvolvido principalmente no domínio temporal. Contudo, Miyakawa-Dexter [ 57,58 ] descreveram o processo como dependente do gap de energia entre níveis do íon doador e aceitador, de uma forma bastante semelhante à Lei do Gap apresentada na equação ( III.12 ). Nesse modelo a taxa de transferência de energia é descrita pela equação III.22.

$$W_{tr}(\Delta E) = W_{tr}(0) e^{-\beta \Delta E} \quad \text{III.22}$$

onde  $\Delta E$  é o gap de energia entre os níveis do íon doador e aceitador,  $\beta$  é um parâmetro determinado tanto pela força do acoplamento elétron-rede quanto pela natureza do fônon envolvido e  $W_{tr}(0)$  é a taxa de probabilidade.

Uma definição importante é o número de fônons emitidos no processo, também denominado de ordem do processo ( Equação III.23 ).

$$P = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \quad \text{III.23}$$

onde  $\hbar\omega$  é a energia do fônon local que auxilia as transferências. No caso do YLF a energia do modo local é  $331 \text{ cm}^{-1}$  [ 59 ]

### III.5.3. MODELO DE FÖRSTER-BURSHTEIN

Os efeitos da transferência de energia não radiativa no domínio temporal são descritos pela equação III.24, descrevendo o comportamento da intensidade de luminescência quando modificado pela transferência de energia eletrônica promovida pela interação multipolar, alterando o processo de decaimento fluorescente [60].

$$I(t) = I(0) \exp(-A_r t - W_{nr} t - \gamma \sqrt{t} - \bar{W} t) \quad \text{III.24}$$

onde  $A_r$  é a taxa de emissão radiativa espontânea,  $W_{nr}$  é a taxa de relaxação não radiativa por multifônons ambos independentes da concentração do íon.

A função  $\exp(-\gamma \sqrt{t})$  é a função de decaimento de Förster que descreve um decaimento desordenado estático ou seja uma transferência de energia sem migração entre íons doadores e aceitadores.

E a função  $\exp(-\bar{W} t)$  foi introduzida por Burshtein [61,62,63, 64] para considerar o favorecimento da transferência devido à migração da excitação entre doadores.

Os dois parâmetros ( $\gamma$  e  $\bar{W}$ ) podem ser descritos em função dos microparâmetros de transferência de energia definidos pelo método de Förster-Dexter (Equação III.21) e dependem da natureza da interação multipolar. O parâmetro  $\gamma$  é proporcional à concentração dos aceitadores de energia em íons/cm<sup>3</sup>,  $c_a$ , e sua magnitude para uma interação dipolar elétrica é dada pela equação III.25.

$$\gamma = \frac{4}{3} \pi^{3/2} c_a R_{D-A}^3 \sqrt{A_r} \quad \text{III.25}$$

O modelo de migração de excitação introduzido por Burshstein define uma taxa característica de saltos entre os íons que é a taxa na qual a transformada de Laplace da função de decaimento de Förster (para transferência doador-doador promovida por uma interação dipolo-dipolo) atinge seu valor máximo. Sendo

assim, é útil definir um tempo de saltos tal que sua taxa mais provável seja dada pela equação III.26.

$$\frac{1}{\tau_{11}} = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^3 c_d^2 R_{D-D}^6 A_r \quad \text{III.26}$$

onde  $c_d$  é a concentração de doadores no estado fundamental e  $R_{D-D}$  é a distância crítica para transferência de energia não radiativa doador-doador.

Para íons com pequenos deslocamentos Stokes há usualmente uma interação doador-doador forte devido à sobreposição ressonante dos espectros de absorção e emissão. Por outro lado, a interação doador-aceitador normalmente resulta de uma ressonância acidental. Nesses casos temos freqüentemente  $R_{D-D} \gg R_{D-A}$ , e cada salto entre íons doadores vizinhos não está correlacionado com o salto anterior, não há “memória eletrônica”. Sendo assim é possível definir o parâmetro  $\bar{W}$  a partir do tempo de saltos e do parâmetro de Förster.

$$\bar{W} = \gamma \sqrt{\frac{\pi}{4\tau_0}} = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{5/2} \pi R_{D-A}^3 R_{D-D}^3 c_d c_a A_r \quad \text{III.27}$$

Quando há auxílio da migração de excitação para que ocorra a transferência, o tempo relacionado com a taxa de saltos definido como tempo de saltos é o tempo necessário para que a energia de um íon se difunda até um íon próximo, ou seja, trata-se de um tempo de aproximação. Depois ocorre a transferência, definindo assim um tempo de transferência que é o tempo necessário para que haja a interação entre doador e aceitador, um tempo de reação. Podemos avaliar esses tempos em duas circunstâncias. No caso em que o tempo de aproximação é maior que o tempo de reação, o processo é limitado pela difusão enquanto que num processo em que o tempo de reação é maior que o tempo de aproximação, o processo é limitado pela reação<sup>[65]</sup>.

No presente trabalho pretende-se apresentar um desenvolvimento alternativo ao tratamento temporal da dinâmica dos estados( modelos de Förster-Burshtein, Inokuti-Hirayama e Yokota-Tanimoto ) , descrevendo os sistemas

especialmente, sem utilização dos modelos desenvolvidos na literatura. No entanto a título de comparação eles são apresentados nessa introdução teórica.

### III.5.4. MODELO DE INOKUTI-HIRAYAMA

O desenvolvimento de Inokuti-Hirayama [ 66 ] permite descrever a intensidade de decaimento da luminescência de um íon doador quando modificado pela transferência de energia eletrônica tornando possível analisar dados experimentais de maneira quantitativa e obter informação sobre a natureza da interação de troca de carga ( exchange ), que não havia sido estudada por Förster-Dexter. A expressão do modelo para uma interação de troca de carga é descrita pela equação III.28 .

$$\Phi(t) = \exp\left(-A_r t - W_{nr} t - \frac{c_d}{\gamma^3 c_0 e^{\gamma} t (A_r + W_{nr})}\right) \quad \text{III.28}$$

onde  $\gamma = 2R_0/L$  é um parâmetro relacionado às grandezas de Dexter e Bohr ,  $R_0$  é o raio crítico de interação e  $L$  é o raio crítico de Bohr ,  $c_d$  é a concentração de íons doadores em átomos/cm<sup>3</sup> e  $c_0$  é a concentração crítica relacionada ao volume do raio crítico da interação.

Existe também uma expressão para uma interação multipolar , que pode ser descrita pela equação III.29 .

$$\Phi(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_e} - \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \frac{c}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_e}\right)^{3/s}\right] \quad \text{III.29}$$

onde  $\tau_e$  é o tempo de desexcitação espontânea radiativa e não radiativa por multifônons,  $c_0$  é a concentração crítica e  $\Gamma(1+3/s)$  é a função Gamma de Euler onde  $s = 6 , 8 , 10$  dependendo do tipo de interação dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente

### III.5.5. MODELO DE YOKOTA-TANIMOTO

Yokota e Tanimoto <sup>[67]</sup> desenvolveram um modelo que descreve a dependência temporal da intensidade de luminescência do doador para o qual a difusão entre íons doadores desempenha um papel importante. Nesse caso, o enfoque principal está na difusão de energia e as equações que regem o regime de difusão estão relacionados à constante de difusão ( $D$ ) e ao tempo característico do processo ( $\tau^*$ ), descritos num modelo de comprimento de espalhamento. Este modelo não trata de migração de excitação por saltos (hopping model) descrita por Burshstein

A população de íons doadores excitados pode ser determinada pela expressão **III.30**.

$$N_d(t) = N_d(0) e^{-t/\tau_0} \exp \left\{ \frac{-4}{3} \pi^{3/2} n_a (C_{D-D} t)^{1/2} \left( \frac{1 + 10,87x + 15,5x^2}{1 + 8,743x} \right)^{3/4} \right\} \quad \text{III.30}$$

onde  $N_d$  é a população do nível doador e  $\tau_0$  é o tempo de desexcitação espontânea tanto radiativo quanto não radiativo interno,  $n_a$  é a concentração de íons aceitadores em íons/cm<sup>3</sup>,  $C_{D-D}$  é o microparâmetro de interação doador-doador e  $x = D C_{D-D}^{-1/3} t^{2/3}$  é uma variável que facilita a expressão desta dependência da população dos íons doadores.

### III.5.6. MODELO DE HUBER

Os modelos teóricos apresentados acima são na grande maioria modelos fenomenológicos baseados na evolução temporal da luminescência. <sup>[68]</sup> Apesar da importância do fenômeno, pouco desenvolvimento teórico foi realizado relacionando os processos de transferência microscópicos com a luminescência macroscópica. A conexão entre os dois enfoques não é muito clara e o comportamento microscópico não é muito conhecido.

Huber [69, 70] foi o primeiro a tentar desenvolver uma teoria microscópica que pudesse descrever mais fundamentalmente os processos de transferência de energia tanto macro quanto microscopicamente.

Ele descreveu a taxa de depopulação do nível doador a partir de funções temporais e utilizando uma transformada de Laplace determinou equações espaciais. Sua maior contribuição foi determinar um critério de validade para os modelos de Burshstein e Yokota-Tanimoto relacionado à esfera de influência da interação. Para o modelo de Burshstein o critério é válido como expresso na equação III.31.

$$W_{tr}(R_C) = \frac{1}{\tau_0} \quad \text{III.31}$$

onde  $R_c$  é o raio crítico definido em III.20 e  $\tau_0$  é o tempo de migração da energia por saltos.

O significado físico da relação é que o raio da esfera de influência é tal que a taxa de transferência doador-aceitador seja igual à taxa de migração por saltos do doador, que pode ser comparada à taxa de desexcitação espontânea radiativa e não radiativa interna dos íons doadores.

Um critério importante aplicável ao modelo de Burshstein relaciona a utilização de uma distribuição estatística discreta ou contínua (Equação III.32) dependendo do produto da concentração de doadores e microparâmetro de interação entre eles.

$$\begin{aligned} n_D R_{D-D}^3 &\leq 1 ; \text{ discreta} \\ n_D R_{D-D}^3 &\gg 1 ; \text{ contínua} \end{aligned} \quad \text{III.32}$$

A função de distribuição estatística espacial foi desenvolvida de forma genérica sem determiná-la, permitindo que a escolha da função seja realizada para cada caso.

No modelo de Yokota-Tanimoto o critério é descrito na expressão III.33.

$$\begin{aligned} n_D^{1-\nu/u} \left( \frac{C_{D-A}}{C_{D-D}} \right)^{3/u} &\leq 1 ; \text{ discreta} \\ n_D^{1-\nu/u} \left( \frac{C_{D-A}}{C_{D-D}} \right)^{3/u} &\gg 1 ; \text{ contínua} \end{aligned} \quad \text{III.33}$$

onde  $u$  e  $v = 6, 8, 10$  de acordo com a interação dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente, entre os íons doadores-aceitadores ( $u$ ) e doadores-doadores.

O modelo de difusão de Yokota-Tanimoto é aplicável quando o tempo de transferência é muito menor do que o tempo de difusão, ou seja, para um sistema próximo do limite estático introduzido pela difusão.

No entanto é possível utilizar uma descrição espacial, evitando as transformas de Laplace propostas por Huber desenvolvendo um modelo microscópico para a interação eletromagnética que dá origem à transferência de energia. O desenvolvimento de um modelo microscópico para os mecanismos de transferência de energia é apresentado nesse trabalho e sua aplicabilidade testada em alguns sistemas físicos.

## Cap. IV

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

## IV.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Apesar dos cristais crescidos por Czochralsky serem transparentes e possuírem boa qualidade ótica para laser, devemos inicialmente escolher uma região de maior transparência, evitando regiões de bolhas e segregação, para retirar uma amostra espectroscópica. Devido ao efeito de segregação do íon dopante no cristal, a concentração do íon sofre pequena variação ao longo do cristal, durante o crescimento. As concentrações reais da base e do topo dos cristais foram medidas por técnica de fluorescência de raios-X. As amostras utilizadas foram retiradas da região próxima ao topo do "boule" o cristal era mais transparente. Essas amostras são cortadas em formato retangular, lapidadas e polidas.

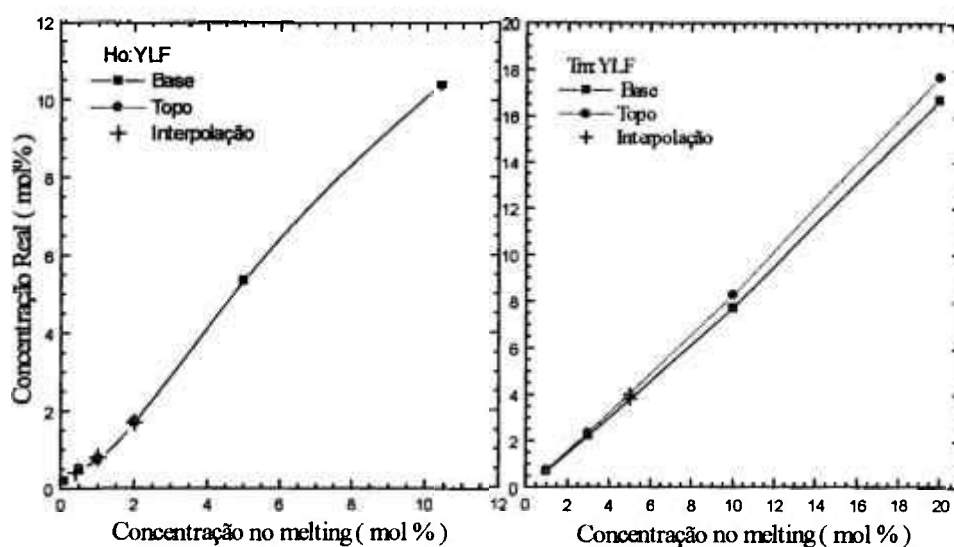
As concentrações das amostras utilizadas são descritas na tabela IV.1.

**Tabela IV.1** - Concentrações nominais e reais das amostras utilizadas.

concentração nominal do melting mol %	concentração da base mol %	concentração do topo mol %
Tm:YLF		
1	0.71	0.73
3	2.24	2.36
10	7.69	8.27
20	16.7	17.7
Ho:YLF		
0,10	0,19	0,20
0,5	0,48	0,51
1,0	0,75	0,76
2,0		1,71*
5,0		5,15*
10,42		10,42*

\* região de localização não identificada

As amostras cujas concentrações não foram determinadas por fluorescência de raios X, tiveram suas concentrações determinadas pela interpolação das concentrações nominais delas em relação a uma calibração realizada entre a concentração nominal do fundente e a concentração efetiva que forma o cristal. (vide figura IV.1)



**Figura IV.1** - Gráficos de calibração de concentrações nominais no melting versus concentrações reais .

As concentrações de 5 e 6 mol % de Tm:YLF foram interpoladas como estando na faixa de 3,8 a 4,0 mol % e 4,6 a 4,9 mol % , respectivamente, enquanto as concentrações de 0,4 , 1 e 2 mol % de Ho:YLF foram interpoladas como estando na faixa de 0,35 a 0,45 mol % ; 0,75 a 0,85 mol % e 1,65 a 1,75 mol % , respectivamente.

## IV.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓTICA :

As medidas de absorção ótica foram realizadas em um espectrofotômetro CARY 17-D cujo princípio de funcionamento está baseado na Lei de Beer, ou seja, a comparação da intensidade luminosa que incide na amostra com um feixe de referência, permitindo determinar quanto dessa radiação luminosa é absorvida pela impureza presente no material . A expressão da Lei de Beer é dada por:

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

onde I é a intensidade transmitida pelo material quando da absorção do feixe incidente  $I_0$  e d ( em cm ) é a espessura do material analisado e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção em  $\text{cm}^{-1}$  do material, que também pode ser expressa como:

$$\alpha = \sigma_a(\lambda) N \quad \text{IV.2}$$

onde  $\sigma_a(\lambda)$  é a secção de choque de absorção do material ( em  $\text{cm}^2$  ) e N é a concentração de dopante no material em  $\text{cm}^{-3}$ .

O equipamento processa a amplificação logarítmica da razão dos sinais envolvidos, ou seja :

$$D.O. = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{D.O.} = \text{Densidade Ótica}) \quad \text{IV.3}$$

Os espectros de absorção ótica foram medidos à temperatura ambiente com as amostras cristalinas de YLF cujas características são descritas na tabela IV.2.

**Tabela IV.2 - Características dos cristais utilizados.**

ion	concentração ( mol % )	espessura d ( cm )
Er	1,00	0,56
Tm	0,73	0,30
Ho	1,71	0,23

Os espectros de absorção apresentados nas figuras IV.2, IV.3 e IV.4 mostrando as transições dos estados fundamentais para os primeiros estados excitados dos íons de interesse, foram realizados à temperatura ambiente. As demais transições para estados excitados superiores foram apresentadas anteriormente nas figuras II.4 , II.5 e II.6 .

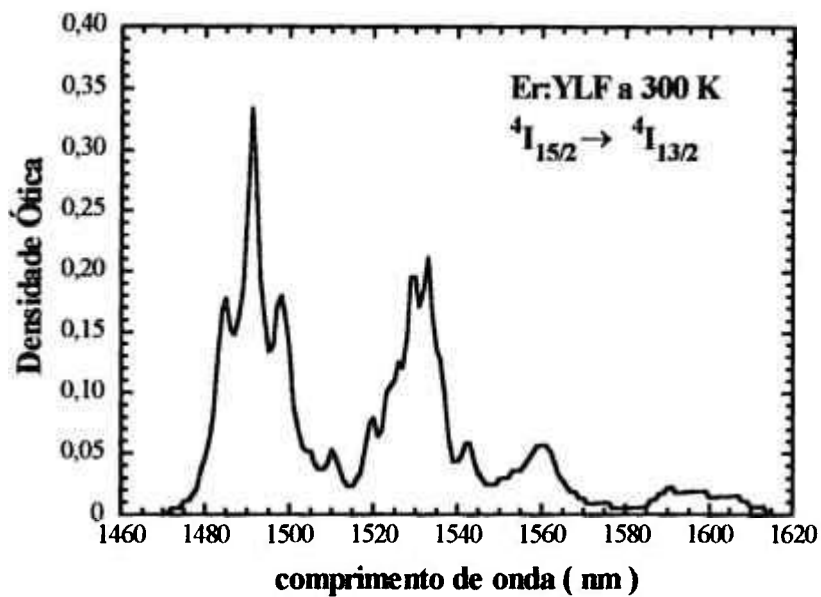


Figura IV.2 - Espectro de absorção óptica do íon de Érbio ( 1%) no YLF.

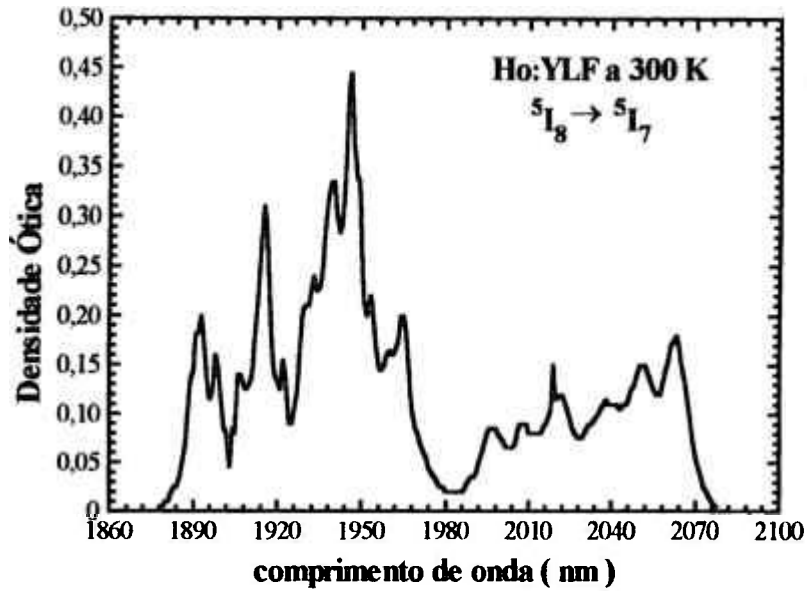


Figura IV.3 - Espectro de absorção ótica do íon de Hólmio ( 1,71%) no YLF.

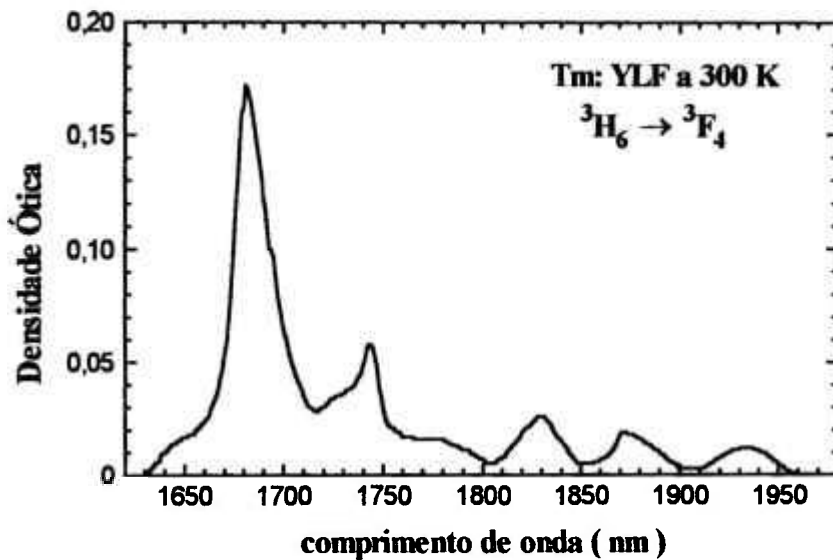


Figura IV.4. - Espectro de absorção ótica do íon de Túlio( 0,73%) no YLF.

### **IV.3. DETERMINAÇÃO DOS ESPECTROS DE SECÇÃO DE CHOQUE**

As absorções estudadas ilustradas aqui são originárias das transições entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado de cada íon devido à absorção da luz incidente . As transições são apresentadas na tabela *IV.3*.

*Tabela IV.3* - Absorções para os primeiros estados excitados estudadas.

Íon	Transição	$\lambda_{\text{máximo}}$ ( nm )
Er	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1490
Tm	$^3H_6 \rightarrow ^3F_4$	1680
Ho	$^5I_8 \rightarrow ^5I_7$	1944

De posse desses espectros de absorção ótica é possível descrever a dependência da secção de choque de absorção desses íons de terras-raras em função do comprimento de onda, utilizando a equação *IV.2* ( derivada da Lei de Beer ). Pode-se ainda obter a partir desses espectros de secção de choque de absorção, os espectros de secção de choque de emissão utilizando-se o método de McCumber ( equação *III.15* ) onde a distribuição estatística de Boltzmann utilizada na equação *III.16* é apresentada no apêndice A.

As emissões investigadas, são apresentadas na tabela *IV.4*

Tabela IV.4 - Emissões dos primeiros estados excitados estudadas.

Íon	Transição	$\lambda_{\text{máximo}}$ ( nm )	Tempo de vida* ( ms )
Er	$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1530	11,0
Tm	$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	1940	14,5
Ho	$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$	2064	15,2

Os espectros de secção de choque de absorção ( obtido do espectro de densidade ótica experimental ) e os espectros de secção de choque de emissão ( obtido aplicando-se o método de McCumber aos espectros de secção de choque de absorção ) são apresentados nas figuras IV.5 , IV.6 e IV.7.

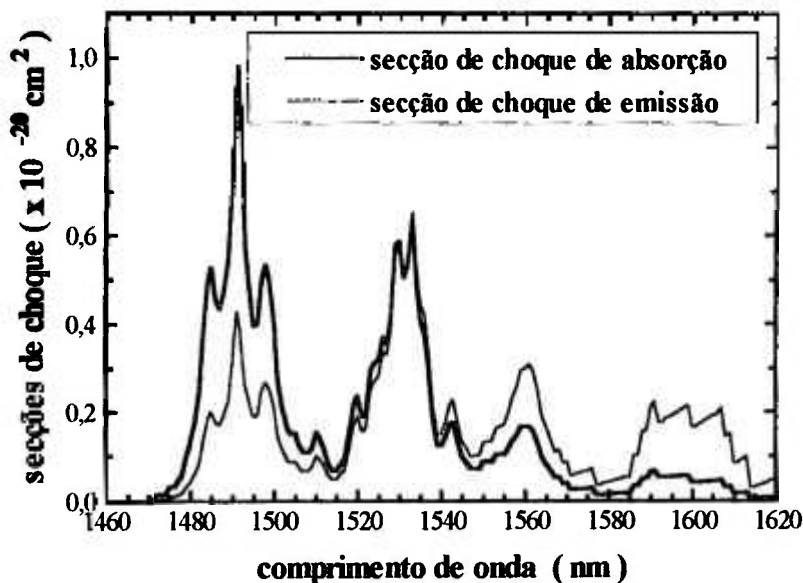


Figura IV.5 - Espectros de secções de choque de absorção e de emissão para o íon de Er(1%) no YLF a 300 K.

\* Valores médios obtidos da literatura.

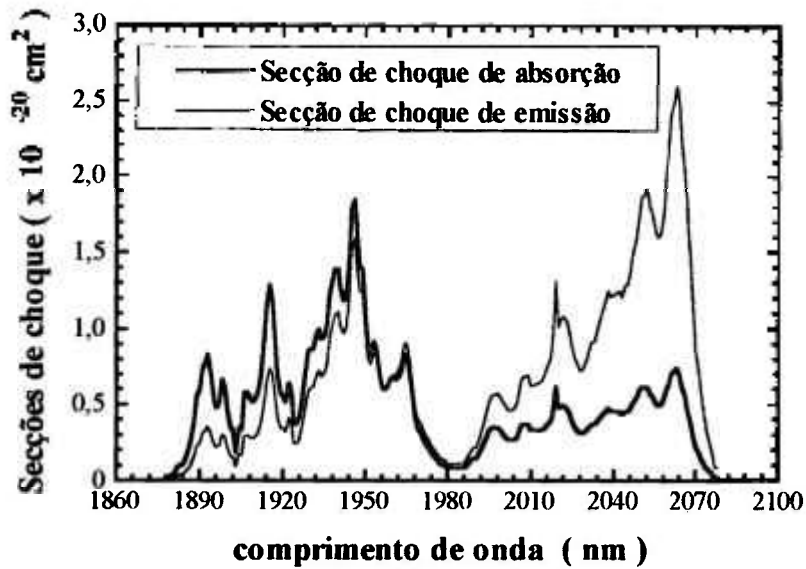


Figura IV.6 - Espectros de seções de choque de absorção e de emissão para o íon de Ho(1,71%) no YLF a 300 K.

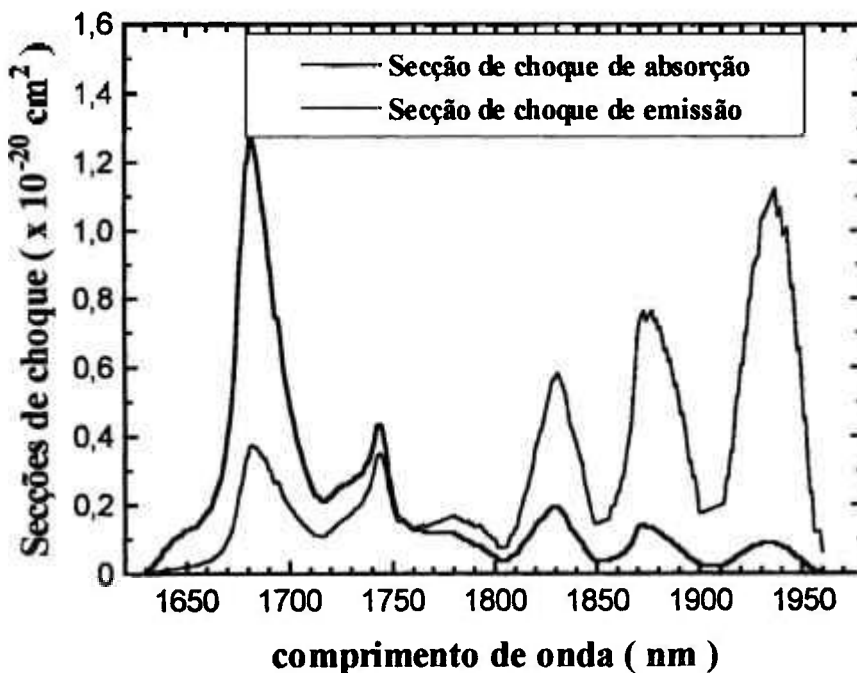


Figura IV.7 - Espectros de seções de choque de absorção e de emissão para o íon de Tm(0,73%) no YLF a 300 K.

#### **IV.4. GENERALIZAÇÃO DO MÉTODO DE FÖRSTER - DEXTER**

Utilizando o método de Förster-Dexter é possível determinar os parâmetros microscópicos de interação entre íons  $\text{TR}^{3+}$ , importantes para a caracterização das propriedades de transferência de energia entre os íons sensitizadores e ativadores.

O método foi desenvolvido para transferências de energia ressonantes onde a energia doada pelo sensitizador é igual à energia absorvida pelo aceitador. Fazendo uma pequena mudança no método podemos aplicá-lo no tratamento das transferências de energia não radiativas assistidas por fônons, tomando como base os trabalhos dos autores Tkachuk [71, 72], di Bartolo [68, 73] e Auzel [74]. Para aplicar o método basta o conhecimento das seções de choque de absorção e emissão do íon, índice de refração do meio, tempo de vida luminescente da transição envolvida e no caso da assistência de fônons, é necessário o conhecimento da energia do fônon local e do fator de acoplamento elétron-rede (fator de Huang-Rhys  $S_0 = 0,31$  para o fônon de energia  $331 \text{ cm}^{-1}$  [59,25] para as transições envolvidas).

O modelo de Förster-Dexter é baseado principalmente na sobreposição dos espectros de absorção do aceitador e emissão do doador. No caso de transferências não ressonantes essa sobreposição não existe. Porém, no caso de transferência envolvendo assistência de  $p$  fônons, o microparâmetro  $C_{D-A}$  descrito na equação III.21 e o raio crítico de interação determinado pela equação III.20, podem ser obtidos modificando-se essas expressões e incluindo-se uma translação na energia de emissão do doador (de um valor  $p\hbar\omega$ ) na direção da absorção do aceitador, produzindo uma integral de sobreposição não nula. Desta forma, a translação de um dos espectros permite que o modelo seja válido e a integral de sobreposição seja determinada e diferente de zero.

A expressão modificada proposta no presente trabalho é dada por :

$$C_{D-A} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2} P_p^+ \frac{g_\ell}{g_u} \frac{Q_a^A}{Q_e^D} \int \sigma_a(\lambda) \sigma_e(\lambda') d\lambda \quad \text{IV.4}$$

$$\text{onde: } \lambda' = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} - p\hbar\omega}$$

onde  $P_p^+$  representa a probabilidade ( adimensional, definida na equação III.11 ) de criação de  $p$  fônons com energia média  $\hbar\omega$ ,  $\lambda'$  denota o comprimento de onda transladado correlacionado com  $\hbar\omega$ .  $g_\ell$  e  $g_u$  são as degenerescências dos níveis inferior ( $\ell$ ) do aceitador e superior ( $u$ ) do doador, respectivamente e  $Q_a^A$  e  $Q_e^D$  são as áreas de absorção do aceitador e emissão do doador, respectivamente.

Além da transferência direta de um doador para um aceitador, pode ocorrer uma transferência de volta do aceitador para o doador, auxiliada pelos fônons da rede. Tal processo é denominado retrotransferência ( back-transfer ) e deve ser contabilizado para obtermos uma transferência efetiva do doador para o aceitador, descontando-se a porção da energia que lhe é transferida de volta pelo processo de transferência de energia assistida por fônons ( vide item 3 da figura IV.8 ). Nesse caso, a translação a ser feita é no espectro de absorção, que vai ao encontro do espectro de emissão e obtém-se uma expressão análoga a IV.4.

$$C_{A-D} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2} P_p^- \frac{g_\ell}{g_u} \frac{Q_a^A}{Q_e^D} \int \sigma_a(\lambda) \sigma_e(\lambda) d\lambda \quad \text{IV.5}$$

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

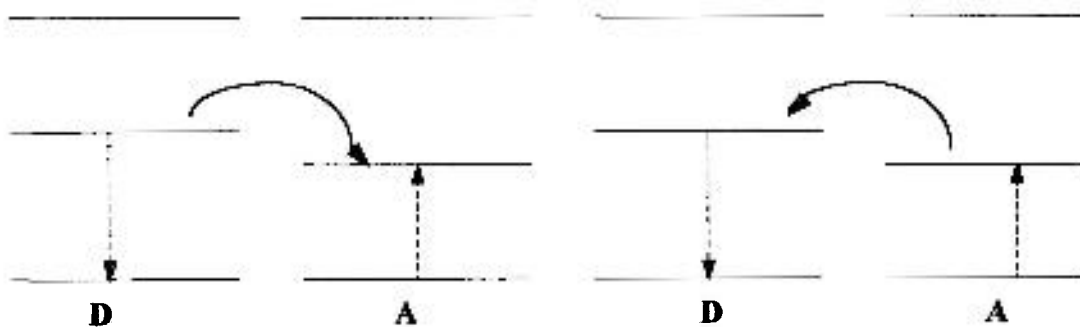
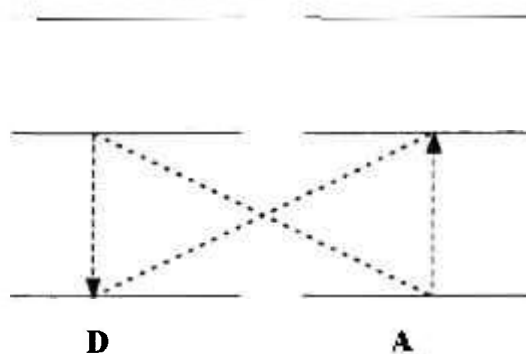
onde  $P_p^-$  representa a probabilidade de absorção de fônons da rede.

A probabilidade de absorção de fônons difere da criação de fônons pela dependência do processo em relação à população envolvida . A criação de fônons é um processo cuja probabilidade é descrita com  $(\bar{n} + 1)$  enquanto a absorção de um fônon é um processo que varia apenas com  $\bar{n}$ .

## IV.5. DETERMINAÇÃO DOS MICROPARÂMETROS DE INTERAÇÃO

Os processos de transferência de energia não radiativa podem ser divididos em três processos diferentes, já descritos anteriormente na figura III.2 . Um processo de relaxação cruzada que causa a migração da excitação por saltos ( hopping model ) é sempre ressonante ou quase ressonante . Um processo de transferência direta pode ser ressonante ou assistido por fônons da rede , a rede deve dissipar o excesso de energia decorrente da transferência, enquanto que um processo de retrotransferência quase sempre é assistido por fônons da rede, sendo que a rede deve ceder a energia que falta para que a transferência ocorra. A esquematização dos processos é apresentada na figura IV.8.

### 1- Migração de excitação



### 2- Transferência direta

### 3- Retrotransferência

Figura IV.8 -Processos de transferência de energia não radiativa doador-aceitador.

### IV.5.1. PARÂMETROS DE MIGRAÇÃO DA EXCITAÇÃO

No caso de **transferências ressonantes** de energia como nos casos de migração da excitação entre os primeiros estados excitados dos íons de mesma espécie como Er-Er, Tm-Tm e Ho-Ho, existe uma sobreposição dos espectros de emissão do doador e absorção do aceitador, uma vez que a absorção e a emissão estão na mesma região espectral.

As sobreposições dos espectros de emissão e absorção dos íons foram apresentada nas figuras IV.5, IV.6 e IV.7 , para os íons de Er, Ho e Tm, respectivamente.

Depois de devidamente determinados os valores das integrais de sobreposição, pode-se utilizar a equação III.21 para determinar o microparâmetro de transferência de energia  $C_{D-D}$  e a equação III.20 para determinar o raio crítico de interação.

A transferência de energia ocorre ressonantemente entre dois níveis iguais de íons de mesma espécie porém em situações diferentes denominados situações I e II, para designar um íon e seu vizinho mais próximo. Os parâmetros microscópicos são apresentados na tabela IV.5.

**Tabela IV.5** - Microparâmetros de interação entre íons de terras-raras no YLF.

Migração de excitação ( ressonante )	$R_C(\text{Å})$	$C_{D-D}(10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s})$
Ho ( I ) $\rightarrow$ Ho ( II ) ( $^5I_7 \rightarrow ^5I_7$ )	28,7 (1)	368(78)
Tm ( I ) $\rightarrow$ Tm ( II ) ( $^3F_4 \rightarrow ^3F_4$ )	22,9(1)	100(20)
Er ( I ) $\rightarrow$ Er ( II ) ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ )	19,0(1)	43(6)

Comparando os microparâmetros de migração da excitação podemos afirmar que a difusão entre íons de Ho é a mais efetiva ; todavia, como esses íons são os aceitadores de energia no sistema Er:Tm:Ho:YLF , a difusão de energia

entre os níveis do Ho não favorece a transição laser. No caso dos íons Tm e Er, a difusão entre os íons favorece a transferência de energia para o íon aceitador de Ho, permitindo que a excitação migre até distâncias afastadas do doador, onde o aceitador pode ser encontrado. A difusão entre íons de Tm é mais efetiva que a difusão entre os íons de Er. Os íons de Tm difundem mais na rede do que os íons de Er. Uma menor concentração de Tm pode transferir ao Ho a mesma energia para o que seria transferida por concentrações maiores de Er.

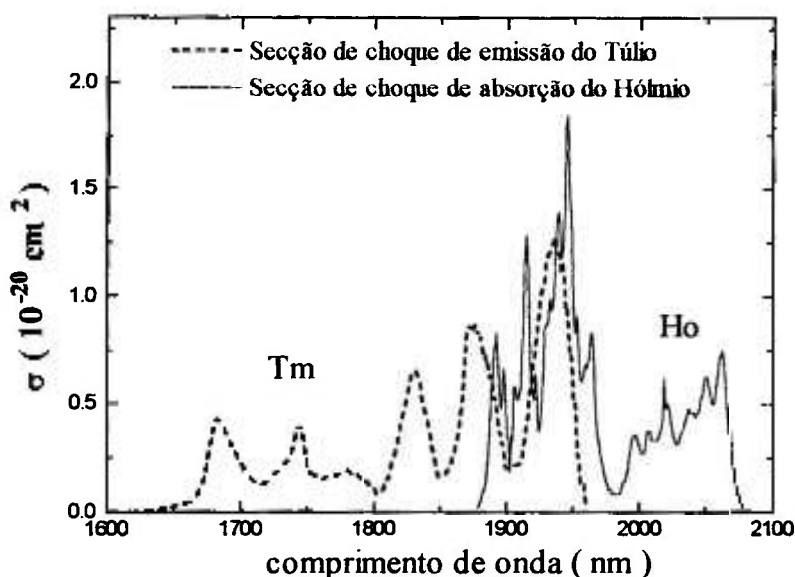
Os valores dos microparâmetros encontrados na literatura não podem ser comparados diretamente com os valores obtidos, porque os espectros da literatura são polarizados enquanto os nossos são despolarizados.

Payne <sup>[75]</sup> estudou os microparâmetros de interação, utilizando espectros polarizados, obtendo raios críticos para cada uma das polarizações. Os valores obtidos para a interação Tm-Tm foram 22,7 Å (pol.  $\pi$ ) e 18,4 Å (pol.  $\sigma$ ) enquanto para a interação Ho-Ho esses valores foram 23,7 Å (pol.  $\pi$ ) e 21,7 Å (pol.  $\sigma$ ). A soma vetorial das duas componentes determina um raio crítico de 32,1 Å para a interação Ho-Ho e 29,2 Å para a interação Tm-Tm. Os valores obtidos no presente trabalho encontram-se entre as grandezas determinadas para as polarizações isoladamente e a composição das duas componentes, sendo um bom guia para a ordem de grandeza dos valores obtidos e a confiabilidade dos resultados.

A interação Er-Er foi estudada por Tkachuk <sup>[76]</sup> num cristal de Er(100%):YLF (ELF), e ele obteve o valor de  $24,4 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$  para o microparâmetro de interação doador-doador, determinando um raio crítico de 17,3 Å. Como se trata de um microparâmetro determinado para um sistema (ELF) altamente concentrado, os espectros de secção de choque estão mais definidos, apresentando uma menor dispersão devido à pouca mobilidade dos íons na rede. Num sistema mais diluído os íons encontram-se mais livres na rede apresentando espectros mais alargados. Considerando as razões acima, acredita-se que tenha sentido o microparâmetro de interação Er-Er ser maior no sistema diluído.

### IV.5.2. PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DIRETA E RETROTRANSFERÊNCIA

No caso da transferência de energia entre o nível  ${}^3F_4$  ( Tm ) e o nível  ${}^5I_7$  ( Ho ) temos um caso de transferência de energia ressonante, onde a sobreposição da emissão (  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  ) do Tm e a absorção (  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$  ) do Ho está indicada pela região hachurada na figura IV.9.



**Figura IV.9.** - Espectro de sobreposição das seções de choque de emissão do íon de Tm ( 0,73 mol % ) e absorção do íon de Ho ( 1,71 mol % ) no YLF a 300 K.

Quando as transferências de energia envolvem a assistência de fônons é preciso determinar a ordem do processo ( Equação III.23 ), ou seja, o número de fônons que serão criados ou absorvidos na transferência . Para tanto temos que investigar o processo mais provável que maximize a probabilidade de transferência. Observando as equações IV.4 e IV.5 devemos maximizar o

produto da integral de sobreposição  $S( \lambda, \lambda' ) = \int \sigma_a(\lambda)\sigma_e(\lambda')d\lambda$  pela

probabilidade de criação ou absorção de fônons ( $P_P^+$ ,  $P_P^-$ ) para a obtenção do processo mais provável.

Na figura IV.10 estão representadas as translações que foram realizadas no espectro de emissão ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) do Er para que este se sobrepusesse ao espectro de absorção ( $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ ) do Ho. A maximização de tal sobreposição não garante que o processo seja o mais provável, devendo-se efetuar também o estudo da probabilidade de criação dos fônons que dissiparão o excesso de energia doada pelo Er. Como a probabilidade de absorção de fônons é muito menor que a probabilidade de criação de fônons, é extremamente improvável que a rede forneça fônons que proverão a energia necessária para que a retro-transferência Ho-Er ocorra.

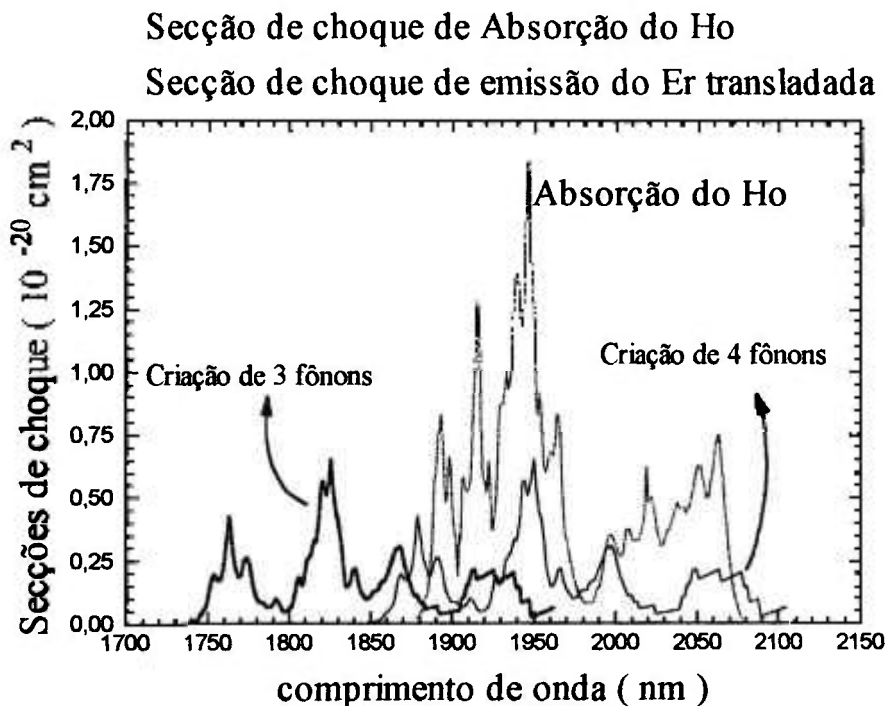
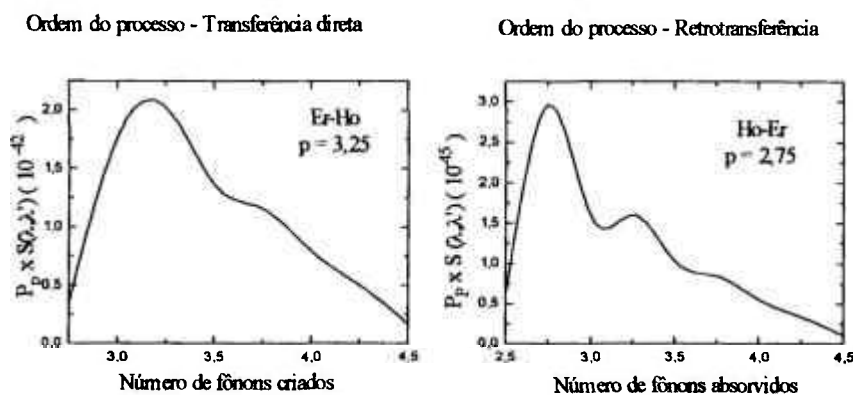


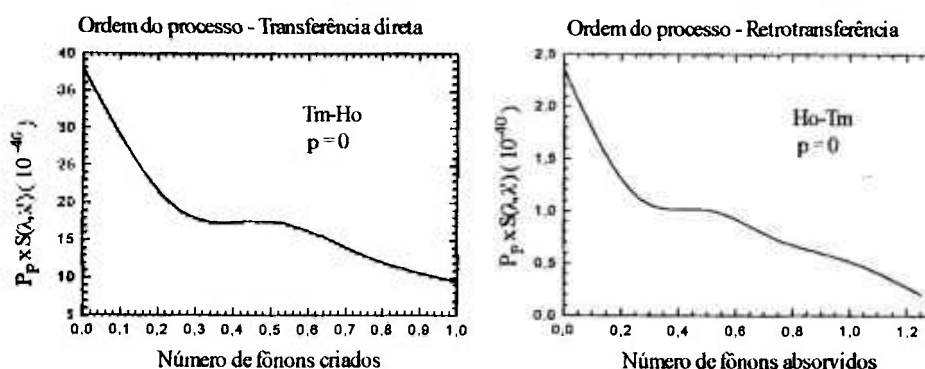
Figura IV.10 - Translação do espectro de emissão do Er [ $\sigma_e(\lambda')$ ] para sobreposição com espectro de absorção do Ho [ $\sigma_a(\lambda)$ ].

Um estudo de determinação da ordem do processo no caso de transferência direta assistida por fônons entre o nível  ${}^4I_{13/2}$  do Er e o nível  ${}^5I_7$  do Ho, bem como a retrotransferência de energia, é apresentado na figura IV.11, onde foi computada a integral de sobreposição  $S(\lambda, \lambda')$  para cada translação efetuada devido à criação ou absorção de  $p$  fônons. A ordem do processo de retrotransferência de energia do nível  ${}^5I_7$  do Ho para o nível  ${}^4I_{13/2}$  do Er também foi determinada utilizando-se os espectros de emissão ( ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ) do Ho e absorção do ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) do Er.



**Figura IV.11-** Determinação da ordem do processo de multifônons para os processos Er-Ho e Ho-Er.

No caso da transferência direta Tm-Ho não há a necessidade de assistência dos fônons da rede. O estudo apresentado na figura IV.12 demonstra que há maior probabilidade de transferência de energia entre Tm-Ho sem a assistência de fônons, assim como no caso da retrotransferência de energia Ho-Tm onde o processo de transferência de energia mais provável não envolve a absorção de fônons.

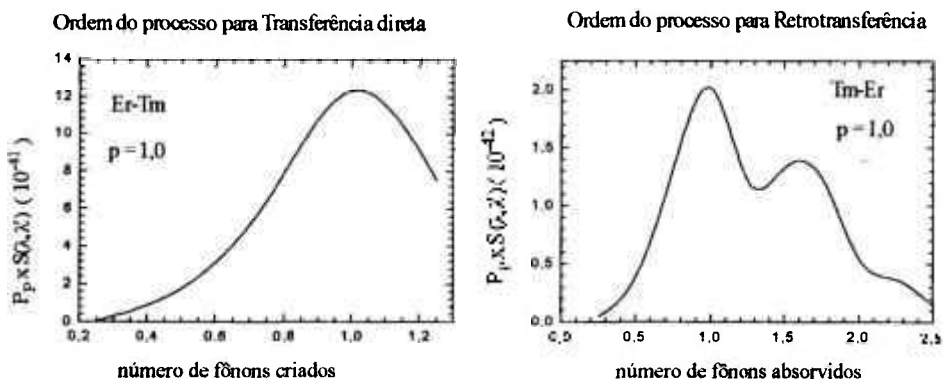


**Figura IV.12** - Determinação da ordem do processo de multifônons para os processos Tm-Ho e Ho-Tm.

Nesses dois casos, os microparâmetros podem ser determinados da mesma forma que foram determinados para os casos de migração de excitação, e serão apresentados mais adiante, nas tabelas IV.6 e IV.7, juntamente com os demais parâmetros microscópicos.

No caso da transferência de energia do nível  ${}^4I_{13/2}$  do Er para o nível  ${}^3F_4$  do Tm, o processo mais provável envolve a criação de um fônon para dissipar o excesso de energia do nível  ${}^4I_{13/2}$  do Er em relação ao nível  ${}^3F_4$  do Tm. Já para o processo de retrotransferência de energia entre Tm-Er é necessário que o Tm absorva um fônon da rede que proverá a energia necessária a transferência de volta ao Er.

No estudo apresentado na figura IV.13, foram utilizados os espectros de emissão ( ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) do Er e absorção ( ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ ) do Tm, para se obter a integral de sobreposição da transferência direta Er-Tm e os espectros de emissão ( ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ) do Tm e absorção do Er ( ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) para a integral de sobreposição da retrotransferência Tm-Er.



**Figura IV.13** - Determinação da ordem do processo de multifônons para Er-Tm e Tm-Er

Para os casos das transferências de energia entre Er-Ho e Er-Tm, os processos mais prováveis são aqueles que envolvem 3,25 e 1,0 fônons na transferência. Os processos de retro-transferência de energia Ho-Er e Tm-Er são processos que necessitam da absorção de 2,75 e 1,0 fônons para serem mais prováveis. Como esperávamos, no caso da transferência de energia entre Tm-Ho e a retrotransferência Ho-Tm, o processo mais provável é um processo ressonante e nenhum fônons da rede se faz necessário para a ocorrência do processo.

Os valores não inteiros resultantes da estimativa da ordem do processo indicam a ocorrência de um processo misto de fônons. No caso de criação média de 3,25 fônons, a probabilidade de ocorrência da transferência de energia é coerente com um processo misto de 52,6% de 3 fônons e 47,4% de 4 fônons, ou seja, ocorrem os dois tipos de criação de fônons para auxiliar a transferência de energia, sendo que a resultante líquida seria um processo de 3,25 fônons. Essas porcentagens podem ser obtidas montando-se um sistema de equações para as probabilidades de ocorrência, igualando a probabilidade de criação de fônons semi-inteiros com a soma das duas probabilidades inteiras ponderadas pela porcentagem correspondente a ser determinada para cada valor inteiro, e lembrando que a soma das porcentagens deve ser unitária. No caso da absorção

média de 2,75 fônons o processo é uma mistura de 67,5% de um processo de 2 fônons com 32,5% de um processo de 3 fônons.

Após os valores das integrais de sobreposição, que serão computadas no modelo, terem sido determinados para estudar a maximização da sobreposição e da assistência dos fônons, pode-se utilizar as equações IV.4 e IV.5 para determinar os microparâmetros de transferência de energia  $C_{D-A}$  e  $C_{A-D}$  e os respectivos raios críticos de interação.

Os valores obtidos para os microparâmetros de transferência de energia são apresentados nas tabelas IV.6 e IV.7.

**Tabela IV.6** - Microparâmetros de transferência de energia direta.

Transferência de energia direta	$R_C(\text{Å})$	$C_{D-A}(10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s})$
Tm $\rightarrow$ Ho ( $^3F_4 \rightarrow ^5I_7$ )	25,0(1)	168,4(17)
Er $\rightarrow$ Tm ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^3F_4$ )	17,6(1)	27,0(4)
Er $\rightarrow$ Ho ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^5I_7$ )	8,9(1)	0,45(1)

**Tabela IV.7** - Microparâmetros de retrotransferência de energia.

Retrotransferência de energia	$R_C(\text{Å})$	$C_{A-D}(10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s})$
Ho $\rightarrow$ Tm ( $^5I_7 \rightarrow ^3F_4$ )	16,1(1)	11,46(17)
Tm $\rightarrow$ Er ( $^3F_4 \rightarrow ^4I_{13/2}$ )	6,1(1)	0,036(1)
Ho $\rightarrow$ Er ( $^5I_7 \rightarrow ^4I_{13/2}$ )	3,1(1)	0,0006(10)

Comparando os processos de transferência de energia para os vários íons pode-se afirmar que o processo de transferência de energia entre Tm $\rightarrow$ Ho é o mais efetivo e a transferência de volta é considerável. Isso já era esperado devido ao fato da transferência de energia ser ressonante com sobreposição de secções de choque de absorção e emissão de valores maiores. Comparando os valores obtidos com a literatura, a soma vetorial dos raios críticos determinados por Payne [ 75 ] são da ordem de 23,5 Å para a interação Tm-Ho e 17,7 Å para a interação Ho-Tm.

O processo de transferência de energia Er → Ho é o menos efetivo e a transferência de volta é desprezível, como era de se esperar para processos que envolvem a criação de vários fônons da rede.

Utilizando-se os valores dos microparâmetros de transferência das tabelas anteriores, pode-se determinar a probabilidade de transferência de energia definida pela equação III.19, como uma taxa de transferência direta e uma taxa de retrotransferência. É importante definir uma taxa de transferência efetiva de energia (equação IV.6), na qual se leve em conta um microparâmetro efetivo de transferência de energia que quantifique a taxa de transferência real do doador descontando-se a energia transferida de volta por este para o aceitador.

$$\begin{aligned} W_{D-A}^{ef} &= W_{D-A} - W_{A-D} \\ &\Downarrow \\ C_{D-A}^{ef} &= C_{D-A} - C_{A-D} \end{aligned} \quad \text{IV.6}$$

Podemos reescrever a equação III.21 utilizando a expressão acima e obter um  $R_C^{ef}$  coerente com a definição de probabilidade de transferência.

Os valores obtidos para os parâmetros microscópicos de transferência efetiva de energia são apresentados na tabela IV.8.

**Tabela IV.8** - Microparâmetros de transferência efetiva de energia.

Transferência efetiva de energia	$R_C^{ef}$ (Å)	$C_{D-A}^{ef}$ ( $10^{-40}$ cm <sup>6</sup> /s)
Tm → Ho ( <sup>3</sup> F <sub>4</sub> → <sup>5</sup> I <sub>7</sub> )	24,7(1)	156,9(28)
Er → Tm ( <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>3</sup> F <sub>4</sub> )	17,6(1)	27,0(4)
Er → Ho ( <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>5</sup> I <sub>7</sub> )	8,9(1)	0,45(1)

O único processo de retro-transferência que foi realmente importante para a obtenção da taxa de transferência efetiva foi o processo de transferência Ho → Tm, sendo que os outros dois processos não são relevantes para a mudança da taxa de transferência direta. O processo de retrotransferência Ho → Tm é importante mas não é predominante e altera muito pouco o raio crítico de

interação do processo de transferência efetiva de energia  $Tm \rightarrow Ho$ . No entanto, é importante computá-lo no cálculo da probabilidade de transferência uma vez que o processo de transferência de energia se torna mais lento do que seria suposto sem essa retro-transferência.

Uma análise importante pode ser efetuada comparando-se as tabelas *IV.5* e *IV.8*.

Como o microparâmetro de migração da energia de excitação ( $Er-Er$ ) é muito maior ( $\sim 100$  vezes maior) que o microparâmetro de transferência efetiva de energia ( $Er-Ho$ ), pode-se deduzir que o processo de transferência é auxiliado pela difusão pois a taxa de transferência de energia entre íons doadores é maior que a transferência para os aceitadores, fazendo com que a energia se difunda entre íons doadores antes de ser transferida para o íon aceitador ( $Ho$ ). O tempo característico do processo de difusão ( $\sim \mu s$ ) é muito menor que o tempo necessário para que ocorra a transferência doador-aceitador ( $\sim ms$ ), existindo portanto a migração de energia por saltos antes de ocorrer a transferência de energia ao aceitador.

No caso do processo de transferência de energia  $Tm \rightarrow Ho$ , as duas grandezas envolvidas nos processos de migração da excitação e transferência de energia, são da mesma ordem, demonstrando que os processos não estão isolados em tempo de ação, ocorrendo simultaneamente. Como a transferência de energia doador-aceitador é um pouco maior que a difusão, pode-se avaliar dois casos de transferência de energia; um sem auxílio da migração e outro com o auxílio desta. No primeiro caso, o íon de  $Tm$  excitado transfere a energia rapidamente para o íon de  $Ho$  mais próximo; entretanto, se não houver um íon próximo a ele, o íon de  $Tm$  se desexcitará radiativamente para o estado fundamental. No segundo caso, a energia de excitação migra entre os íons doadores até chegar próximo a um íon de  $Ho$ , favorecendo assim a transferência de energia dos íons de  $Tm$  excitados para os íons de  $Ho$  mesmo para íons de  $Tm$  que não têm um íon de  $Ho$  como vizinho mais próximo.

## **IV.6. DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA**

Os parâmetros microscópicos apresentados se devem à interação de um único par de íons presentes no cristal, separados por uma distância  $R$ . Para obtermos grandezas mensuráveis a partir desses resultados é preciso descrever as grandezas macroscópicas, os observáveis desejados, como por exemplo a probabilidade de transferência de energia para cada uma das interações possíveis.

Uma das maneiras de realizar tal intento é determinar os valores médios da probabilidade de transferência de energia, utilizando uma função de densidade de probabilidade que represente a distribuição espacial dos íons na rede cristalina.

Todos os modelos de descrição da transferência de energia entre íons são desenvolvidos no domínio temporal. No nosso modelo, a dependência espacial é obtida através da hipótese de que a rede cristalina é composta por esferas rígidas e que a distância entre doador-aceitador é definida pela esfera centrada no doador cujo raio tangencia o aceitador. Nesse trabalho descrevemos o processo de transferência de energia determinando os mecanismos que o regem utilizando ferramentas do domínio espacial, sendo necessário um modelo estatístico para distribuição dos íons na rede cristalina. A hipótese de distribuição randômica pode ser aplicada aos íons de terras-raras porque eles possuem a camada eletrônica mais externa cheia, tornando-os pouco propensos a formarem aglomerados de íons em pares.

Existem muitas maneiras de descrever um íon numa rede cristalina. Uma das funções que pode ser utilizada para descrever a aleatoriedade da distribuição desses íons é a distribuição binomial que descreve o caminho aleatório ( random walk ). Pode-se afirmar que se alguns aspectos da interação de andarilhos aleatórios forem conhecidos, então pode-se obter de uma maneira rápida, um método fácil que revelará o mecanismo físico subjacente dessas interações, respondendo de maneira exata a um grande número de problemas.

Quando se diz exata, isso significa exatamente calculada, tendo por base um modelo microscópico mais fundamental e detalhado. As derivações obtidas podem ser heurísticas, porém esse é um preço razoável a se pagar pela obtenção de maneira simples de um modelo de significado físico que também englobe a essência matemática corretamente [65].

### IV.6.1. MODELO DE DIFUSÃO DE ENERGIA

O comportamento macroscópico médio pode ser determinado utilizando-se um modelo estatístico de distribuição dos íons no cristal baseado no modelo de distribuição binomial empregado em espectroscopia de centros de cor [77, 78] onde a distribuição aleatória dos íons é expressa através de um modelo de andarilho aleatório (random walk) [79, 80, 81, 82] similar ao modelo de Chandrasekhar [83].

O processo de transferência de energia entre doador-aceitador é auxiliado pelo processo de migração de excitação entre os primeiros estados excitados dos doadores. Dessa forma a energia de excitação se difunde pelo cristal antes que haja transferência para o aceitador, fazendo com que a energia percorra um caminho maior alcançando íons que não seriam alcançados somente pela interação eletromagnética entre doador-aceitador. Podemos começar o estudo da difusão de energia definindo uma função distribuição dos íon na rede  $f(R)$  pela seguinte expressão: (vide apêndice B)

$$f(R) = \frac{4\pi R^2}{AR_0^3} [ion] \left(1 - [ion]\right)^{\frac{4\pi R^3}{3R_0^3} - 2} \quad \text{IV.7}$$

onde  $[ion]$  representa a concentração em fração molar do íon doador (Er ou Tm),  $R_0^{-3} = N$  (que no nosso caso é  $1,41 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) e  $A$  é uma constante de normalização.

Utilizando estas equações podemos verificar a distribuição estatística  $f(R)$  entre íons de Er e que é demonstrada na figura IV.14.

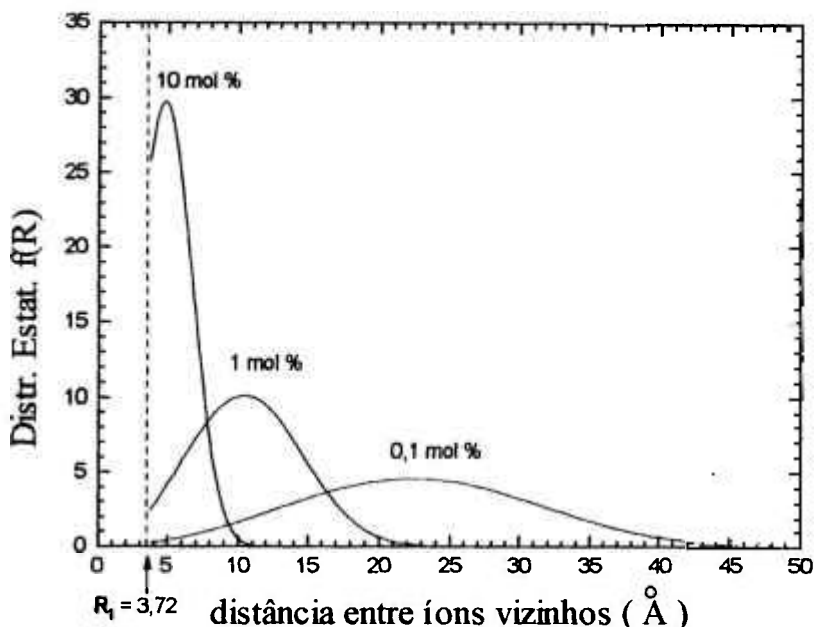


Figura IV.14 - Distribuição estatística dos íons doadores na rede cristalina,  $f(R)$ .

3,72 Å é a distância mínima D-D na rede do cristal de YLF.

Um parâmetro importante para comparar a interação entre os íons doadores é o raio de difusão quadrático médio obtido pela seguinte relação <sup>[43]</sup> :

$$\overline{R_D^2} = 6Dt^* \tag{IV.8}$$

onde  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) é a constante de difusão e  $t^*$  o tempo característico de difusão.

Essas constantes são obtidas utilizando-se a distribuição  $f(R)$  como descrito a seguir:

$$D = \frac{8}{4\pi} \frac{R_C^6}{\tau} \int_{R_1}^{\infty} f(R) R^{-4} dR \tag{IV.9}$$

$$t^* = \frac{\tau}{R_C^6} \int_{R_1}^{\infty} f(R) R^6 dR$$

onde  $R_C(D-D)$  é o raio crítico de interação doador-doador obtido anteriormente ,  $R_1 = 3,72 \text{ \AA}$  é a distância entre primeiros vizinhos e  $\tau$  é o tempo de vida do nível doador ( $^4I_{13/2}$  do Er e  $^3F_4$  do Tm) na ausência do aceitador.

O tempo característico de difusão  $t^*$  é análogo ao tempo de saltos definido na equação III.26 a partir da distribuição estatística . Porém não assumimos o modelo de Chandrasekhar ( utilizado no desenvolvimento da equação III.26 ), para o qual a distribuição de íons determina uma distância média entre eles e posteriormente estes são distribuídos a uma distância média fixa . O modelo proposto permite que haja uma distribuição dos íons em torno do valor médio não os fixando .( Apêndice B ).

Sendo assim, o raio quadrático médio de difusão pode ser calculado empregando-se a equação IV.8, auxiliado pela equação IV.9. O raio de difusão advindo dessa equação é o raio de difusão entre doadores na ausência de aceitadores e será apresentado nas tabelas IV.9 e IV.10 na página 79.

A probabilidade de transferência de energia doador-doador pode ser calculada modificando-se a equação III.19 e sabendo-se que no caso de uma transferência doador-doador, o aceitador da transferência é um íon semelhante ao doador. Por esta razão, identificamos a probabilidade como sendo  $W_{D-D}$  . Nesses cálculos usamos o valor do raio crítico de interação entre doador-doador descrito na tabela IV.5 e os tempos de vida dos níveis envolvidos mencionados na tabela IV.4 da página 53 .

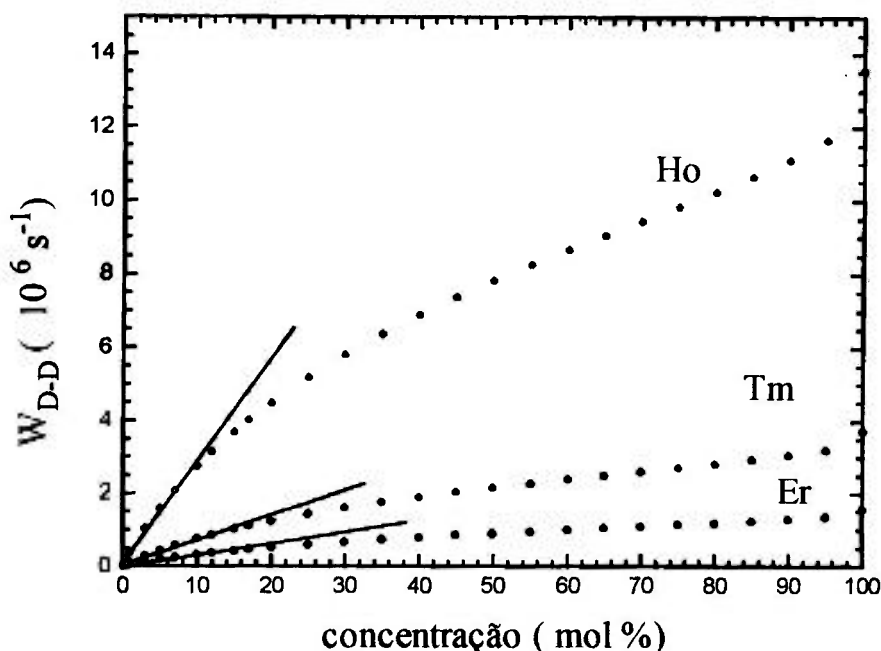


Figura IV.15 - Probabilidade de interação doador-doador. ( Difusão )

Na figura IV.15 podemos observar o comportamento da probabilidade de difusão de energia através da migração da excitação entre doadores na ausência de aceptadores, em função da concentração dos doadores ( Er, Tm ). Observamos que existe uma região de concentrações baixas ( abaixo de 10-15 mol % ) para a qual o modelo prevê uma reta para o comportamento da probabilidade de interação doador-doador ( relaxação cruzada ou migração da excitação ) desviando-se de tal comportamento para concentrações maiores. Isto conduz a uma saturação da probabilidade de transferência devido à impossibilidade de aproximação maior entre íon do que a distância entre primeiros vizinhos . A partir de 50 mol%, a maior porcentagem dos íons estão na primeira vizinhança. Para concentrações maiores que 90% ( acentuadamente na curva para o Ho ) o modelo deixa de ser válido pois assumimos que existe uma esfera em que não existe um íon vizinho próximo. Acontece que para concentrações muito altas todos os íons vizinhos estão na primeira vizinhança.

O inverso da taxa de migração da excitação ( $W_{D-D}$ ) é o tempo característico da difusão, que é o tempo entre saltos definido para uma migração de excitação por saltos entre íons, e pode ser determinado para cada íon através da relação IV.9. O tempo de migração da excitação por saltos definido na equação III.26 é uma aproximação efetuada na equação IV.9, assumindo que todos os íons se encontravam à uma distância média determinada pela distribuição estatística dos íons no cristal. No estudo apresentado aqui, a distribuição estatística é mantida, permitindo-nos a distribuição de densidade espaciais de íons em regiões próximas à distância média.

Nesse caso, a energia permanece em fase migratória entre eles, sem nenhum sorvedouro de energia durante o tempo de difusão apresentado nas figuras IV.16 e IV.17 em escalas convenientes para cada íon presente na rede hospedeira.

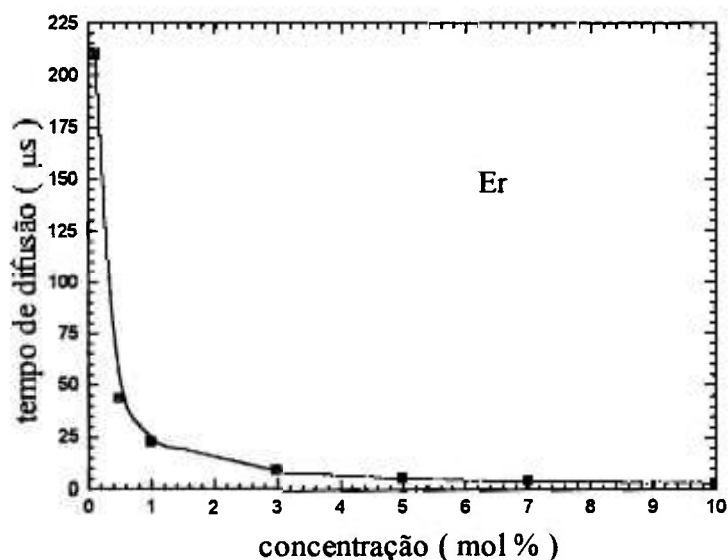
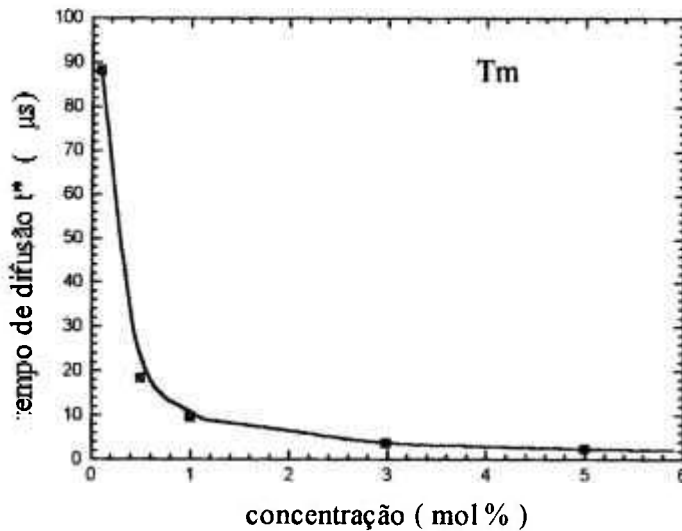


Figura IV.16 - Tempo de difusão de energia para os íons de Er em YLF.



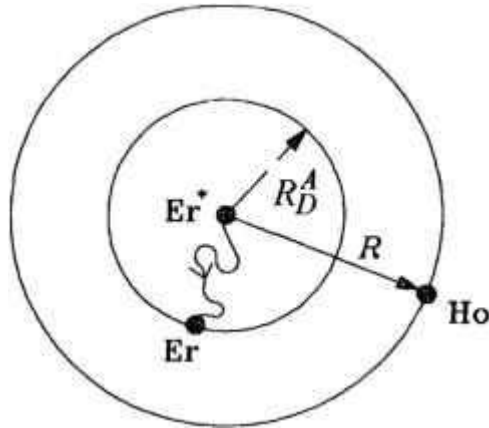
**Figura IV.17** - Tempo de difusão de energia entre íons de Tm no YLF.

Todavia, é muito importante determinarmos o comportamento da difusão de energia entre doadores na presença de íons aceitadores. Para tal necessitamos conhecer os parâmetros microscópicos de interação ( $C_{D-A}^{ef}$  e  $R_C$ ) apresentados na tabela IV.8. Podemos definir uma nova grandeza denominado-a de raio de difusão na presença de aceitadores,  $R_D^A$  e que auxiliará na determinação da probabilidade de transferência de energia entre os íons doadores e aceitadores.

Essas grandezas médias são relacionadas a seguir:

- $R_D$  raio de difusão entre doadores
- $R_D^A$  raio de difusão entre doadores modificado pela presença do aceitador
- $\bar{W}_{D-A}$  probabilidade de transferência de energia do doador para o aceitador.

O modelo de transferência de energia está ilustrado na figura IV.18 onde uma representação microscópica da transferência de energia  $Er \rightarrow Ho$  incluindo a difusão rápida entre íons de Er é apresentada, à título de exemplificação.



**Figura IV.18.** - Modelo de distribuição estatística utilizado.

A probabilidade média de transferência de energia (doador-aceitador) é obtida a partir da probabilidade de transferência microscópica ( equação III.19 ) utilizando-se a seguinte expressão:

$$\bar{W}_{D-A} = C'_{D-A} \int_{R_D^A + R_1}^{\infty} g(R) (R - R_D^A)^{-6} dR \quad \text{IV.10}$$

onde  $C'_{D-A}$  é o parâmetro de interação microscópico na presença de difusão entre doadores , obtido da equação IV.12. O raio de difusão  $R_D^A$  representa uma distância radial efetiva percorrida pela migração da energia de excitação do doador quando na presença do aceitador ( $R_D^A < R_D$ ) . A distribuição  $g(R)$  representa a fração de pares de íons doadores em potencial, correlacionados com íons aceptadores vizinhos mais próximos a uma distância  $(R - R_D^A)$ .

Nesse modelo considera-se primeiramente a difusão rápida de energia entre doadores e posterior transferência para o aceitador a partir do doador potencial situado em  $R = R_D^A$ .

Da definição de raio crítico <sup>[69]</sup> sabemos que  $W_{D-A}$  microscópico com difusão é expresso pela equação IV.11.

$$W_{D-A}(R = R_C^{ef}) = \frac{C_{D-A}}{(R_C^{ef} - R_D^A)^6} = \frac{1}{\tau} \quad \text{IV.11}$$

E portanto, a constante  $C_{D-A}$  deve assumir um valor definido por :

$$C_{D-A} = \frac{(R_C^{ef} - R_D^A)^6}{\tau} \quad \text{IV.12}$$

A distribuição  $g(R)$  que permite realizar a integração é definida pela seguinte expressão:

$$g(R) = \frac{4\pi R^2}{BR_0^3} [Ho] (1 - [Ho]) \frac{4\pi}{3R_0^3} |R^3 - R_D^A|^3 \quad \text{IV.13}$$

onde as várias constantes utilizadas são definidas a seguir:

$[Ho]$  = concentração do aceitador  $Ho$  (fração molar)

$B$  = constante de normalização.

$R_D^A$  é obtido da relação de igualdade entre as duas probabilidades microscópicas  $W_{D-A}$  (doador-aceitador) e  $W_{D-D}$  (doador-doador) para  $R=R^*$ .

Quando a distância entre doador-aceitador é modificada apenas pela mudança de concentração do aceitador, a probabilidade de difusão doador-doador não é modificada, pois esta depende somente da distância doador-doador. A probabilidade média de difusão doador-doador é portanto, uma constante quando se varia a distância doador-aceitador, enquanto a probabilidade média de transferência de energia doador-aceitador é uma função do inverso da distância entre doador-aceitador elevada à sexta potência.

A relação que estabelece um limite para a difusão da energia de excitação entre doadores determinado pelo valor de  $R_D^A$ , pode ser expressa pela equação IV.14 e visualizada na figura IV.19.

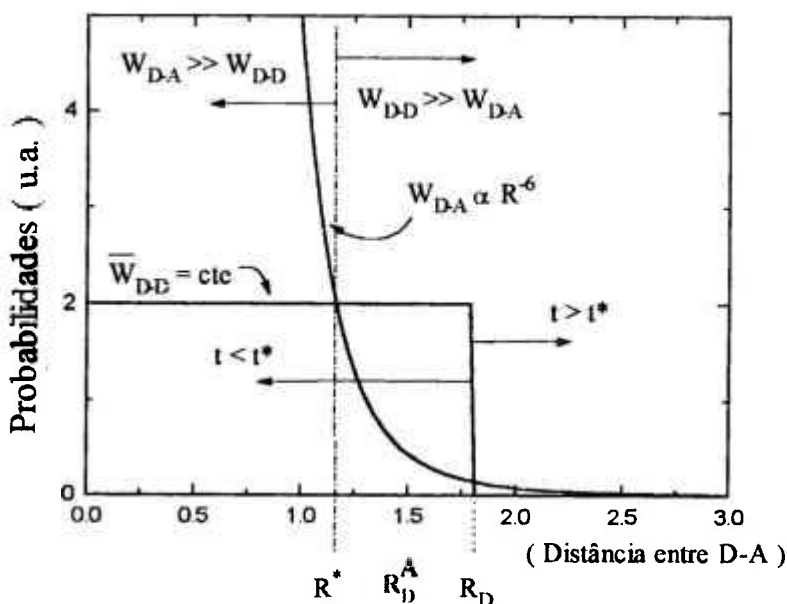


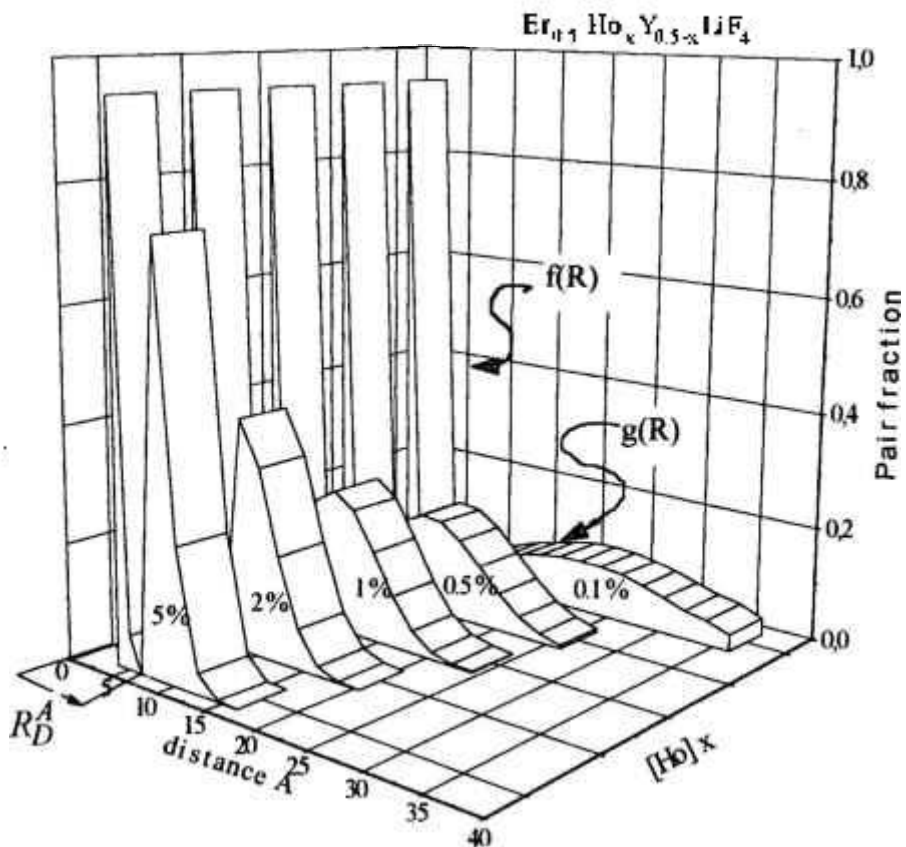
Figura IV.19 - Esquema de determinação do raio de difusão entre doadores na presença de íons aceitadores.

$$\text{Para } R = R^* \text{ temos que: } W_{D-A}(R = R^*) = W_{D-D} \rightarrow \frac{C_{D-D}}{R_D^6} = \frac{C_{D-A}^{ef}}{R^{*6}} \quad \text{IV.14}$$

$$R_D^A = R_D - R^* = \left(1 - \sqrt[6]{\frac{C_{D-A}}{C_{D-D}}}\right) R_D$$

onde  $C_{D-D}$  foi determinado anteriormente e o raio de difusão  $R_D$  determinado utilizando-se a distribuição estatística de íons de mesma espécie,  $f(R)$ , para o sistema simplesmente dopado com Er (ou Tm).

Utilizando estas equações pode-se verificar a distribuição estatística  $f(R)$  entre íons de Er e a  $g(R)$  entre pares Er-Ho, que é demonstrada na figura IV.20.



**Figura IV.20** - Distribuições estatísticas dos íons na rede :f(R) distribuição de pares  $Er \rightarrow Er$ , g(R) distribuição de pares  $Er \rightarrow Ho$  com difusão entre doadores ( $R_D^A$ ).

O raio de difusão advindo da equação IV.8 é o raio de difusão entre doadores na ausência de aceitadores. É importante determinar o raio de difusão na presença de aceitadores, utilizando-se a equação IV.14.

Nas tabelas IV.9 e IV.10 são apresentadas as duas grandezas  $R_D$  e  $R_D^A$  para o Er na ausência e presença de íons de Ho

**Tabela IV.9** - Raios de difusão entre doadores na ausência ( $R_D$ ) e presença de aceitadores  $R_D^A$ .

íon	Difusão de Er na presença de Ho		Difusão de Er na presença de Tm
[mol %]	$R_D$ (Å)	$R_D^A$ (Å)	$R_D^A$ (Å)
Er (10)	20,5	10,9	1,5
Er (20)	13,9	7,4	1,0
Er (25)	12,4	6,6	0,9
Er (30)	11,3	6,0	0,8
Er (35)	10,6	5,6	0,76
Er (40)	10,0	5,3	0,72
Er (45)	9,6	5,1	0,69
Er (50)	9,2	4,9	0,66
Er (60)	8,7	4,6	0,63

**Tabela IV.10** - Raios de difusão entre doadores na ausência ( $R_D$ ) e presença de aceitadores  $R_D^A$ .

íon	Difusão de Tm na presença de Ho		Difusão de Er na presença de Tm
[ mol % ]	$R_D$ (Å)	$R_D^A$ (Å)	$R_D^A$ (Å)
Er/Tm (0,1)	1015,0	682,4	90,73
Er/Tm(0,5)	550,0	369,8	49,17
Er/Tm (1,0)	87,7	58,9	6,32
Er/Tm (3,0)	42,2	28,3	3,04
Er/Tm (5,0)	31,0	20,8	2,23
Er/Tm (7,0)	25,3	17,0	1,82
Er/Tm (10)	20,5	13,8	1,5
Er/Tm (15)	16,2	10,9	1,17
doador (20)	13,9	9,3	1,0

Todas as informações necessárias para prever o comportamento das probabilidades de transferência estão determinados e utilizando-se a equação IV.10 podemos determinar tal comportamento, realizando as integrais necessárias para a descrição macroscópica.

Intuitivamente, o máximo da probabilidade de transferência de energia ocorrerá quando a difusão de energia entre doadores e o raio crítico de interação entre doador-aceitador forem próximos, isto é  $R_D^A \sim R_C^{ef}$ . Dessa maneira, começamos a visualizar qual seria a ordem de grandeza das concentrações ideais dos sensitizadores para maximizar a energia transferida para o Ho, apesar da necessidade de se fazer o estudo mais detalhado do processo. Nas figuras IV.21 , IV.22 e IV.23 são apresentados os módulos das grandezas envolvidas.

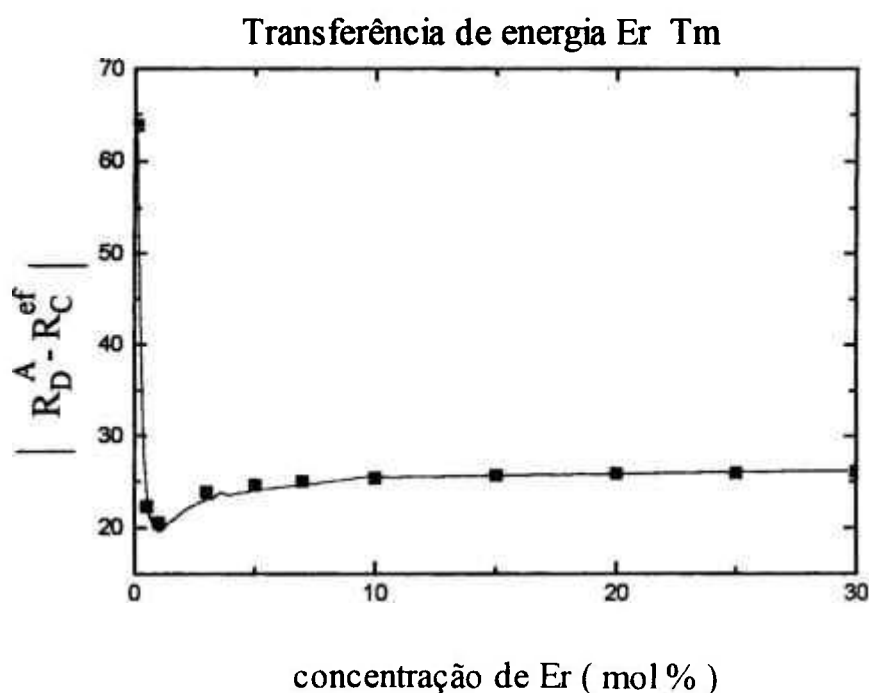


Figura IV.21 - Módulo da distância de interação entre íons de Er e Tm.

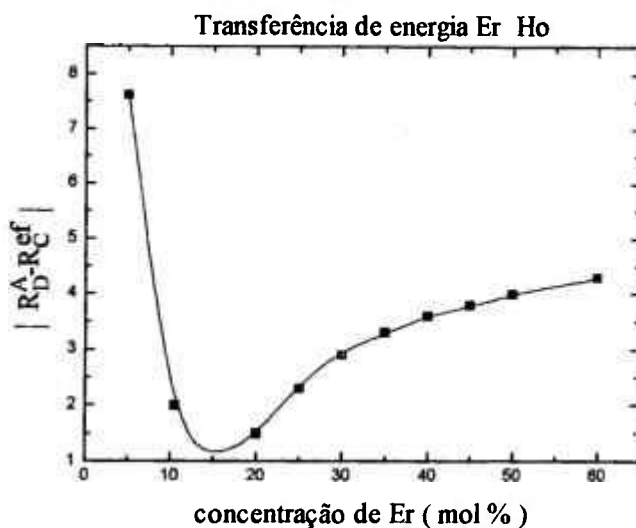


Figura IV.22 - Módulo da distância de interação entre Er e Ho.

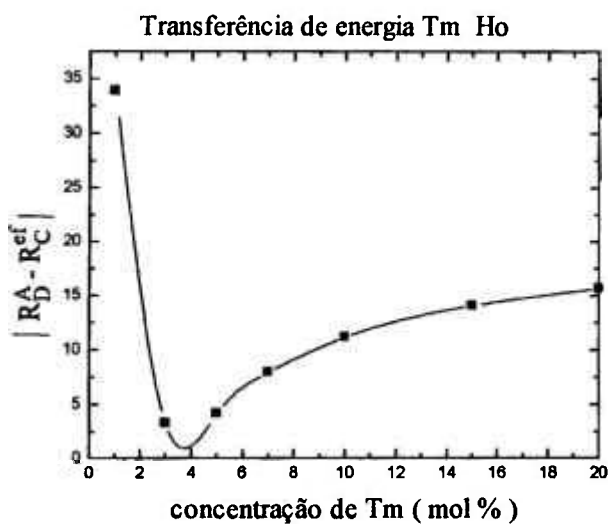


Figura IV.23 - Módulo da distância de interação entre Tm e Ho.

Pelo estudo dos módulos das distâncias que descrevem as interações envolvidas ( difusão e transferência doador-aceitador ) pode-se determinar a região de concentração em que ocorrerá o máximo da probabilidade de transferência de energia doador-aceitador , determinando a distância mínima entre as duas grandezas. Para o caso da transferência Er-Tm, a concentração de Er

ótima deve estar a partir de 1 mol % ( apesar de não apresentar um mínimo local definido ) enquanto que para a interação Er-Ho a melhor concentração de Er seria a partir de 15-20 mol % . Para uma interação Tm-Ho a melhor concentração de Tm é a partir de 4 mol %.

#### **IV.6.2. DETERMINAÇÃO DAS PROBABILIDADES E EFICIÊNCIAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA**

As probabilidades de transferência de energia entre os íons doadores de Er e Tm para o íon aceitador Ho podem ser determinadas utilizando-se a equação IV.10 . Os valores dos parâmetros  $C'_{D-A}$  e os valores médios  $(R - R_D^A)^{-6}$  obtidos da integração em R, são apresentados na tabela IV.12. Os valores de  $C'_{D-A}$  foram determinados a partir da equação IV.12 substituindo-se os valores de  $C_{D-A}^{ef}$  e  $C_{D-D}$  apresentados nas tabelas IV.8 , IV.9 e IV.10.

A partir da determinação da probabilidade de transferência média obtém-se a eficiência de transferência como uma função das concentrações do doador e do aceitador, empregando-se a equação IV.15.

$$\eta_{tr} = \frac{\overline{W}_{D-A}}{A_r + W_{nr} + \overline{W}_{D-A}} \quad \text{IV.15}$$

onde  $A_r$  é a taxa de transição radiativa e  $W_{nr}$  é a taxa de desexcitação não radiativa por multifônons.

**Tabela IV.11** - Valores dos microparâmetros de interação de dipolo-dipolo com difusão.

Concentração do íon ( mol % )	$C'_{D-A}$
Er	$C'_{Er-Ho} ( 10^{-45} \text{ cm}^6/\text{s} )$
10	5,8
20	1,0
25	13,5
30	54,1
35	117
40	198
45	274
50	372
60	575
Tm	$C'_{Tm-Ho} ( 10^{-43} \text{ cm}^6/\text{s} )$
1,0	0,8
3,0	0,9
5,0	3,8
7,0	180
10,0	1360
15,0	5410
20,0	103300

**Tabela IV.11** - Continuação dos valores dos microparâmetros de interação de dipolo-dipolo

Concentração do íon ( mol % )	$C'_{D-A}$
Er	$C'_{Er-Tm} ( 10^{-39} \text{ cm}^6/\text{s} )$
0,1	13,90
0,5	90,0
1,0	0,2
3,0	0,9
5,0	1,2
7,0	1,4
10,0	1,6
15,0	1,8
20,0	1,9
40,0	2,1

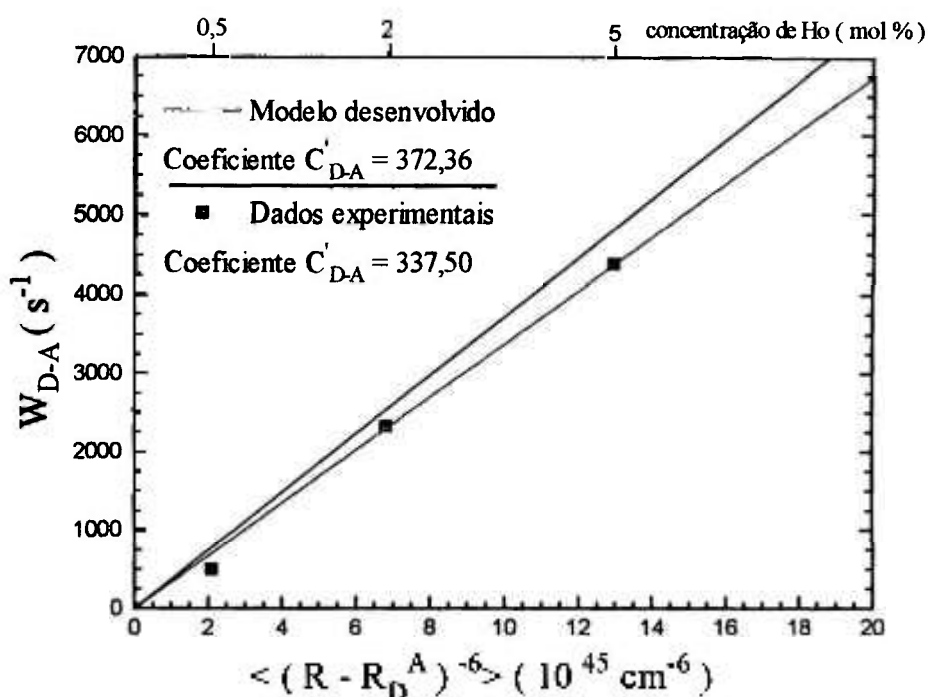
**Tabela IV.12** - Valores médios das distâncias<sup>6</sup> de interação de dipolo-dipolo

concentração do íon	$\langle (R - R_{D-A})^6 \rangle$
Er ( x mol % )	Er(x):Ho(0,5%):YLF ( $10^{45} \text{ cm}^{-6}$ )
10	4,95
20	3,18
25	2,81
30	2,54

**Tabela IV.12** - Continuação dos valores médios das distâncias<sup>6</sup> de interação de dipolo-dipolo

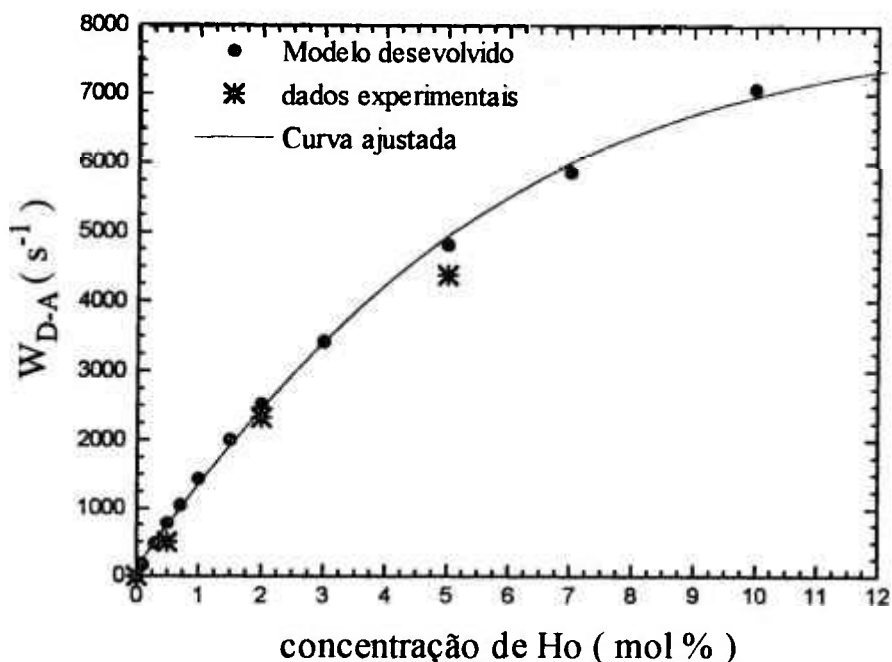
concentração do íon	$\langle (R - R_{D-A})^{-6} \rangle$
Er ( x mol % )	Er(x%):Ho(0,5%):YLF ( $10^{45} \text{ cm}^6/\text{s}$ )
35	2,37
40	2,25
45	2,16
50	2,08
60	1,96
Tm ( x mol % )	Tm(x%):Ho(0,5%):YLF ( $10^{46} \text{ cm}^6$ )
1,0	2,65
3,0	1,48
5,0	1,06
7,0	0,84
10,0	0,66
15,0	0,49
20,0	0,41

A probabilidade de transferência de energia para o sistema Er:Ho:YLF foi estudada por Rubin [84,85] e podemos comparar a previsão do nosso modelo com os valores experimentais obtidos por ele. Na figura IV.24 apresentamos uma comparação entre a curva teórica e dados experimentais.



**Figura IV.24** -Valores experimentais (■) e previsão do modelo de probabilidade de transferência de energia para Er(50%):Ho(y%):YLF

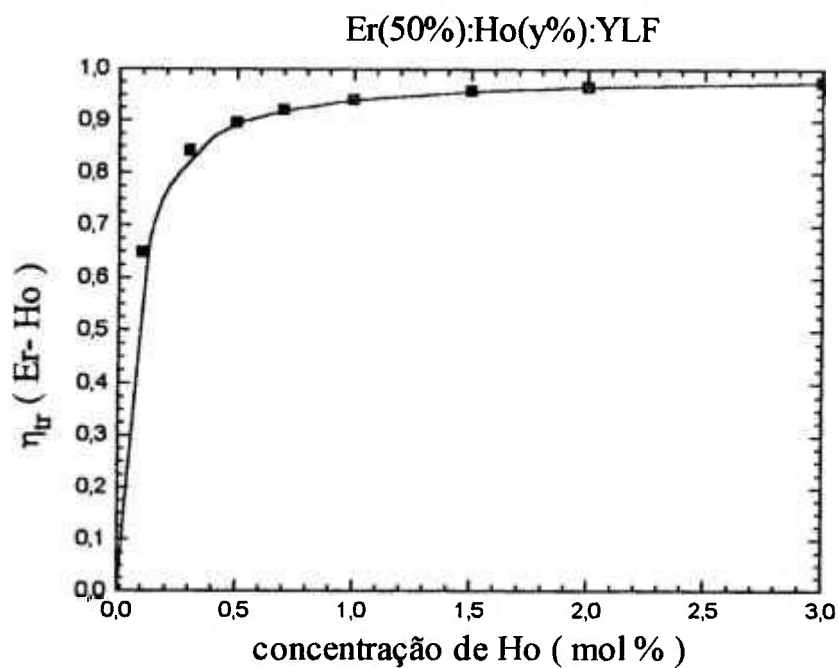
Podemos expressar a probabilidade de transferência de energia como função da concentração do aceitador, pois esta é uma função da distribuição da distância entre doador-aceitador, grandeza esta que varia com a concentração do aceitador. Tal estudo é apresentado na figura IV.25 .



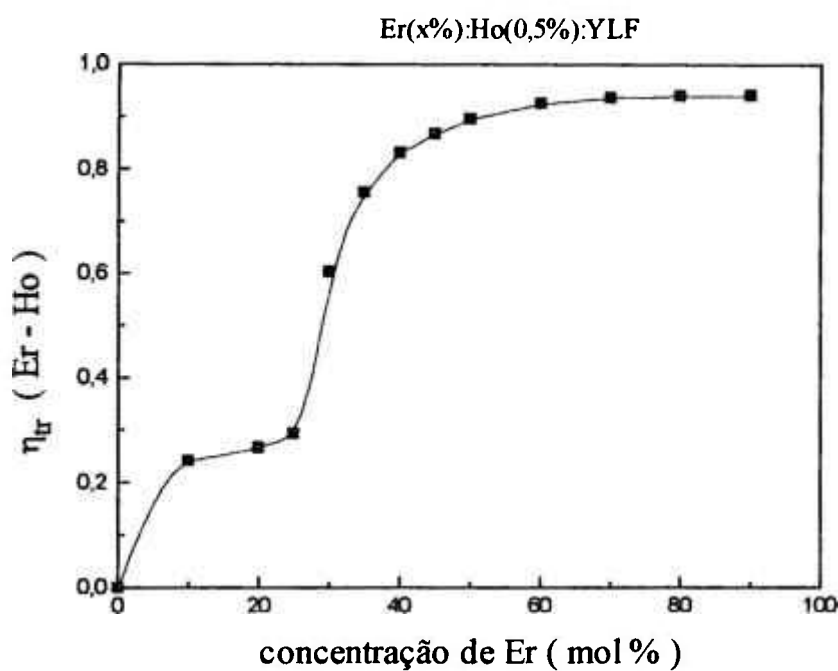
**Figura IV.25** - Probabilidade de transferência de energia entre Er- Ho num cristal Er(50%):Ho(y%):YLF.

O modelo de transferência de energia assistida pela difusão de doadores descreve melhor os processos que envolvam concentrações baixas de aceitador, já divergindo um pouco para uma concentração de 5 mol % de Ho.

De posse das curvas que descrevem a probabilidade de transferência, podemos determinar a eficiência de transferência do processo utilizando a equação IV.15, parâmetro muito importante para o entendimento do mecanismo de ação laser do Hólmio em  $2,065 \mu\text{m}$ . Como a probabilidade de transferência de energia depende da distância entre doador-aceitador, podemos variá-la modificando a concentração do aceitador ou do doador. Na figura IV.26 é apresentada a variação da eficiência de transferência em função da concentração do íon aceitador de Ho ( sistema Er(50%):Ho(y%):YLF ), enquanto na figura IV.27 é apresentada a mesma grandeza em função da concentração do doador ( sistema Er(x%):Ho(0,5%):YLF ).



**Figura IV.26** - Eficiência de transferência do íon de Er para o íon de Ho em função da concentração de Ho.



**Figura IV.27** - Eficiência de transferência do íon de Er para o íon de Ho em função da concentração de Er.

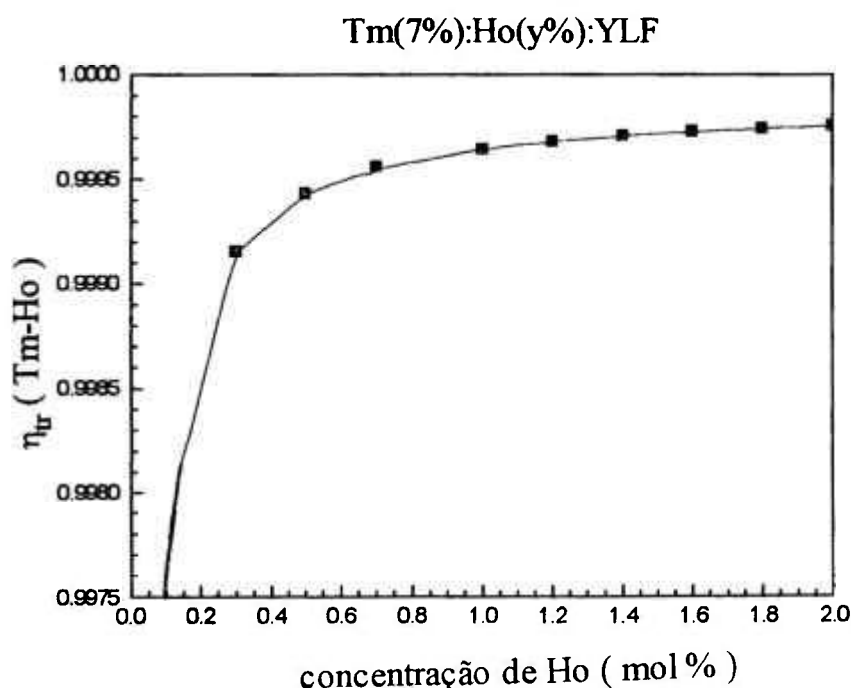
Observando a figura IV.26, podemos afirmar que o processo de transferência de energia é mais eficiente a partir de uma concentração baixa de Ho ( ~0,5 % ) saturando-se rapidamente ( ~1 % ). O processo também é mais eficiente a partir de uma concentração média de Er ( ~30 % ) sofrendo também uma rápida saturação ( 60 % ) ( vide figura IV.27 ). Existem duas regiões na figura IV.27 que denotam a competição entre dois processos, a primeira região de saturação indica a competição entre a transferência doador-aceitador e a migração da excitação mantendo a eficiência constante quando os dois processos são da mesma ordem. Quando a transferência passa a dominar para concentrações maiores, há uma saturação do processo devido à distância descrita pela distribuição estatística dos íons se aproximar da distância dos primeiros vizinhos. Para o sistema laser Er:Tm:Ho:YLF devemos observar que o processo de transferência de energia será mais eficiente para uma concentração a partir de 30 % de Er e uma baixa concentração de Ho. Temos a necessidade de minimizar a população do estado fundamental do Ho ( facilitar a inversão de população ), e por esta razão escolhemos uma concentração de 0,5 % como uma boa concentração para maximizar o processo de transferência de energia.

No caso do sistema Tm:Ho:YLF, também podemos fazer uma previsão do comportamento da probabilidade de transferência utilizando os valores das tabelas IV.11 e IV.12. Tais valores podem ser comparados com aqueles da literatura <sup>75, 86</sup>, onde probabilidade de transferência de energia para um sistema Tm(5,6%):Ho(0,6%):YLF é da ordem de  $50000 \text{ s}^{-1}$ . Aplicando o nosso modelo ao mesmo sistema obtém-se uma probabilidade da ordem de  $65000 \text{ s}^{-1}$ , o que representa um erro considerável. Tendo em vista que o modelo utilizou parâmetros fundamentais microscópicos e percorreu um caminho longo até chegar aos valores macroscópicos mensuráveis, prever o comportamento temporal do sistema seria difícil, no entanto o modelo prevê a ordem de grandeza da probabilidade, podendo ser considerado um bom resultado.

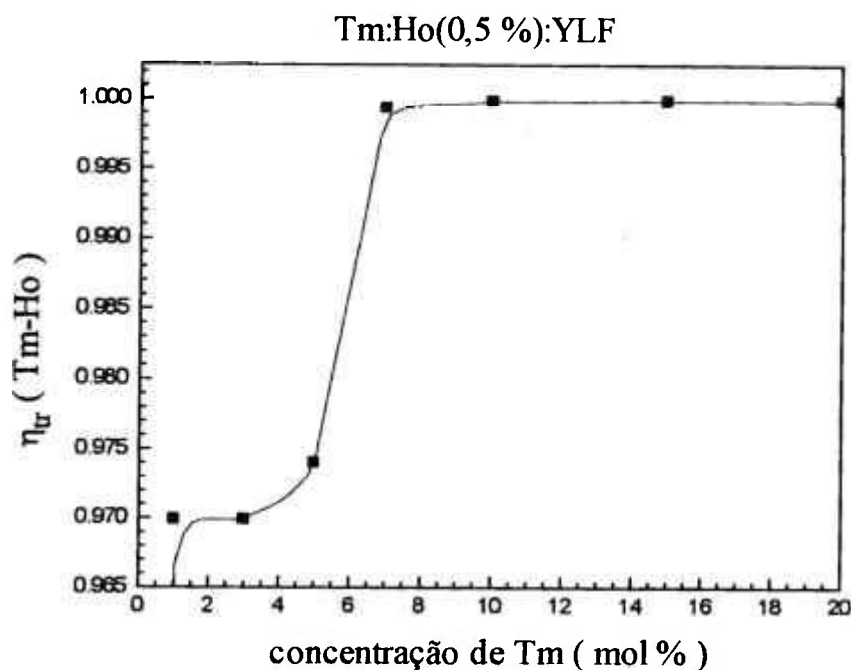
Com a informação do comportamento da probabilidade de transferência pode-se ainda determinar a eficiência do processo de transferência de energia com a equação IV.15.

Pode-se também estender o mesmo estudo para um sistema Er:Tm:YLF. Na literatura <sup>[87]</sup>, a probabilidade de transferência de energia entre Er e Tm para um sistema Er(50%):Tm(2%):YLF é da ordem de  $120 \text{ s}^{-1}$ , enquanto a previsão do nosso modelo seria uma probabilidade de  $290 \text{ s}^{-1}$ . Considerando novamente a determinação de grandezas macroscópicas, utilizando somente informações microscópicas e espectroscópicas, a previsão do modelo permite determinar o comportamento da transferência de energia.

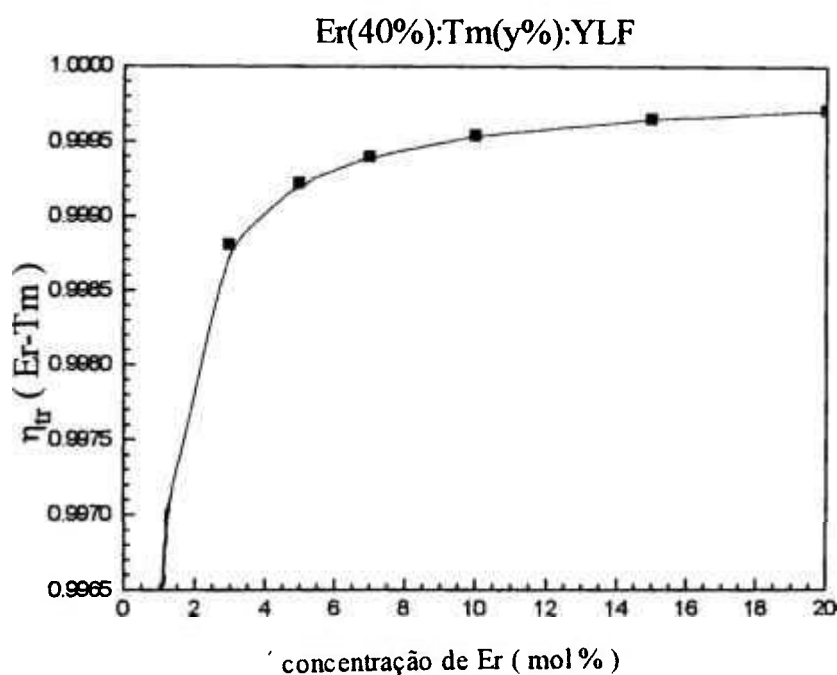
Nas figuras IV.28 e IV.29 são apresentadas as eficiências de transferência para os sistemas Tm(7%):Ho(y%):YLF e Tm(x%):Ho(0,5%):YLF, respectivamente e nas figuras IV.30 e IV.31 são apresentadas as curvas de eficiência para os sistemas Er(40%):Tm(y%):YLF e Er(x%):Tm(7%):YLF, respectivamente.



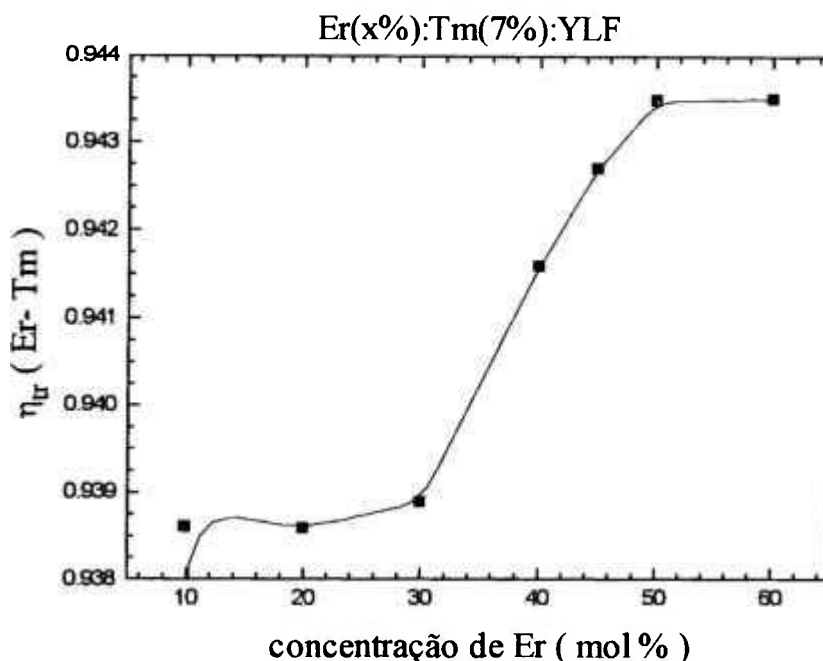
**Figura IV.28** - Eficiência de transferência do íon de Tm para o íon de Ho em função da concentração de Ho.



**Figura IV.29** - Eficiência de transferência do íon de Tm para o íon de Ho em função da concentração de Tm.



**Figura IV.30** - Eficiência de transferência do íon de Er para o íon de Tm em função da concentração de Er.



**Figura IV.31** - Eficiência de transferência do íon de Er para o íon de Tm em função da concentração de Er.

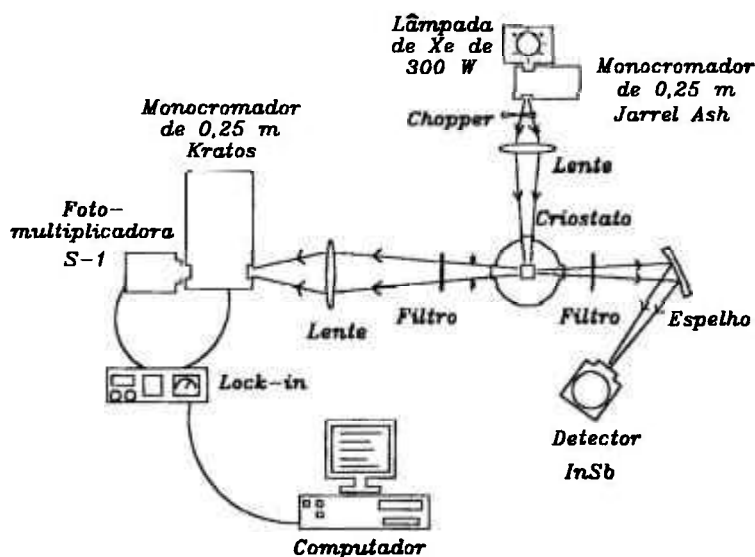
Para o sistema Tm:Ho:YLF as concentrações para as quais o processo de transferência é maximizado são concentrações maiores que 0,5 mol % de Ho e 7 mol % de Tm enquanto para um sistema Er:Tm, as concentrações que maximizam o processo de transferência são concentrações maiores que 40 % de Er e 7 % de Tm. Utilizando as observações das seis figuras ( IV.26 a IV.31 ) observamos que o sistema Er:Tm:Ho:YLF pode ser maximizado coerentemente com as transferências de energia utilizando concentrações da ordem de 0,5 % de Ho, 5 % de Tm e 40 % de Er . Um estudo similar <sup>[88]</sup> foi realizado no domínio temporal, não sendo capaz de determinar as concentrações otimizadas do processo de transferência , uma vez que os modelos temporais não conseguem descrever o comportamento em função da concentração dos íons doadores e aceitadores, a partir de uma única medida. Há necessidade do crescimento de várias amostras para obter resultados satisfatórios para o conhecimento das interações envolvidas.

Cabe ressaltar no entanto que a informação obtida dessas figuras, nos esclarece somente o mecanismo de transferência de energia dos íons doadores para os aceitadores , não permitindo a determinação da concentração ótima de sensitizadores, uma vez que há necessidade de entendermos como se processa a transferência de energia antes que esta chegue até os níveis doadores para afirmarmos qual seria a melhor concentração de doadores que nos permitiria ação laser mais eficiente.

## IV.7. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO LUMINOSA

O Laboratório de Espectroscopia de Luminescência, consiste de :

- um sistema de medida de emissão e excitação ( Figura IV.32 ) constituído de uma lâmpada de Xe ( Cermax, 300 W ) e um monocromador ( Jarrel-Ash, 1/4 m ) discriminador da excitação dispostos perpendicularmente a dois braços centrados no porta-amostra. No braço A há um monocromador ( Kratos, 1/4 m ) analisador da emissão e no braço B, um espelho coletor de emissão com respectivos detectores , fotomultiplicadora( EMI, S-1 e S-20 ) e InSb ( Judson ). Os sinais são analisados por técnica lock-in ( Stanford Research Systems ), interfaceados com um microcomputador pela porta serial RS232.



**Figura IV.32.** - Sistema de medida de emissão e excitação.

O sistema de medida de emissão permite que se faça uso de uma ferramenta importante na compreensão dos processos de transferência de energia: a contagem do número de fótons de cada nível envolvido na transição. É importante obter o número de fótons emitidos pelos níveis fluorescentes, pois eles

permitem a obtenção das razões de ramificação assim como a população de equilíbrio desses níveis, solucionando as equações de taxa do sistema.

O método consiste na correção do sinal do detector para obter a potência luminosa da radiação incidente e posteriormente o número de fótons envolvidos na emissão.<sup>[89]</sup>

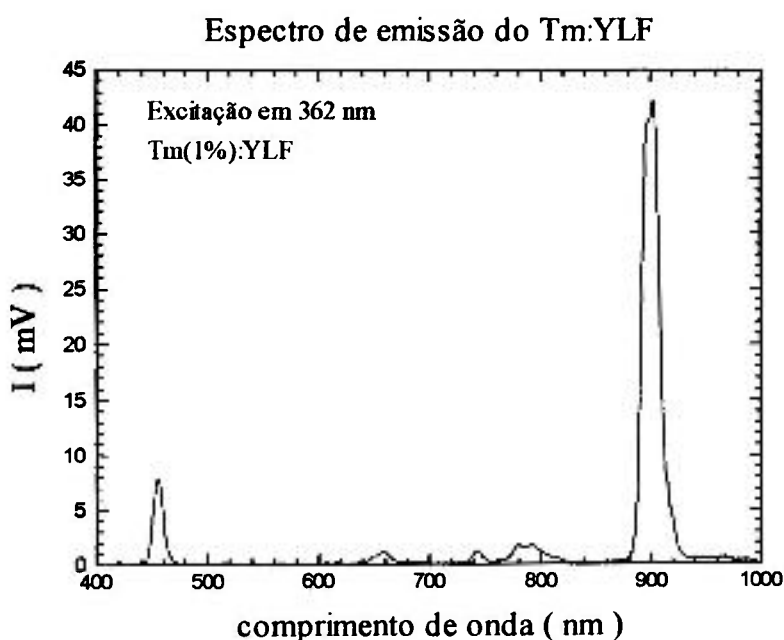
As equações IV.15 e IV.16 são necessárias para obter a grandeza desejada.

$$Pot = \frac{S_i g P}{R} \quad \text{IV.15}$$

$$n^{\circ} \text{ fótons / s} = \frac{Pot}{h\nu} \quad \text{IV.16}$$

onde Pot é a potência luminosa do canal luminescente,  $S_i$  o sinal do detector em V,  $g$  é a correção pelo ângulo sólido de coleção,  $R$  a responsividade em V/W para o detector utilizado e  $P$  é a correção pela banda passante do monocromador ( usualmente é o inverso da transmitância ).

Na figura IV.33 e IV.34 são apresentados espectros de emissão na região visível.



**Figura IV.33** - Espectro de emissão na região visível.

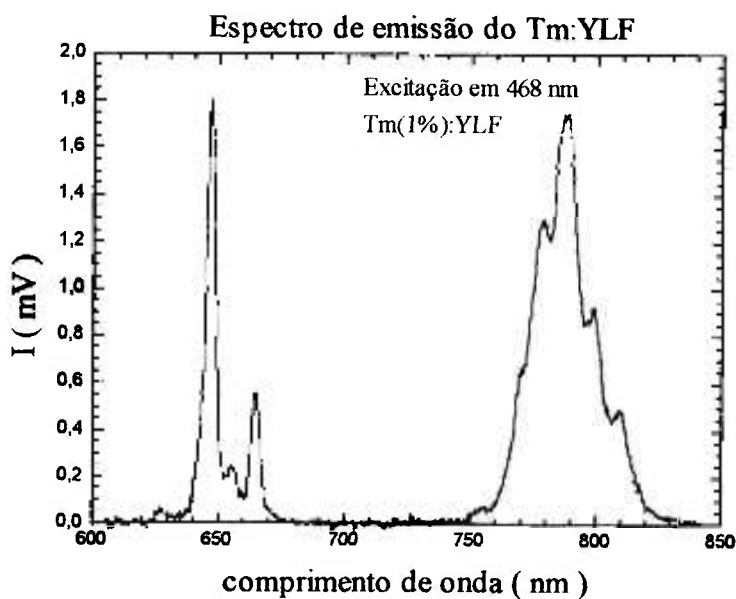


Figura IV.34 - Espectro de emissão do Tm (1 mol % ):YLF.

Na figura IV.35 é apresentado um espectro de excitação para a emissão do infravermelho em 1868 nm e na figura IV.36 um espectro de emissão da região do infravermelho próximo

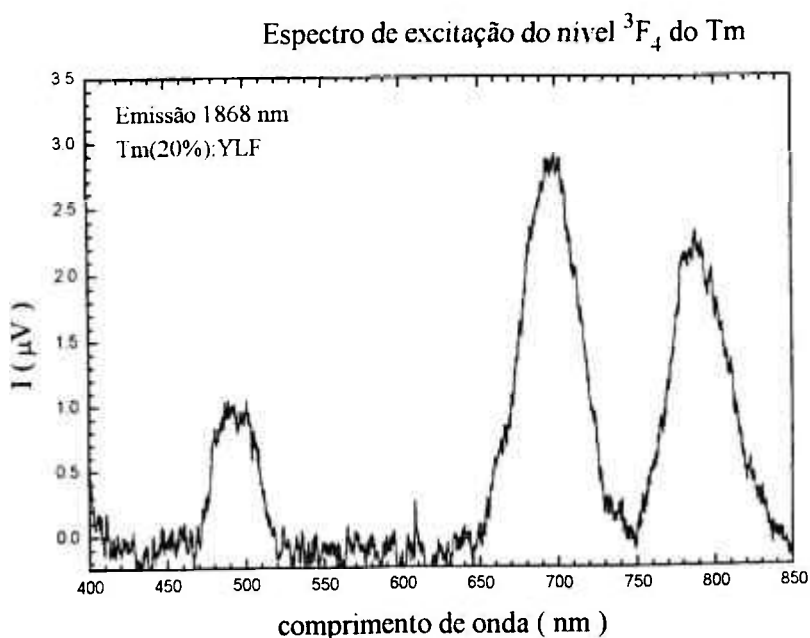


Figura IV.35 - Espectro de excitação da emissão do nível  $^3F_4$  .

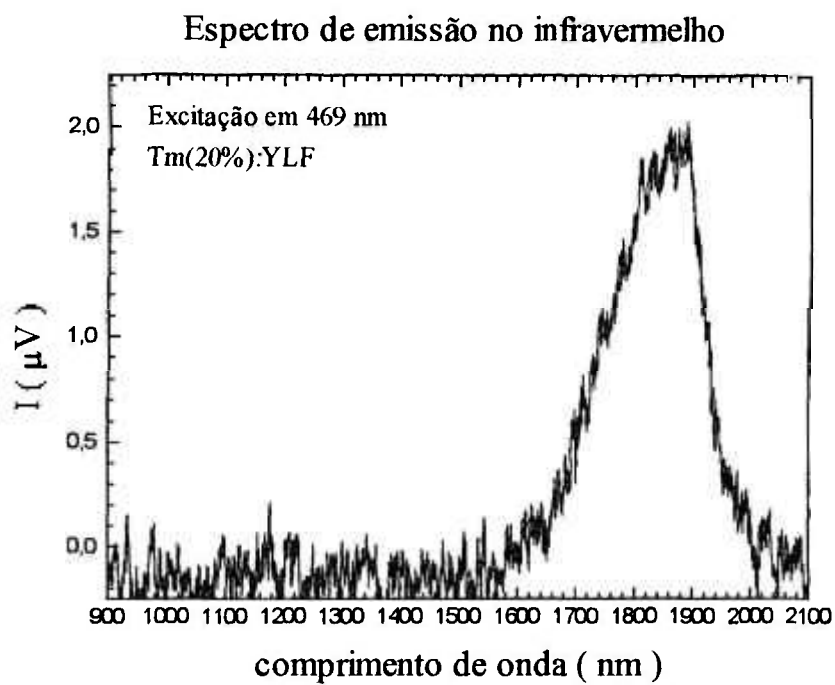
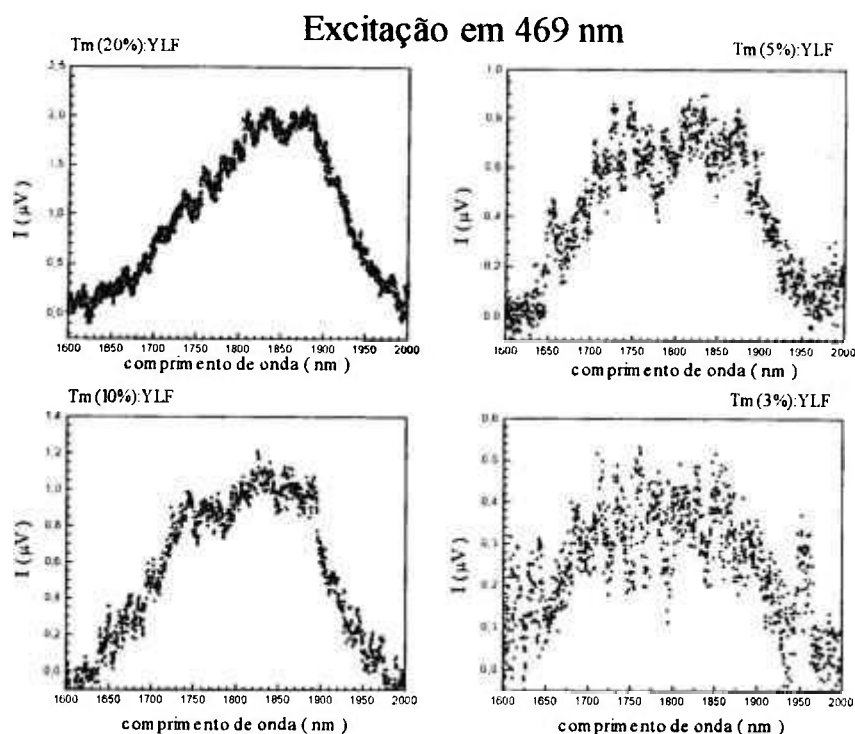


Figura IV.36 - Espectro de emissão na região do infravermelho.



**Figura IV.37** - Monitoramento da emissão do Tm na região do infravermelho em função da concentração de Tm. Emissão em 1868 nm .

Usando os resultados de um trabalho anterior<sup>190</sup> do grupo de espectroscopia onde se obteve o número de fótons dos sistemas Er:YLF e Ho:YLF como função da concentração, podemos expressar as taxas de população dos níveis envolvidos. De posse desses valores é possível expressar a taxa de depopulação do nível doador do Er ( $T_p(D)$ ) em função da concentração dos íons, onde a taxa é dada pela equação IV.17.

$$T_d = n^o \text{ de fótons / s} \tag{IV.17}$$

$$T_p(D) = T_d \times (\tau_r/\tau) \text{ onde } \tau = \tau(\text{Er})$$

Na figura IV.38 é apresentada a taxa de depopulação do nível doador de Er ( $^4I_{13/2}$ ), no entanto deve-se buscar a taxa de população do nível aceitador do Ho ( $T_p(A)$ ), que pode ser expressa pela equação IV.18.

$$T_p(A) = \eta_t(\text{Er}) \times T_p(D) \tag{IV.18}$$

A taxa de população do nível aceitador ( $^5I_7$ ) do Ho pode ser observada na figura IV.38.

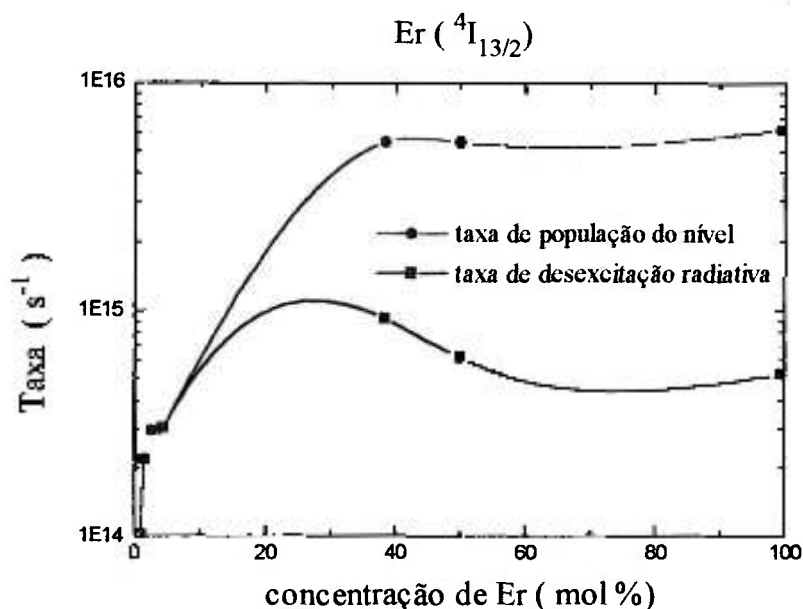


Figura IV.38 - Taxa de desexcitação radiativa do Er ( número de fótons/s )<sup>[90]</sup>

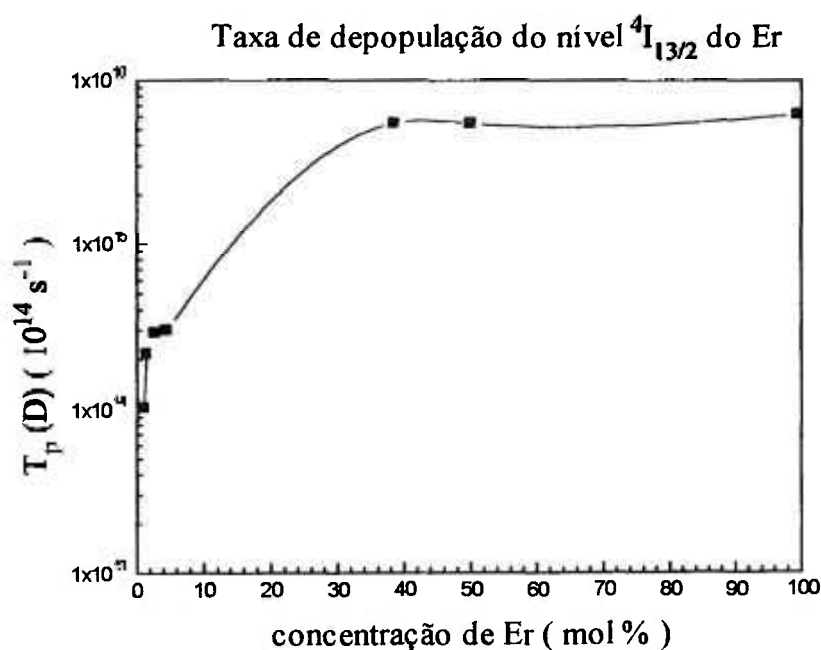


Figura IV.39 - Taxa de depopulação do nível doador do Er.

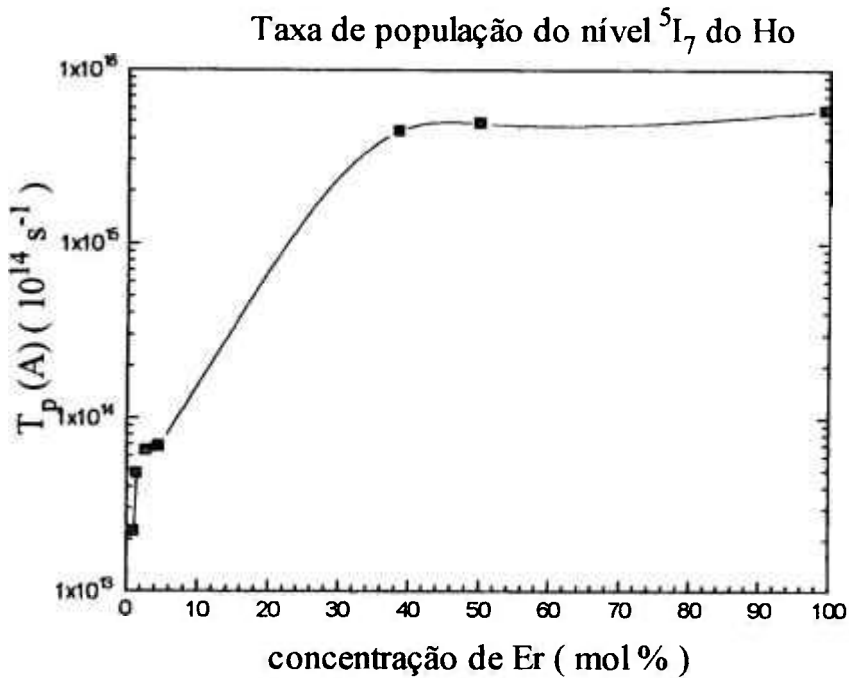


Figura IV.40 - Taxa de população do nível aceitador do Ho devido à transferência do Er .

Um tratamento semelhante pode ser realizado para o sistema Tm:Ho:YLF, sendo que na tabela IV.13 são apresentados os valores utilizados para calcular o número de fótons a partir dos espectros apresentados na figura IV.37 .

Tabela IV.13 - Cálculo do número de fótons por segundo para o nível  $^3F_4$  do Tm.

Concentração ( mol % )	Sinal integrado ( $\mu V$ )	# fótons /s ( $10^{12}$ fótons /s )
03	1,121	8,95
05	0,603	4,83
10	0,489	3,90
20	0,259	2,06

correções utilizadas :  $g = 177,16$  ,  $R = 4,1959 \cdot 10^2 V/W$  e  $P = 2,092$ .

Nas figuras IV.41 e IV.42 estão representados a taxa de depopulação do nível doador e a taxa de população do aceitador.

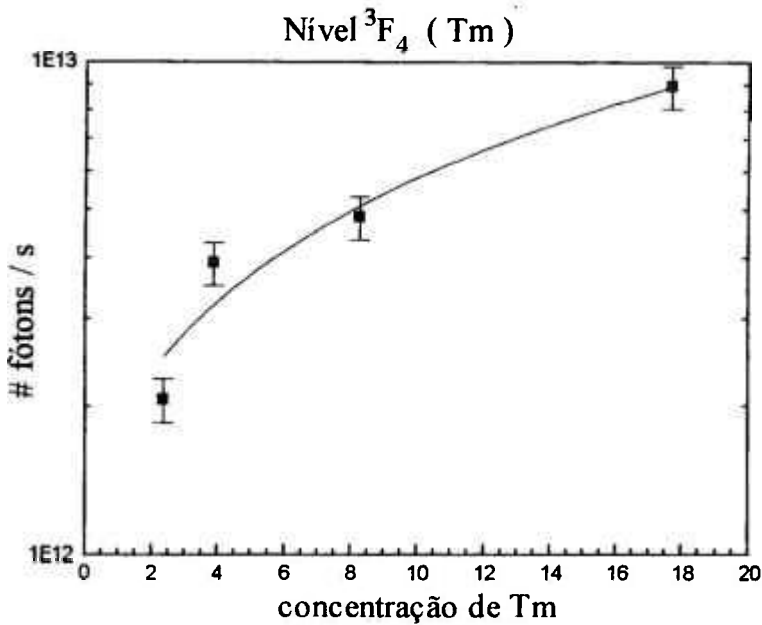


Figura IV.41 - Taxa de depopulação do nível  $^3F_4$  do Tm ( doador )

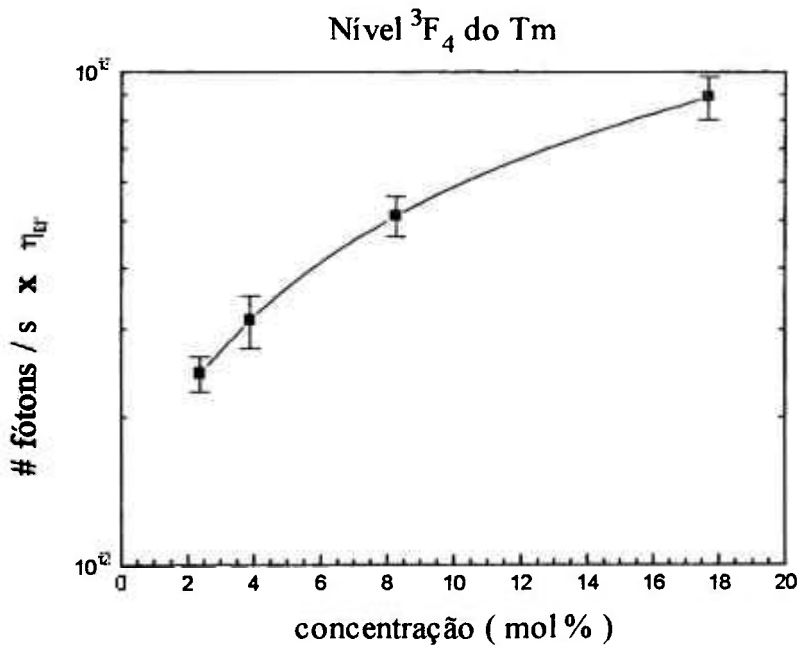


Figura IV.42 - Taxa de população do nível aceitador do Ho devido à transferência do Tm.

## IV.8. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO COM RESOLUÇÃO TEMPORAL

O aparato experimental consiste-se em :

- um sistema de medida de tempo de decaimento radiativo assim como espectroscopia de emissão resolvida no tempo ( Figura IV.43 ) constituído por um laser de corante bombeado por um laser pulsátil de Nitrogênio ( Lambda Physics ) de 10 mJ em 10 ns. Disposto perpendicularmente ao laser está um monocromador ( Kratos , 1/4 m ) que analisa spectralmente a emissão luminosa da amostra com o auxílio de detectores apropriados e um processador de sinal EGG/PAR modelo 4402. Esses sinais discriminados no tempo são transferidos do Box-Car para um microcomputador pela porta GPIB.

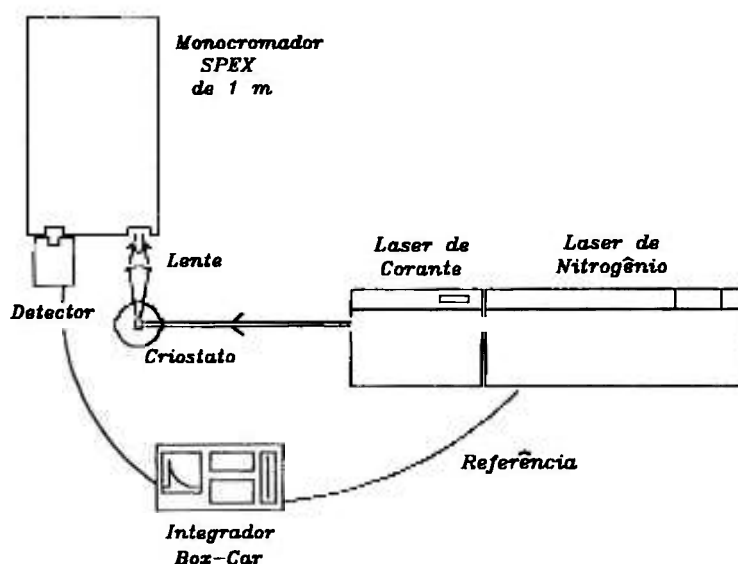


Figura IV.43. - Sistema de medida de decaimento fluorescente.

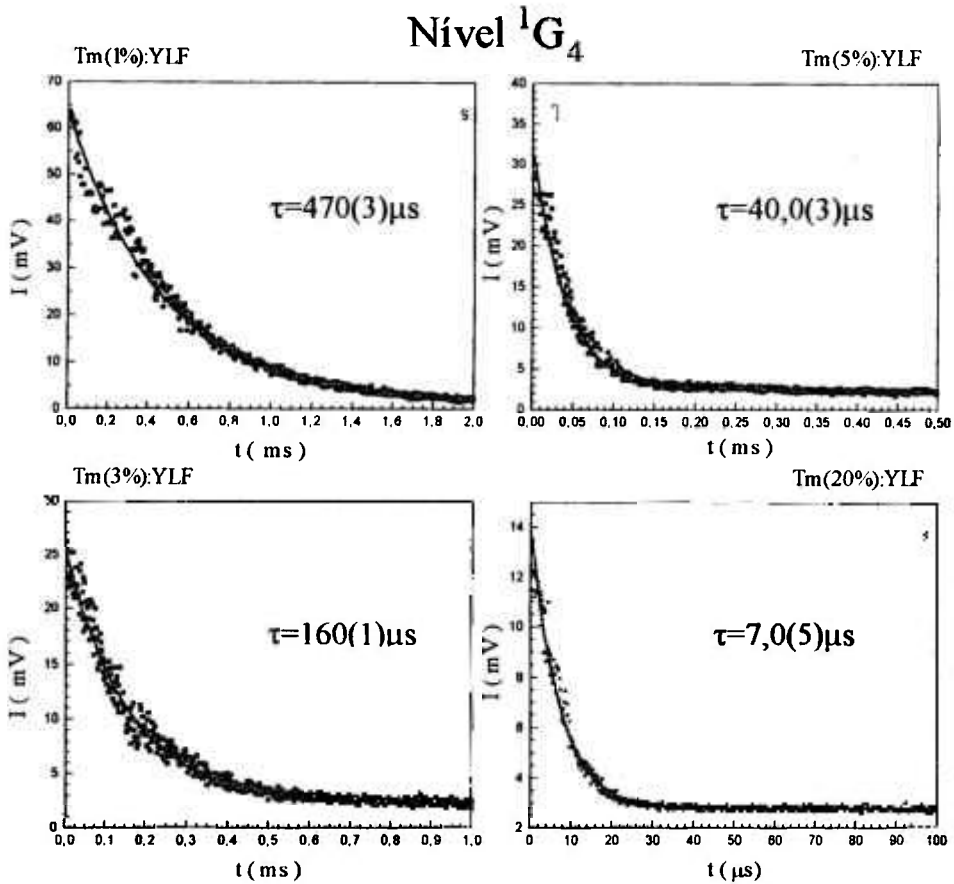
### **IV.8.1. DETERMINAÇÃO DOS TEMPOS DE DECAIMENTO LUMINESCENTE**

Um dos processos importantes para a ação laser do Hólmio está relacionado aos processos internos dos íons ( relaxações cruzadas entre níveis dos doadores ) que favorecem a população de um determinado nível. No caso dos íons de Er e Ho , estudos realizados<sup>[ 89, 90 ]</sup> demonstraram que dentre os vários processos de relaxação cruzada existentes , os processos mais eficientes são aqueles que populam os níveis  $^4I_{13/2}$  e  $^5I_7$  , convertendo a energia de excitação de níveis superiores em energia disponível para esses níveis. Uma das hipóteses feitas para analisar os mecanismos que favorecem a ação laser do Hólmio foi aquela onde a atuação eficiente desses mecanismos de relaxação cruzada populam os primeiros estados excitados dos íons de Er e Tm e dos quais se originariam as transferências de energia destes íons para o Ho. No caso do Er, essa hipótese foi investigada amplamente no YLF e sua validade comprovada<sup>[ 90 ]</sup> . Essa hipótese pode ser investigada no caso do Tm obtendo por exemplo, a probabilidade de relaxação cruzada em cristais de YLF com várias concentrações de Túlio.

Os tempos de decaimento luminescentes ou tempo de vida dos níveis refletem os vários mecanismos que caracterizam o processo de desexcitação que está ocorrendo . Escolhemos o nível  $^1G_4$  que é o primeiro nível fluorescente do Tm e o excitamos em 469 nm foi.

Excitando-se o nível  $^1G_4$  em 469 nm pode-se monitorar as emissões provenientes do sistema. Investigamos uma emissão intensa, centrada em 663 nm, que caracteriza a transição eletrônica do nível  $^1G_4$  para o nível  $^3F_4$ .

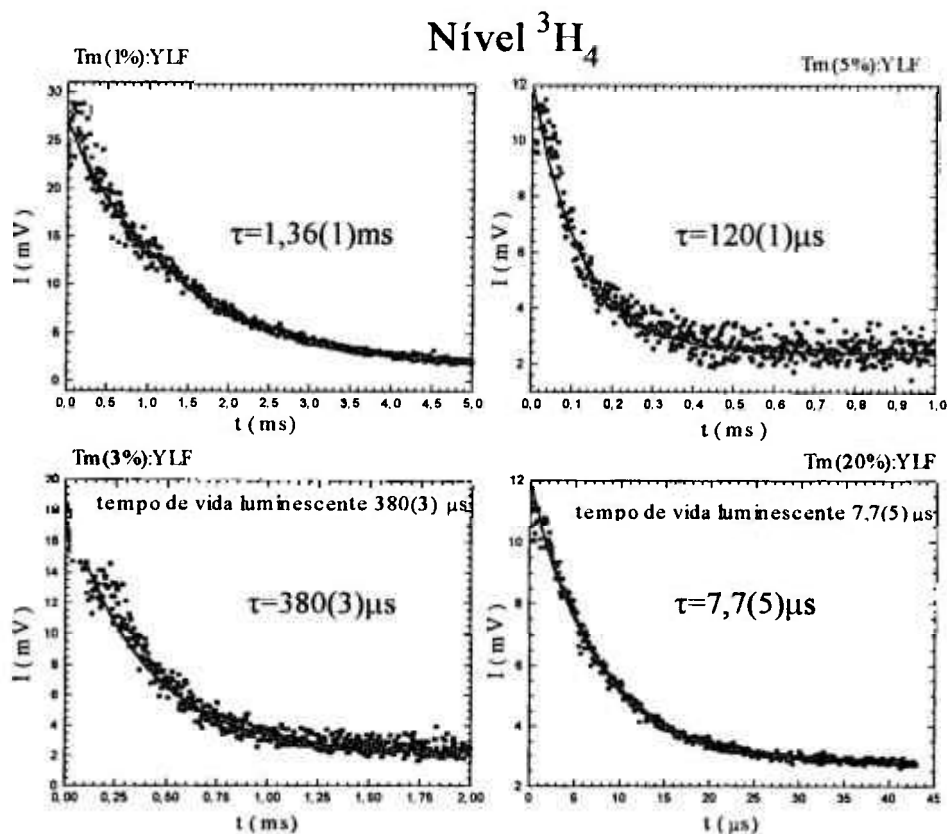
A intensidade do sinal luminoso coletado pelo detetor é proporcional à depopulação do nível e sua variação temporal monitora o tempo de vida do nível . A variação temporal da intensidade luminosa da emissão do nível  $^1G_4$  é apresentada na figura IV.44 para as várias concentrações de Tm:YLF estudadas.



**Figura IV.44** - Monitoramento da intensidade luminosa do nível  $^1G_4$  do Tm:YLF em 663 nm . Excitação laser pulsada de 10 ns em 469 nm .

Para a mesma excitação do nível  $^1G_4$  , a emissão mais intensa está centrada 794 nm caracterizando uma transição do nível  $^3H_4$  para o estado fundamental  $^3H_6$ .

A variação temporal da intensidade luminosa da emissão do nível  $^3H_4$  é apresentada na figura IV.45 para as várias concentrações de Tm:YLF estudadas.



**Figura IV.45** - Monitoramento da intensidade luminosa do nível  $^3H_4$  do Tm:YLF em 794 nm. Excitação laser pulsada 10 ns em 469 nm..

Os tempos de vida luminescente , determinados utilizando as curvas apresentadas nas figuras IV.44 e IV.45 são apresentados na tabela IV.14 :

**Tabela IV.14** - Tempos de vida luminescente para os níveis do  $Tm^{3+}$  no YLF.

Concentração ( mol % )	Nível $^1G_4$ ( $\mu s$ )	Nível $^3H_4$ ( $\mu s$ )
0.1*	570	3800
1	470	1360
3	160	380
5	40	120
20	7,0	7,7

Dado da literatura [ 91 ]

Na figura IV.46 pode-se observar o comportamento do tempo de vida luminescente em função da concentração.

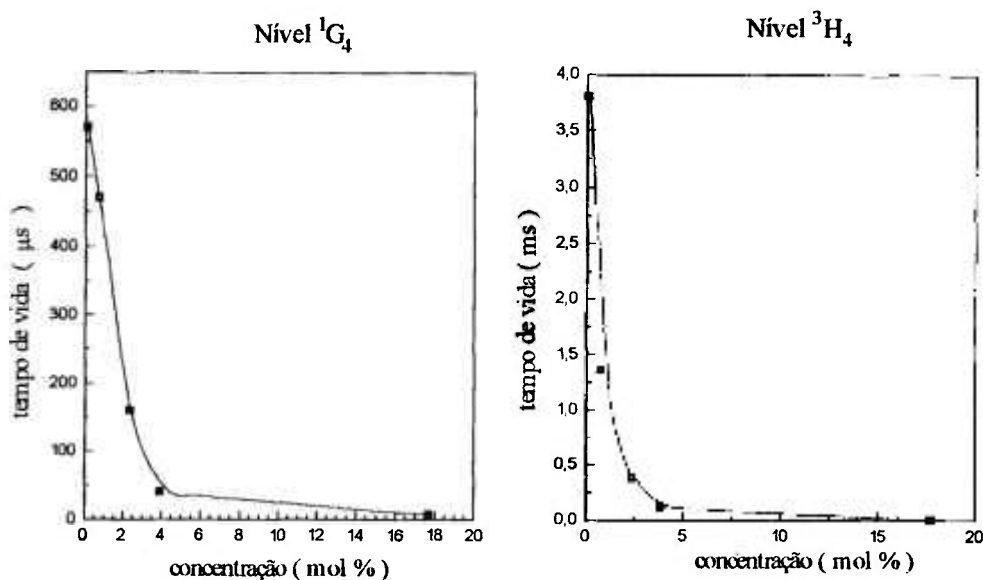


Figura IV.46 - Tempos de vida luminescente versus concentração de Tm.

O processo de relaxação cruzada mais importante que ocorre no sistema Tm:YLF, descrito na literatura, é um processo que envolve os níveis  $^3H_4$  e  $^3F_4$ . Um íon no estado excitado  $^3H_4$  interage com um íon de Tm no estado fundamental  $^3H_6$ , desexcitando-se não radiativamente por processo de relaxação cruzada para o estado  $^3F_4$  enquanto que o íon vizinho é excitado para o nível  $^3F_4$ . Esse processo duplica a população do estado  $^3F_4$ , duplicando ainda o número de fótons emitidos, pois um fóton da excitação dá origem a dois fótons emitidos. No caso do laser Er:Tm:Ho:YLF esse processo propicia uma maior população no nível  $^3F_4$  que é o nível doador para o nível  $^5I_7$  do Ho. Os processos estão esquematizados na figura IV.47.

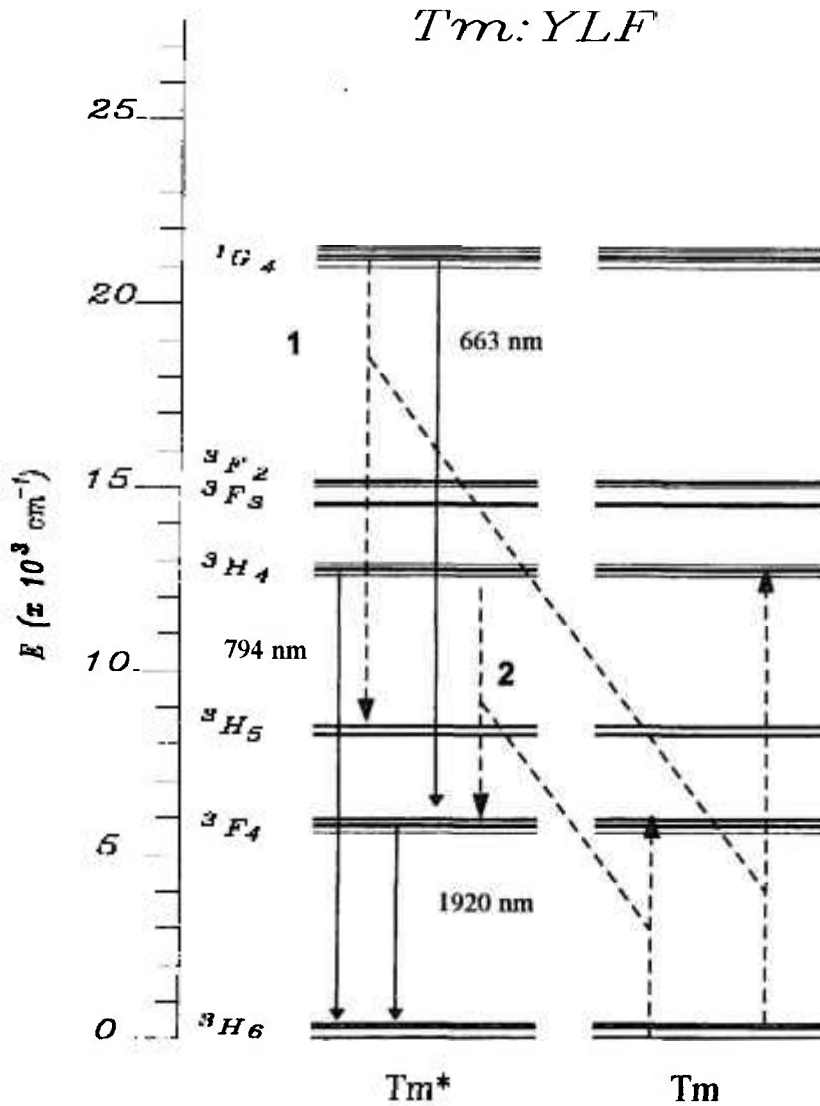
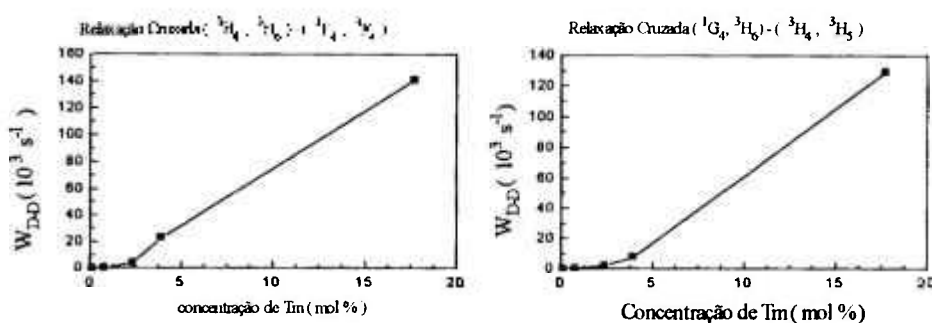


Figura IV.47 - Diagrama dos processos de relaxação cruzadas do  $Tm:YLF$ .

Pode-se estudar os dois processos descritos acima, o processo que envolve os níveis  $1G_4$  e  $3H_5$  e o processo envolvendo os níveis  $3H_4$  e  $3F_4$ , determinando o comportamento do tempo de vida luminescentes do nível  $3H_4$  em função da concentração do íon. Como o processo de relaxação cruzada pode ser descrito por uma interação do tipo dipolo-dipolo, sabemos que a variação da distância entre íons devido à mudança de concentração será responsável pela descrição da probabilidade de transferência e conseqüentemente do tempo de vida luminescente.

A probabilidade de relaxação cruzada descrita pelo microparâmetro  $C_{D-D}$  é dependente da distância entre íons elevada à sexta potência. Na figura IV.48 é apresentada a dependência da probabilidade de relaxação cruzada em função da distância entre íons. Aos dados experimentais foram adicionados valores de tempos de vida luminescente da literatura [91] correspondendo a um sistema altamente diluído Tm(0,1 %):YLF para os níveis envolvidos. Tais valores são 570  $\mu$ s para o nível  $^1G_4$  e 3,8 ms para o nível  $^3H_4$ .



**Figura IV.48** - Dependência da probabilidade de relaxação cruzada com a concentração de Tm.

De acordo com a expressão III.19 esperava-se um comportamento linear da probabilidade de relaxação cruzada em função da concentração. Esse tipo de comportamento não linear foi observado também em processos de relaxação cruzada para o íon de Ho. Na realidade o que ocorre é uma competição da interação entre pares (um íon interagindo com um outro íon único) com uma interação de trímeros (um íon interagindo com um par de outros íons)\*. Nesse caso a distribuição estatística  $f(R)$  não é mais válida pois foi assumida uma interação somente entre dois íons. Deve-se fazer uso de uma distribuição estatística que seja uma contribuição dos dois processos de interação (pares e trímeros) (vide apêndice B)

\* "The nature of cross-relaxation process between (3+) rare-earth ions in LiYF<sub>4</sub> crystals", L.Gomes et all submetido ao Physical Review.

### IV.9. MODELO DO MEIO LASER ATIVO Er:Ho:YLF

É possível desenvolver um modelo de um meio laser ativo baseado somente nos parâmetros espectroscópicos fundamentais de maneira que seja possível determinar a energia de pulso necessária para uma ação laser efetiva em função das concentrações dos íons sensitizadores e aceitador. Na figura IV.49 são esquematizados os níveis de energia do sistema Er:Ho:YLF para melhor visualização das grandezas definidas.

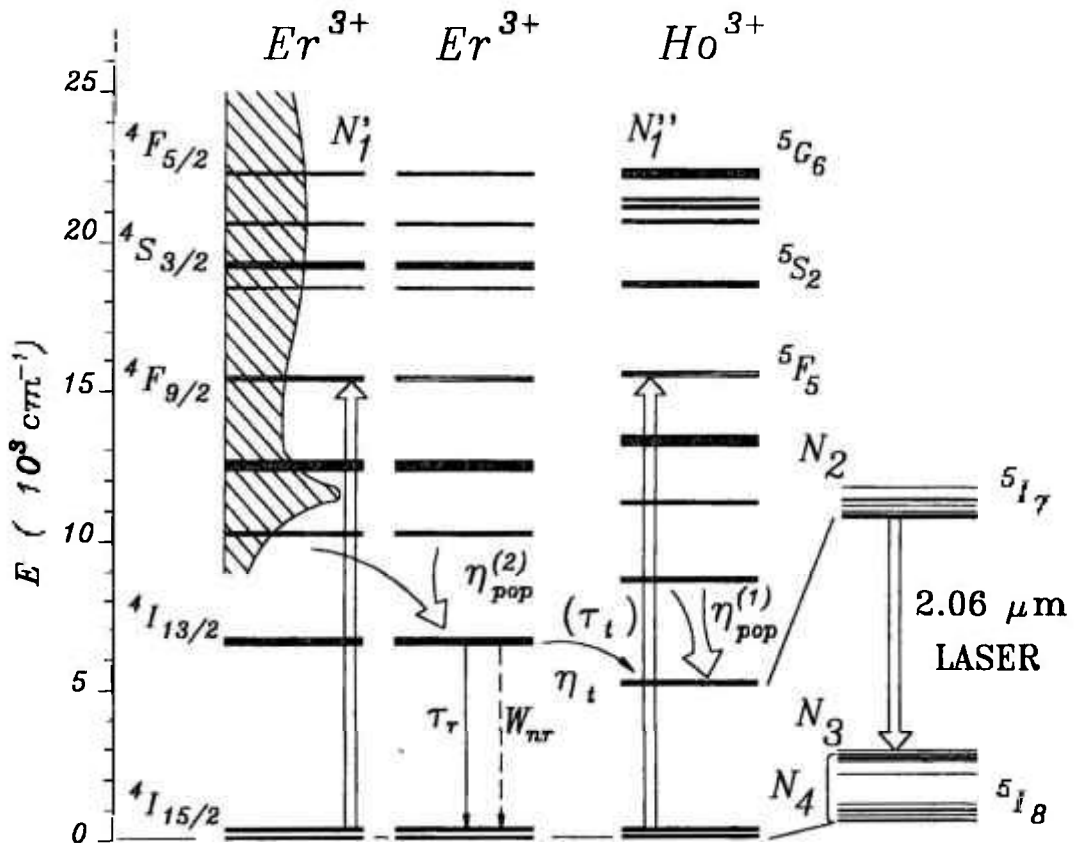
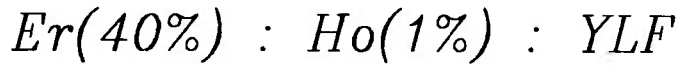


Figura 49 - Níveis de energia para o sistema Er:Ho:YLF descrevendo os processos de relaxação cruzada responsáveis pelo mecanismo de difusão rápida entre os doadores e a transferência de energia entre Er→Ho. Os níveis lasers ( subníveis Stark ) envolvidos no modelo são apresentados na figura à direita.

Para determinar a concentração ideal do íon aceitador é preciso levar em conta um modelo de ação laser para o sistema. No sistema Er:Ho:YLF é possível realizar a otimização da concentração de Hólmio. Inicialmente, descreveremos o modelo do sistema Er:Ho:YLF.

A energia de pulso incidente no cristal pode ser determinada como sendo:

$$E_p = N_F \hbar\omega \cdot V$$

onde:

- $N_F$  densidade de fótons incidente no bastão laser
- $\hbar\omega$  energia média da lâmpada flash
- $V$  volume do bastão laser

As populações excitadas são :

$$N_1' = N_F \cdot a_2 \qquad N_1'' = N_F \cdot a_1$$

onde:

- $N_1'$  população do nível  $^4G_{11/2}$  do Er ( $\text{cm}^{-3}$ ) (nível bombeado)
- $N_1''$  população do nível  $^5G_6$  do Ho ( $\text{cm}^{-3}$ ) (nível bombeado)
- $a_1$  fração dos fótons do bombeamento (lâmpada flash) absorvida pelos íons de Ho
- $a_2$  fração dos fótons do bombeamento (lâmpada flash) absorvida pelos íons de Er

A densidade de população do nível  $^5I_7$  do Ho é:

$$N_2 = (N_1' \cdot \eta_{\text{pop}}^{(2)} \cdot \eta_t + N_1'' \cdot \eta_{\text{pop}}^{(1)})$$

$$N_2 = N_F (a_2 \cdot \eta_{\text{pop}}^{(2)} \cdot \eta_t + a_1 \cdot \eta_{\text{pop}}^{(1)}) \quad a_1 \eta_{\text{pop}}^{(1)} \ll a_2 \eta_{\text{pop}}^{(2)}$$

onde:

- $\eta_{\text{pop}}^{(1)}$  eficiência de população do nível aceitador  $^5I_7$

$\eta_{pop}^{(2)}$  eficiência de população do nível doador ( ${}^4I_{13/2}$ )  
 $\eta_t$  eficiência de transferência de energia dos níveis  
 doador ( ${}^4I_{13/2}$ ) para aceitador ( ${}^5I_7$ )

$$N_0 = N_2 + N_3 + N_4 = [Ho] \cdot N$$

$$N_3 = (N_0 - N_2) \cdot f_t$$

$$N_4 = (N_0 - N_2) \cdot (1 - f_t)$$

onde:

$N = R_0^{-3}$  densidade de átomos de Y no cristal de YLF  
 $N_0$  densidade de íons de Ho (número de íons por volume):  
 $N_3$  densidade de população do nível Stark laser inferior  
 ( $315\text{cm}^{-1}$ )  
 $N_4$  densidade de população dos níveis Stark do nível  ${}^5I_8$  (com  
 exceção do nível Stark laser inferior  $315\text{cm}^{-1}$ )  
 $[Ho]$  fração molar dos íons de Ho  
 $f_t$  fração de população do multipletto  ${}^5I_8$  que se encontra no  
 nível Stark laser inferior ( $315\text{cm}^{-1}$ )

Então , a inversão de população é :

$$\Delta N = N_2 \cdot f_u - N_3 = (f_u + f_t) \cdot N_2 - N_0 \cdot f_t = \frac{g}{\sigma_e^* l}$$

$$\sigma_e^* = \sigma_e \cdot f_u$$

onde:

$f_u$  fração dos íons do multipletto  ${}^5I_7$  que se encontram no nível  
 Stark laser superior ( $5153$  ou  $5157\text{cm}^{-1}$ )<sup>146</sup>

$g = g_0 l$  small-signal gain

$g_0$  coeficiente do ganho de pequeno sinal

$l$  comprimento do bastão laser

$\sigma_e^* = \sigma_e f_u$  secção de choque de emissão estimulada efetiva para o nível Stark laser superior [46, 91]

$\sigma_e$  secção de choque de emissão estimulada total

Dessas expressões obtém-se a expressão da energia de pulso incidente, que é dada por:

$$E_P = \left( \frac{g}{\sigma_e \ell} + N \cdot [Ho] \cdot f_\ell \right) \cdot \frac{V \cdot \hbar \omega \cdot}{\eta_1 \cdot a_2 \cdot \eta_{pisp}^{(2)} (f_u + f_\ell)} \quad \text{IV.19}$$

São importantes também para a ação laser, a população térmica dos níveis laser envolvidos tanto para o nível laser superior quanto para o inferior. Usualmente a fração de população térmica que se encontra nos níveis laser superior (upper)  $f_u$  e inferior (lower)  $f_\ell$ , é determinada pela equação III.16.

Dessa forma pode-se obter a fração de população térmica presente nestes níveis para qualquer temperatura. O nível Stark laser superior considerado foi o de  $5153 \text{ cm}^{-1}$  e  $5157 \text{ cm}^{-1}$  para o nível Stark laser inferior  $315 \text{ cm}^{-1}$ , que são os únicos níveis Stark envolvidos em duas transições com ganho para ação laser 2065 e 2067 nm.

Esses valores foram calculados para algumas temperaturas de interesse e são apresentados na tabela IV.15.

**Tabela IV.15** - Distribuição de população térmica nos níveis laser.

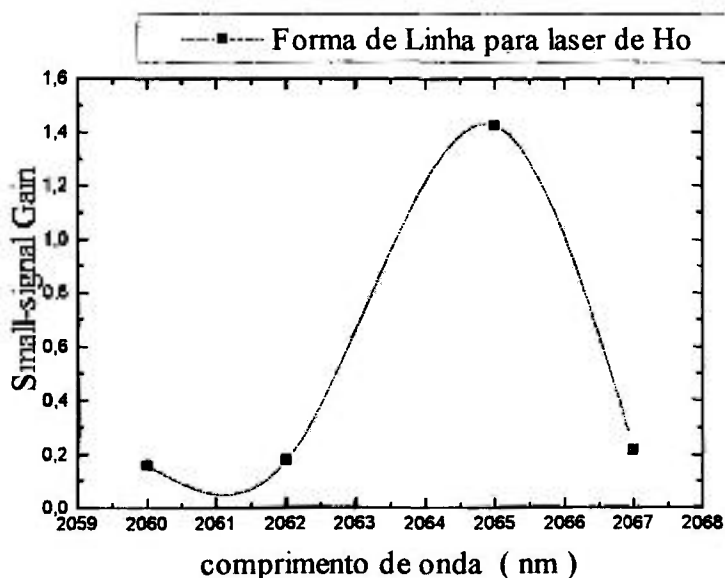
T (K)	$f_u(5153 \text{ cm}^{-1})$	$f_u(5157 \text{ cm}^{-1})$	$f_\ell$
77	0.14566	0.2703	0.00057
253	0.0913	0.1786	0.0196
273	0.0895	0.1753	0.0216
300	0.087	0.1715	0.0237

Pode-se ainda calcular a distribuição de população para algumas energias de níveis Stark superiores como 5164 e 5170  $\text{cm}^{-1}$  e teríamos uma fração de população a temperatura ambiente para cada emissão correspondente dada por:

**Tabela IV.16** - Frações de população das emissões laser possíveis

emissão ( nm )	$f_u$
2067	0.0874
2065	0.1715
2062	0.0829
2060	0.0806

Com os dados da tabela IV.16 pode-se determinar o ganho de pequeno sinal para cada transição e determinar qual a transição mais provável ( maior ganho ). Na figura IV.50 pode ser visualizado a forma de linha esperada para o laser de Ho.

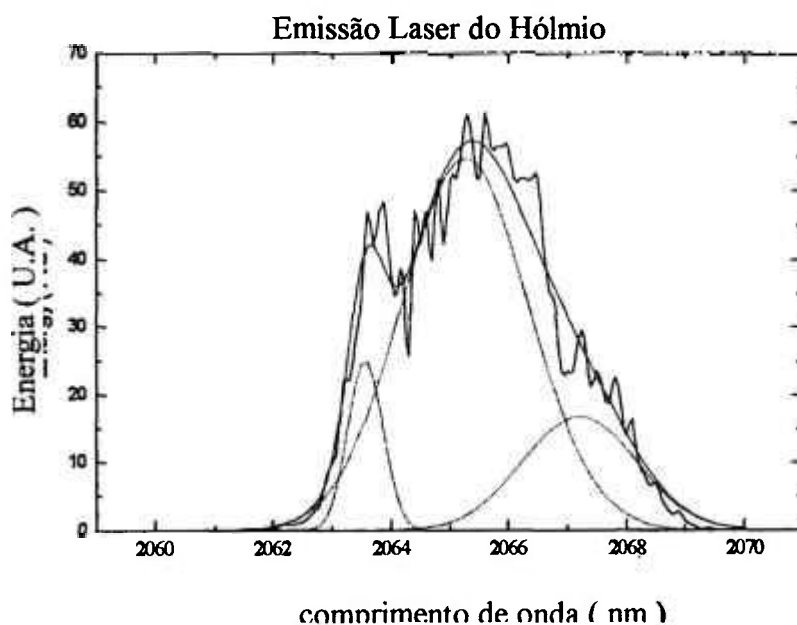


**Figura IV.50** - Forma de linha para emissão laser do Ho no YLF

Dois comprimentos de onda os são prováveis candidatos à ação laser ( 2065 e 2067 nm ), porém avaliando-se o ganho de pequeno sinal para cada comprimento de onda pode-se assumir que a região onde a derivada do ganho é nula é a região de maior probabilidade de ação laser.

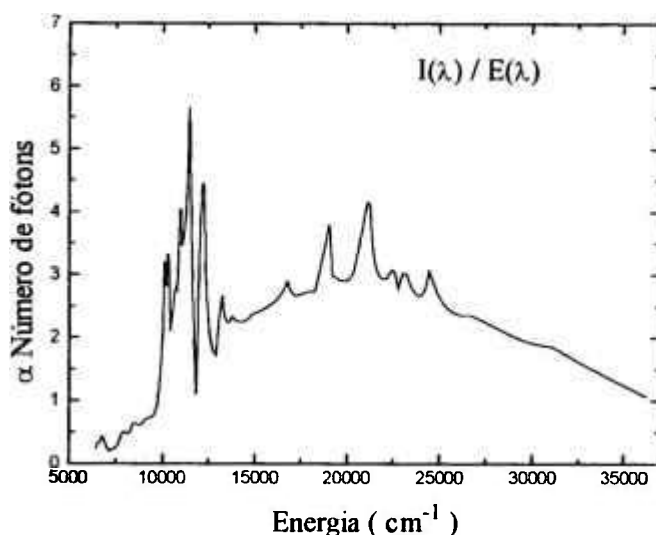
Comparando com os resultados experimentais da forma de linha do laser pode-se dizer que a emissão laser de maior intensidade é 2065 nm porém existe ainda uma componente em 2067 nm. A figura IV.51 esclarece bem esse assunto.

O espectro experimental é mais largo do que o esperado apresentando ação laser em comprimentos de onda de menor ganho, no entanto isso pode ser explicado levando-se em conta a auto-absorção do comprimento de onda em 2067 mais efetiva que nos outros comprimentos de onda abaixando o ganho nesse comprimento de onda e aumentando dos comprimentos de onda vizinhos.



**Figura IV.51** - Espectro experimental da emissão laser do Ho:YLF

O espectro da lâmpada de Xenônio apresentada na figura II.3 pode ser transformado em número de fótons emitidos pela lâmpada e definiu-se como  $\hbar\omega$  a média dessa distribuição espectral da lâmpada. Na figura IV.52 pode-se observar o espectro de emissão da lâmpada expresso em número de fótons.



**Figura IV.52.** Espectro de emissão da lâmpada em número de fótons por energia em  $\text{cm}^{-1}$ .

Outros parâmetros importantes utilizados para aplicação do modelo são as frações da energia da lâmpada que são absorvidas pelos íons, utilizando as concentrações de Er(40%) e Tm(7%), é possível determinar a fração absorvida pelos íons,  $a_2$  e  $a_3$ , respectivamente.

Os fatores de absorção ( $f_{\text{Abs}}$ ) são importantes, sendo que quantificam o primeiro processo determinante para a ação laser, a absorção da energia da lâmpada pelos íons sensitizadores, pode-se calcular a fração que um íon pode absorver em cada absorção de um multipletto, utilizando a lei de Beer e definindo a equação IV.20.

$$f_{\text{Abs}}[\lambda] = 1 - \exp(-\alpha d) \quad \text{IV.20}$$

Utilizando a informação dos espectros das figuras II.4, II.5 e II.6 pode-se determinar as frações que os íons de Ho, Er e Tm podem absorver.

Nas figuras IV.53 , IV.54 e IV.55 são apresentadas as frações absorvíveis dos íon de Er , Tm e Ho, respectivamente.

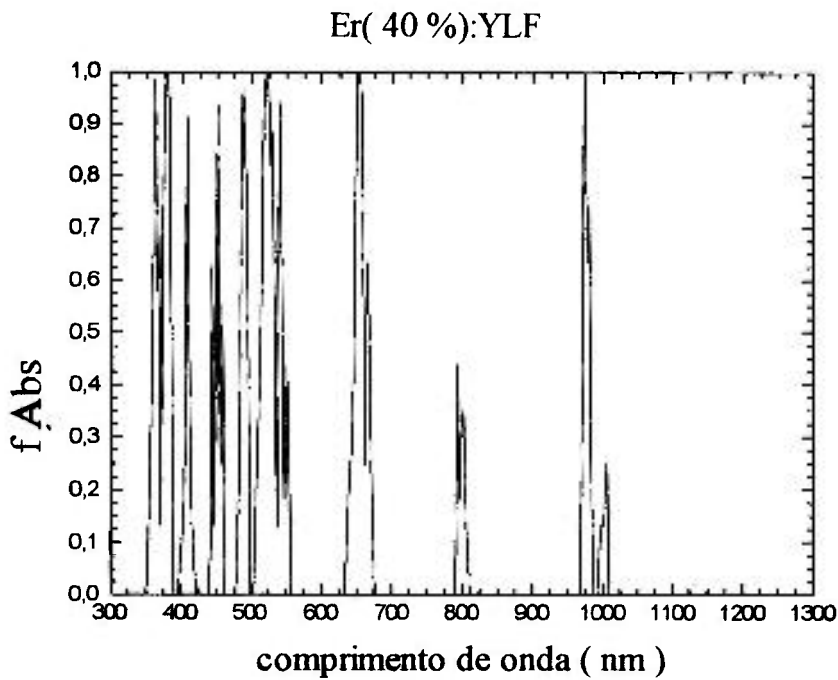
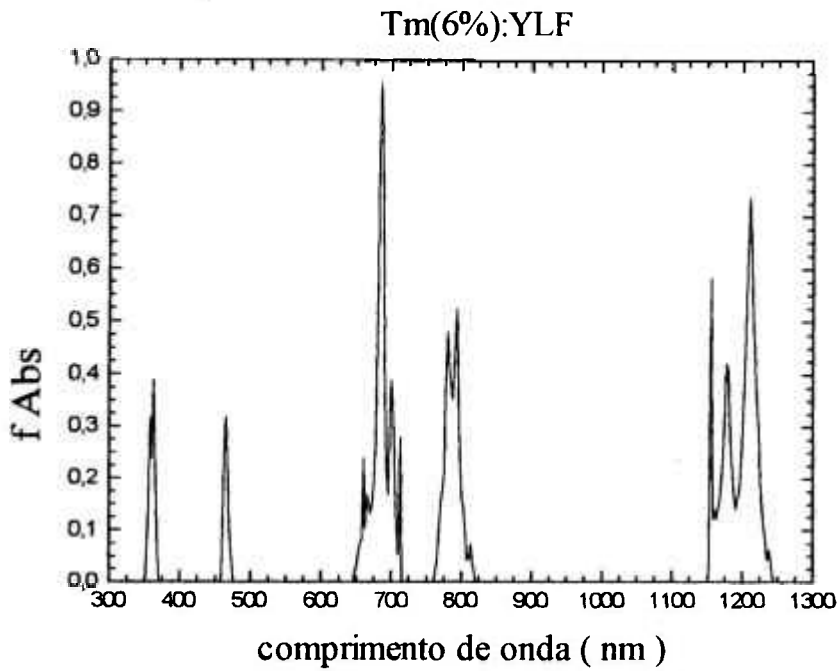
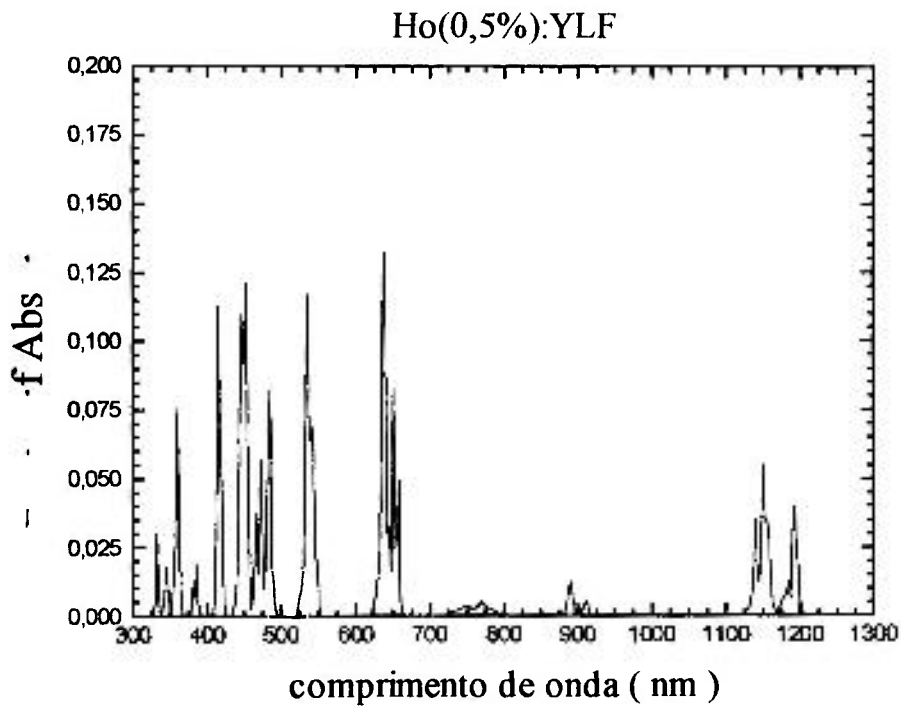


Figura IV.53 - Espectro de fração absorvível do íon de Érbio.



**Figura IV.54** - Espectro de fração absorvível do íon de Túlio.



**Figura IV.55** - Espectro de fração absorvível do íon de Hólmio.

A fração de intensidade luminosa da lâmpada absorvida pelos íons pode ser determinada pela razão:

$$a_i = \frac{\sum_{\text{multipletos}} \int f_{\text{Abs.}}(\lambda) d\lambda}{\int_{300 \text{ nm}}^{1300} I(\lambda) d\lambda} \quad \text{IV.21}$$

onde  $f_{\text{Abs}}(\lambda)$  corresponde ao espectro da fração que pode ser absorvida pelo íon e  $I(\lambda)$  corresponde ao espectro de emissão da lâmpada em comprimento de onda e  $i=1 \rightarrow \text{Ho}$ ,  $i=2 \rightarrow \text{Er}$  e  $i=3 \rightarrow \text{Tm}$ .

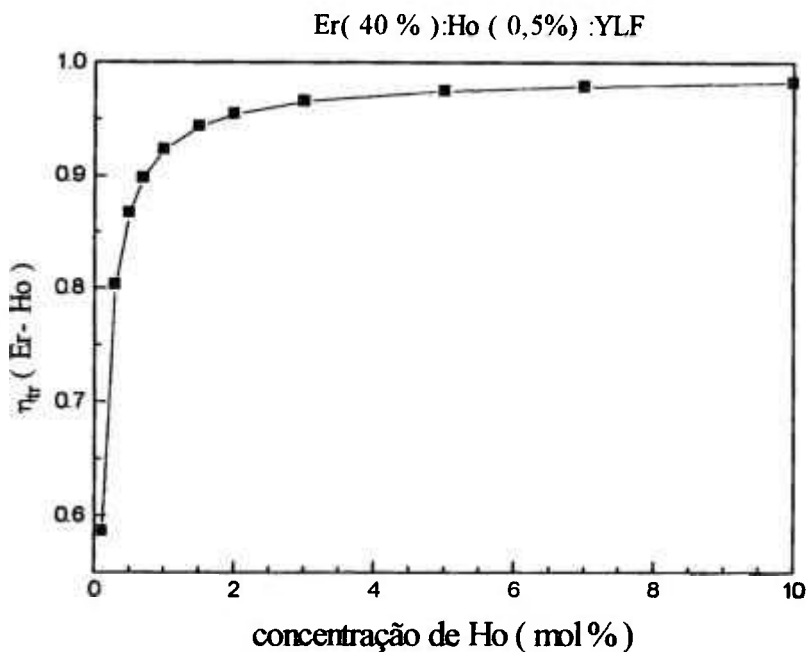
**Tabela IV.17** - Parâmetros utilizados no cálculo da energia de pulso

$\sigma_a$	=	$1,41 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$			
$l$	=	8 cm	$\Phi$	=	0,4 cm
			$V$	=	$1,00531 \text{ cm}^3$
$N$	=	$1,4 \times 10^{22} \text{ ions/ cm}^3$			
$\hbar\omega$	=	$3,0284 \times 10^{-19} \text{ J ( 656 nm)}$			
$a_1$	=	0,012	$a_2$	=	0,182
$\tau_0$	=	6 ms	$a_3$	=	0,042
$T$	=	300K			
$\eta_{\text{pop}}^{(2)}$	=	0,692			
$f_u$	=	$0,1715 ( 5157 \text{ cm}^{-1})$			
$f_t$	=	$0,0237 ( 315 \text{ cm}^{-1})$			
$\hbar\omega'$	=	$9,6198 \times 10^{-19} \text{ J ( 2065 nm)}$			

Sendo que os valores de  $a_2$  e  $\hbar\omega$  foram obtidos do gráfico de sobreposição ( lâmpada - absorção do Érbio) e normalização do gráfico de emissão da lâmpada como descrito anteriormente, e  $\eta_{\text{pop}}(300\text{K})$  é o valor determinado na literatura [ 90]. Os valores de fração de população foram

determinados com a distribuição de Boltzmann e para o comprimento e diâmetro do bastão foram utilizados valores próximos aos valores de um bastão real.

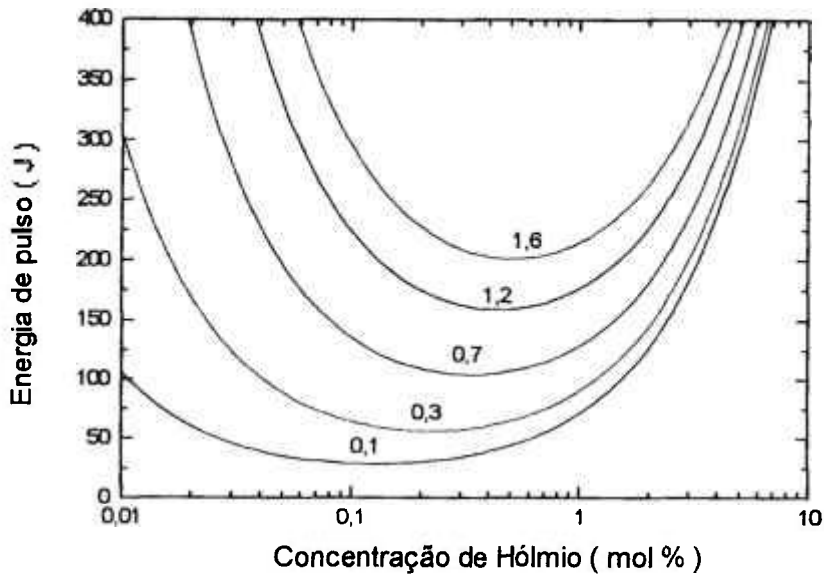
Com esses valores pode-se calcular as curvas de dependência da energia de pulso da lâmpada com a concentração do íon de Hólmio utilizando a equação IV.19 desde que se conheça a eficiência de transferência para Er(40%):YLF, apresentada na figura IV.56.



**Figura IV.56** - Eficiência de transferência Er-Ho para sistema Er(40%):Ho(y%):YLF

Utilizando-se todas as informações colhidas anteriormente, é possível determinar a energia de pulso necessária para obter ação laser do sistema de Er:Ho:YLF, dependente do ganho de pequeno sinal do meio ativo. A dependência obtida demonstra que a concentração otimizada de Ho depende do ganho do meio, e pode ser determinada para cada valor de ganho, variando de valores de 0,1% a 0,5% de Ho. Demonstrando assim ser coerente com os valores obtidos pela eficiência de transferência. Nesse modelo foi levada em conta a competição

entre população do nível laser superior e inferior, sendo mais preciso na determinação da concentração otimizada do íon ativador de Ho.



**Figura IV.57** - Dependência da energia de pulso com a concentração do íon ativador Hólmio.

Para melhor compreensão alguns valores importantes das curvas apresentadas na figura IV.57 são apresentadas em forma de tabela IV.18

**Tabela IV.18** - Alguns valores relevantes do modelo

g	$E_p(J)$	$E_{out}(mJ)$	$[Ho]_{op}$
	mínima	máxima	(%)
0.1	29	49	0.12
0.3	55	147	0.22
0.5	77	245	0.3
0.7	99	343	0.35
1.0	132	490	0.4
1.2	151	588	0.42
1.4	173	685	0.45
1.6	193	783	0.55

Pode-se determinar a eficiência do meio laser e compará-la com a eficiência experimental obtida em um sistema triplamente dopado.

**Tabela IV.19 - Eficiências do meio laser ativo de Ho.**

Eficiência		T
Teórica	Experimental	(°C)
0.41	0.28	27
0.42	0.57	5
0.42	-	0
0.43	-	-20
0.38	-	-196
Er(40%):Ho(0,5%):YLF		(teórico)
Er(40%):Tm(6%):Ho(0,5%):YLF		(experimental)

#### **IV.10. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES ÓTIMAS DE Er E Tm PARA O MEIO LASER ATIVO Er:Tm:Ho:YLF**

As eficiências de transferência desse sistema podem ser relacionadas com as probabilidades de transferência médias dos sistemas duplamente dopados conforme o tratamento realizado nesta seção.

Os caminhos possíveis para a energia da lâmpada absorvida pelos íons sensitizadores que levam-na até o nível aceitador do Hólmio, podem ser contabilizados. Definindo uma taxa de população  $P_3$  para o nível doador do Tm e  $P_2$  a taxa de população do nível doador do Er, pode-se calcular a taxa de população  $P_1$  do nível aceitador de Hólmio. A taxa de população  $P_1$  pode então ser descrita pela equação IV.22.

$$P_1 = P_2 \eta_1 + P_2 \eta_2 \eta_3 + P_3 \eta_3 \quad \text{IV.22}$$

onde  $\eta_1$  é a eficiência de transferência de energia Er-Ho,  $\eta_2$  é a eficiência de transferência de energia Er-Tm e  $\eta_3$  é a eficiência de transferência de energia Tm-Ho.

A energia absorvida pelo Er pode ser transferida diretamente ao Ho, descrita pelo primeiro termo da equação, ou ser transferida para o íon de Tm e deste para o Ho, como foi descrito no segundo termo e um terceiro caminho é a transferência direta da energia absorvida pelo Tm para o íon de Ho.

O cálculo das eficiências de transferência pode ser definido pelas equações IV.23.

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \frac{\overline{W}_{\text{Er-Ho}}}{\overline{W}_{\text{Er-Ho}} + \overline{W}_{\text{Er-Tm}} + [A_r + W_{\text{nr}}]_{\text{Er}}} \\ \eta_2 &= \frac{\overline{W}_{\text{Er-Tm}}}{\overline{W}_{\text{Er-Ho}} + \overline{W}_{\text{Er-Tm}} + [A_r + W_{\text{nr}}]_{\text{Er}}} \\ \eta_3 &= \frac{\overline{W}_{\text{Tm-Ho}}}{\overline{W}_{\text{Tm-Ho}} + [A_r + W_{\text{nr}}]_{\text{Tm}}} \end{aligned} \quad \text{IV.23}$$

onde  $[A_r + W_{\text{nr}}]$  são as probabilidades de desexcitação intracentro e seus valores são  $90,90 \text{ s}^{-1}$  para o íon de Er e  $68,97 \text{ s}^{-1}$  para o íon de Tm. Tais valores são obtidos da inversão do tempo de vida de sistemas diluídos Er(1,41%):YLF e Tm(1%):YLF. Os valores médios das probabilidades de transferência de energia  $\overline{W}_{D-A}$  foram determinados na seção IV.5 para as concentrações convenientes de Er, Tm e Ho para a esse estudo. A concentração de Ho foi mantida constante em 0,5 mol % que é a concentração de interesse para ação laser em  $2,065 \mu\text{m}$ .

Na figura IV.58 observa-se a eficiência de transferência Er-Ho ( $\eta_1$ ). enquanto na figura IV.59, pode-se observar a eficiência de transferência Tm-Ho( $\eta_3$ ).

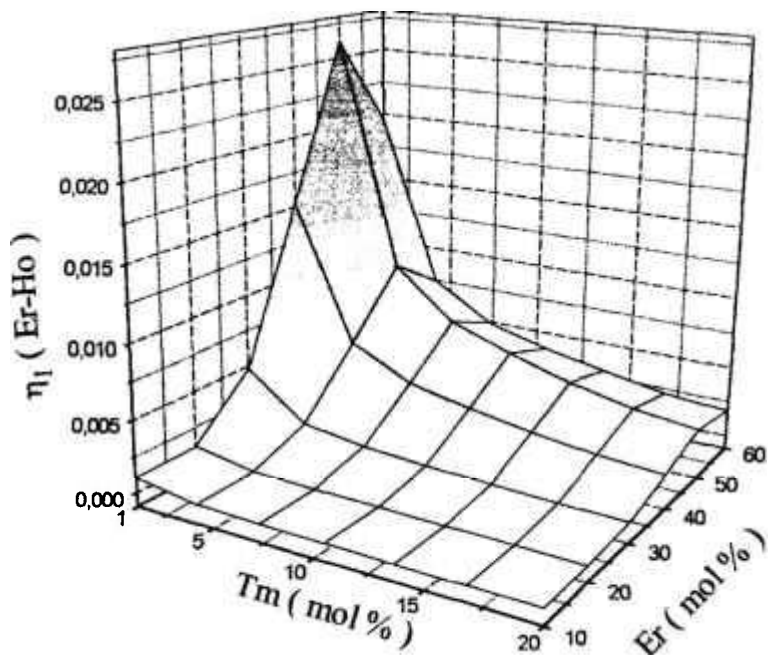


Figura IV.58 - Eficiência de transferência Er-Ho para sistema Er:Tm:Ho:YLF.

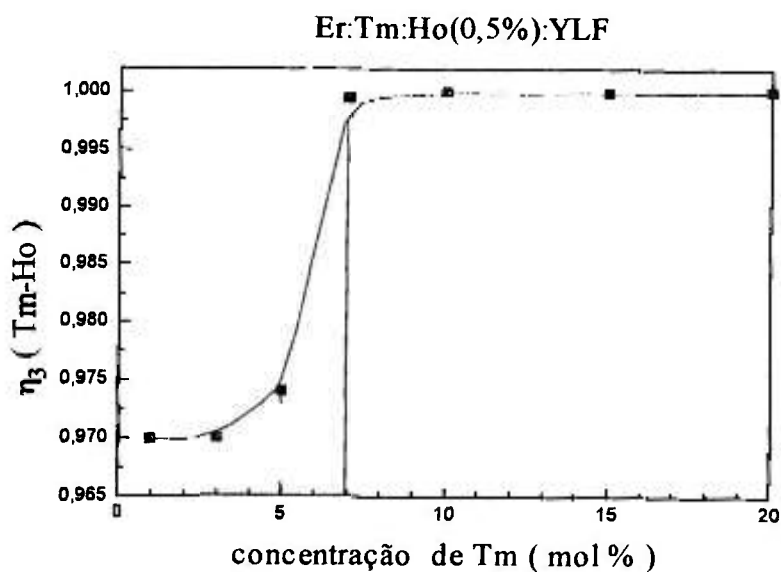
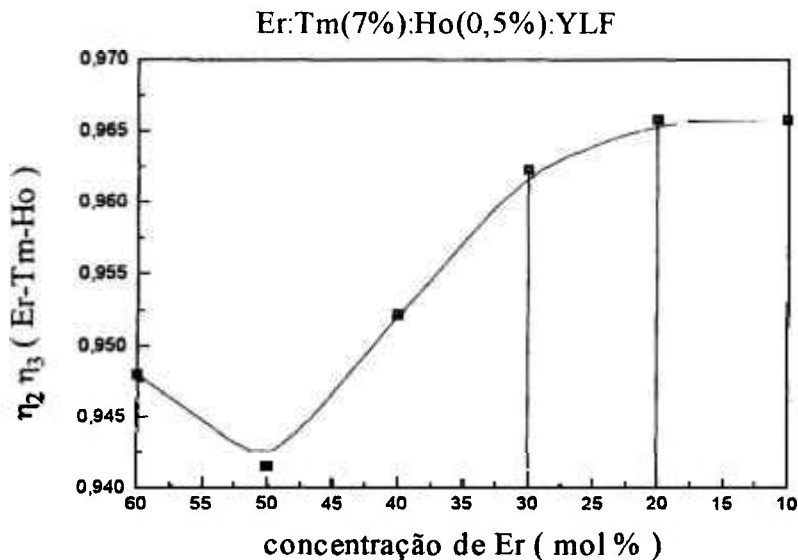


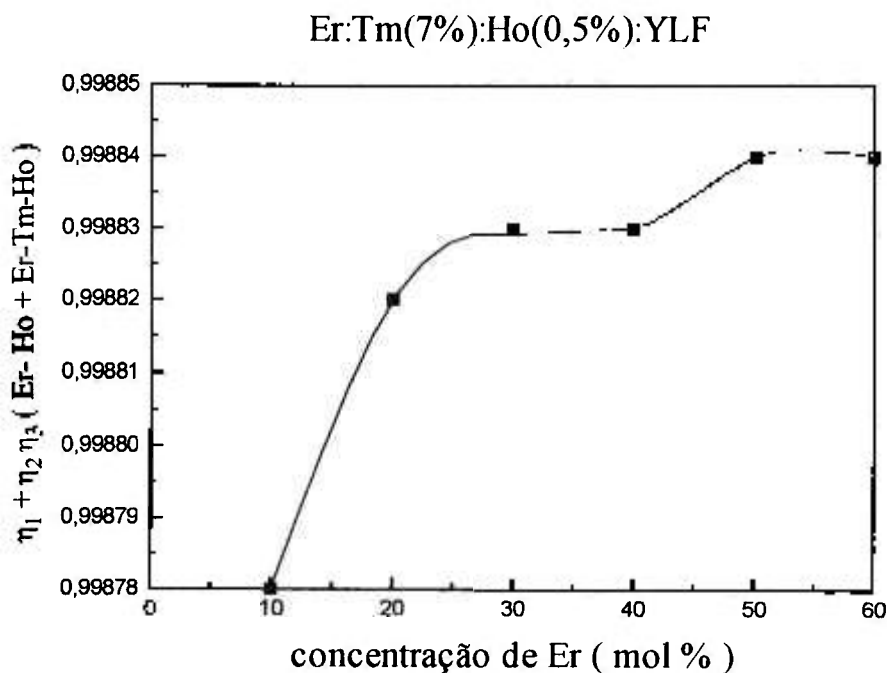
Figura IV.59 - Eficiência de transferência do íon de Tm para o íon de Ho em função da concentração de Tm.

Utilizando a concentração de Tm determinada na figura IV.59 pode-se avaliar o comportamento da eficiência de transferência Er-Tm-Ho ( $\eta_2 \eta_3$ ) apresentada na figura IV.60.( vide equação IV.22 ) e o comportamento da transferência do Er para o Ho pelos dois caminhos ( $\eta_1 + \eta_2 \eta_3$ ) na figura IV.61.

O caminho de desexcitação Er-Ho é muito pouco eficiente sem o auxílio do Tm para transferir a energia para o Ho, é mais provável ocorrer a transferência Er-Tm que envolve a assistência de um fônons da rede do que a transferência Er-Ho envolvendo quase 3 fônons. Observa-se que à medida que a concentração de Tm diminui o processo Er- Ho fica mais efetivo tendendo ao comportamento do sistema Er:Ho:YLF.



**Figura IV.60** - Eficiência de transferência do íon de Er para o íon de Ho em função da concentração de Er, assistido pelo Tm como intermediário.

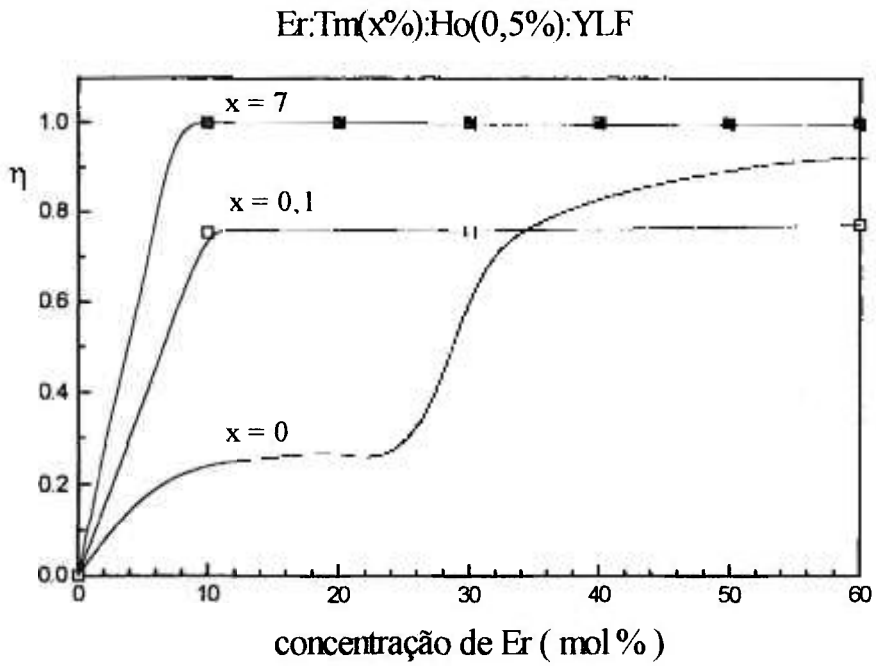


**Figura IV.61** - Eficiência de transferência total do íon de Er para o íon de Ho em função da concentração de Er.

O caminho de transferência de energia Er -Ho direto ( figura IV.58 ), apresenta uma maior eficiência de transferência de energia para valores próximos a 50 % , porém com a diminuição da concentração de Er( 30 - 20 % ) o caminho Er - Ho intermediado pelo Tm passa a ser mais eficiente( figura IV.60 ).

Utilizando os dois caminhos para desexcitar o Er a eficiência de transferência de energia apresenta dois patamares ( figura IV.61 ), onde o primeiro patamar é exclusivamente devido ao processo de transferência de energia entre Er - Ho intermediado pelo íon de Tm enquanto para o segundo patamar a transferência de energia Er-Ho começa a ficar eficiente, somando à transferência indireta, definindo uma concentração ótima de Er em 45% de Er.

O efeito da adição de Tm no sistema pode ser observado na figura IV.62.



**Figura 62** - Eficiência de transferência Er - Ho variando concentração de Er e Tm.

A presença do Tm aumenta a eficiência do processo de transferência de energia, como pode ser observado na figura IV.62.

# Cap. V

## CONCLUSÕES

## **V.1. MICROPARÂMETROS DE INTERAÇÃO**

Os valores obtidos para os microparâmetros apresentados nas tabelas *IV.5*, *IV.6* , *IV.7* e *IV.8* são confiáveis e encontram-se próximos dos valores determinados por outros autores como Payne <sup>[75]</sup> e Tkachuk <sup>[71, 76]</sup> . Porém os valores de microparâmetros para processos de transferência de energia que envolvem assistência de fônons são inéditos.

É interessante observar que no caso de uma transferência Er-Ho, a interação entre os íons doadores de Er é muito mais forte que a interação Er-Ho e portanto, o processo de difusão de energia é bastante efetivo para esse sistema. No caso de transferência de energia Tm-Ho, os dois microparâmetros são da mesma ordem e a difusão da energia entre íons doadores de Tm é tão provável quanto a interação Tm-Ho.

Os processos de transferência de volta não são muito efetivos nos sistema de Er-Ho e Er-Tm . Já no caso da transferência Tm-Ho , este processo limita um pouco a transferência direta, modificando a taxa de probabilidade de transferência efetiva.

A transferência de volta Ho-Er é altamente improvável, há a necessidade da rede fornecer quase três fônons para que ela ocorra

## **V.2. EFICIÊNCIAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA**

O modelo de transferência de energia desenvolvido baseado na distribuição estatística de doadores e aceitadores, previu com sucesso o comportamento da probabilidade de transferência de energia para o sistema de Er:Ho:YLF, quando comparado com resultados experimentais da literatura. O interessante desse tipo de modelo é que foi possível determinar o comportamento temporal do sistema a partir de informações espectroscópicas básicas e fundamentais bem como distribuição estatística dos íons no cristal. Na literatura, informações quanto aos mecanismos de transferência de energia só são obtidos temporalmente, ajustando-se leis bem conhecidas como as de Inokuti-Hirayama<sup>[66]</sup> e Iokota-Tanimoto<sup>[67]</sup>.

Com o sucesso da comparação acredita-se que o modelo seja bom para o sistema Tm:Ho:YLF, apesar de não termos feito a comparação dos resultados teóricos com os experimentais. Payne<sup>[75]</sup> obteve experimentalmente uma taxa de transferência de  $50000 \text{ s}^{-1}$  para o sistema Tm(5,6%):Ho(0,6%):YLF que está aproximadamente de acordo com nossa previsão de  $65000 \text{ s}^{-1}$  para o mesmo sistema.

A alta taxa de transferência observada para o sistema Tm-Ho é plenamente prevista em nosso modelo e se deve principalmente ao parâmetro microscópico  $C_{D-A}$  que é por exemplo 300 vezes maior que o  $C_{D-A}$  da transferência Er-Ho.

A metodologia desenvolvida nesse trabalho deu origem a um pedido de patente de processo intitulada “Otimização de um laser de Hólmio”.

### **V.3. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES IDEAIS**

A concentração ideal para o sensitizador Er foi determinada dentro da faixa 50 mol % do íon no cristal de YLF para que haja a mais eficiente sensitização do íon de Ho.

No caso do Tm a concentração ideal deve ser 7%, pois o processo de transferência é mais efetivo para essa concentração ( vide figura IV.29 )

A concentração ideal para o ativador Ho é dependente da energia de saída desejada do laser ( figura IV.57 ), dependendo do ganho que se deseja obter do sistema. Cabe ressaltar que os valores de ganho mencionados são do meio laser ativo e não da cavidade. Para compará-los é necessário levar em conta as perdas da cavidade.

Uma fórmula que podes ser sugerida seria  $Er_{0,4}:Tm_{0,07}:Ho_x:LiY_{0,43-x}F_4$

#### V.4. CONCLUSÃO GERAL

A principal contribuição desse trabalho está relacionado ao desenvolvimento de modelos que possam ser aplicados aos íons de terras-raras investigando o potencial para utilização como meio laser ativo.

As principais informações obtidas quanto aos processos de transferência de energia estão relacionadas com a determinação dos microparâmetros de interação,  $C_{D-A}$ ,  $C_{D-D}$  e  $R_C^{ef}$ .

O processo de difusão entre íons de Er, é muito mais efetivo que a transferência de energia entre Er  $\rightarrow$  Ho. A difusão entre íons de Tm é um processo competitivo com a transferência de energia Tm  $\rightarrow$  Ho, sendo menos efetiva que no caso do Er.

O processo de transferência de volta Ho  $\rightarrow$  Tm, uma ordem de grandeza menor que a transferência direta, deve ser considerada nos estudos. No caso da transferência de volta Tm  $\rightarrow$  Er e Ho  $\rightarrow$  Er esses processos são pouco prováveis comparando com as transferências diretas.

Para o modelamento da eficiência de transferência de energia baseado apenas em algumas informações estatísticas e espectroscópicas, observamos que o modelo mostrou-se confiável para o sistema Er:Ho:YLF prevendo os dados da literatura.

O modelo de um meio laser ativo baseado em parâmetros espectroscópicos fundamentais é muito útil para avaliar o meio laser ativo e os processos que permitem maximizar a ação laser do Hólmio no YLF.

Foi possível determinar as concentrações ideais de Er, Tm e Ho que viabilizam a ação laser devido ao total conhecimento dos processos de transferência de energia que ocorrem no sistema.

cujo centro é o ion doador, dada pela expressão **B-3**. P  
 considerarem a média de um valor expoenciado igual ao  
 ou seja atribuam à probabilidade de transferência de ener

$$W_{D-A} = \frac{C_{D-A}}{R^6} = \dots = \frac{C_{D-A}}{R^6}$$

A última igualdade da expressão **B-4** atr  
 probabilidade de transferência em relação à concentraçã  
 estabelecer a expressã **B-5** utilizando a equação **B-3**.

$$W_{D-A} \propto n^2$$

Porisso a expressão do tempo de saltos ( equaçã  
 de transferência de energia auxiliada por migração de  $\epsilon$   
 concentração quadraticamente.

No modelo de Förster-Dexter, pela expressão **II**  
 raio elevado à sexta potência deve ser determinado nu  
 integral definida para a expressão, descrita por um  
 alternada infinita. Tal somatório não converge para a  
 Porisso optou-se por utilizar o tratamento realizando as  
 funções de densidade de probabilidade coerentes.

Introduzindo uma nova densidade de prot  
 determinar as médias necessárias para determinar a pro  
 de energia.

A função de densidade de probabilidade  $f(R)$  é  
 modelo de distribuição aleatória binomial descrita  
 densidade de probabilidade pode ser descrita pelo  
 localização de um determinado ion. Supondo-se que e  
 não ocorrer a localização do ion dentro da superfici  
 probabilidade é  $(1 - x)^M$  e haja  $M$  possibilidades de

## Apê

A determinação das frações  
 Boltzmann é bastante fácil desde que  
 para os quais se deseja calcular a popu

A distribuição de Boltzmann p  
 do estado fundamental e excitado é da

$$N_1 = \sum_i g_i \exp(-E_i)$$

$$N_2 = \sum_j g_j \exp(-E_j)$$

onde  $g_i$ ,  $g_j$  indicam a degenerescêr  
 fundamental e (j) do estado excitado.

Na tabela **A-1** da página **91** est  
 sub-níveis Stark que compõem os nivei  
 Tm e Ho no YLF. Os níveis Stark dupl  
 asteriscos.

De posse dos valores da tabela  
 $N_1/N_2$  são apresentados na tabela **A-**  
 ${}^4I_{13/2}(Er)$ ,  ${}^3F_4(Tm)$  e  ${}^5I_7(Ho)$ .

Tabela A-2 - Valoi

ion
Er
Tm
Ho

de  $\epsilon$

expr

onde

distr

# APÊNDICES

esférica cuja probabilidade é  $x$ , a expressão pode ser construída baseada em eventos simultâneos. Para encontrarmos um par de íons, centrando um íon no centro de uma esfera pode-se escrever:

$$f(R)dR = M x (1-x)^{N-1} \quad \text{B-6}$$

onde  $M$  pode ser determinado pelo número de sítios do cristal pertencentes ao volume da esfera que não correspondem à posição do par do íon centrado na esfera e  $N-1$  corresponde ao número de sítios equivalentes pertencentes à superfície esférica de raio  $R$  onde se localiza o par do íon central e  $x$  é a concentração do íon em fração molar.

Se desejássemos encontrar trimeros ( três íons ) a distribuição poderia ser descrita por :

$$h(R)dR = M' x^2 (1-x)^{N'-3} \quad \text{B-7}$$

Uma grandeza importante é o volume da célula unitária que pode ser determinada pela expressão **B-8** conhecendo-se os valores dos parâmetros de rede  $a = b = 5,155(5) \text{ \AA}$  e  $c = 10,747(7) \text{ \AA}$ .

$$V_C = \frac{a^2 c}{4} = R_0^3 \Rightarrow R_0 = 4,149(6) \text{ \AA} \quad \text{B-8}$$

O fator  $N$  pode ser calculado dividindo-se o volume da esfera de raio  $R$  pelo volume ocupado por um íon na rede definido na expressão **B-8**, obtendo-se assim o número de sítios do interior da esfera que não estão ocupados pelos possíveis pares do íon central porém devemos subtrair dois sítios pois dessa maneira foram contados tanto o íon central quanto o par situado na superfície esférica. Enquanto o fator  $M$  pode ser determinado dividindo-se o volume diferencial da superfície esférica pelo volume da célula unitária obtendo assim o número de íons que estão em condições de ser par do íon central. Os dois fatores são apresentados na expressão **B-9**.

$$M = \frac{4\pi R^2}{R_0^3} dR$$

$$N = \frac{4\pi R^3}{3 R_0^3} - 2$$
**B-9**

A função de densidade de probabilidade  $f(R)$  é apresentada na equação **B-10**.

$$f(R) = \frac{4\pi R^2}{R_0^3} [ion] \left(1 - \frac{4\pi R^3}{3R_0^3} - 2\right)$$
**B-10**

onde  $[ion]$  é a concentração molar do íon.

A função de densidade de probabilidade definida em **B-10** admite uma aproximação no limite de concentrações baixas tornando-se análoga à expressão **B-2** para a distribuição  $w(R)$ , substituindo a expressão **B-11** em **B-10** e aproximando  $\ln(1-x) \sim -x$  quando  $x \gg 1$ .

$$(1-x)^A = \exp[A \ln(1-x)]$$
**B-11**

O raio médio de aproximação dos pares pode ser calculado utilizando a expressão **B-10** e determinado o limite de validade para a expressão **B-3**. A expressão **B-12** apresenta o raio médio da distribuição estatística sem aproximação.

$$\bar{R} = \frac{\Gamma(4/3)}{\left(\frac{4\pi}{3R_0^3}\right)^{1/3} \{\ln(1-[ion])\}^{4/3}} [ion]$$
**B-12**

Fazendo as aproximações descritas anteriormente a expressão **B-12** se reduz à expressão **B-3**, sendo assim a expressão **B-3** só é válida para concentrações baixas de íons, inferiores a 10 mol % cometendo-se um erro de 7%. Para sistemas mais concentrados o erro ficava muito maior.

No entanto essa expressão para o raio médio não é muito útil pois necessitamos o valor médio da distância elevada à sexta potência, que não admite solução definida, por dar origem a uma série alternada infinita.

## Apêndice C

O tratamento de dados realizado nesse trabalho envolve a utilização do método Spline para gerar curvas interpoladas de pontos determinados discretamente pelos modelos de distribuição estatística , garantindo uma continuidade para os modelos desenvolvidos nos espaços amostrais utilizados.

Para um dado conjunto de pontos aos quais são atribuídos nós , uma curva spline de ordem  $M$  , é uma função polinomial que satisfaz condições de continuidade nesses nós, particularmente as derivadas de ordem até  $M-2$  devem ser contínuas. Os dados a serem interpolados pelo método devem estar ordenados e a cada par de pontos são associados polinômios de grau  $M-1$ . As funções base associada às splines são um conjunto de funções que formam uma base no espaço das splines associadas à escolha dos nós ( pontos experimentais ).

O nome do método ( Spline Collocation Method - Método de disposição de chaveta ) deriva da utilização de nós ( extremidades fixas ) para interpolar o comportamento da região entre extremidades , permitindo sua variação , semelhante ao papel desempenhado por uma chaveta ( peça da extremidade de um eixo para fixar rodas ) que permite o movimento da roda apesar de ter a extremidade fixa.

Esse método de interpolação é utilizado com certa intensidade em física nuclear e atômica e uma referência útil é :

J.C.Morrison et all - "Spline collocation methods for calculating orbital energies" - J.Phys. B At. Mol. Opt. Phys, 26, 3999-4006, (1993).

REFERÊNCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS

## Referências Bibliográficas

1. W. Koechner ; *Solid State Laser Engineering*, Springer, New York, 1986.
2. J.A. Meller ; *Optics Guide 5*, Melles Griot, Irvine CA, 1990.
3. B.H.Bransden e C.J. Joachain ; *Physics of atoms and molecules*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
4. P. Moulton , E. Adamkiewicz e S. Wright ; *Holmium laser cuts into medical applications* , Laser Focus World, Mar, 65-69, 1992.
5. J.Hecht ; *Rare earths create useful long-wavelength lasers* , Laser Focus World, Nov, 135-142, 1993.
6. B.Struve e G. Huber ; *Properties and medical applications of near-IR solid state lasers*, J. de Physique IV, 1, C7-3, 1991.
7. L.F.Johnson , G.D. Boyd e K. Nassau ; *Optical Maser Characteristics of Tm<sup>3+</sup> in CaWO<sub>4</sub>* , Proc. IRE 50 , 86, 1962.
8. L.F.Johnson , J.E. Geusic e L.G. Van Uitert ; *Efficient high power coherent emission from Ho<sup>3+</sup> ions in Yttrium aluminum garnet assisted by energy transfer* , Appl. Phys.Lett, 8, 200, 1966.
9. E.P.Chicklis C.S. Naiman, R.C. Folweiler, D.R. Gable, H.P. Jenssen e A. Linz ; *High efficiency room temperature 2,06 μm laser using sensitized Ho<sup>3+</sup>:YLF* , Appl. Phys.Lett, 19, 119, 1971.
10. B.M.Antipenko, A.S. Glebov, T.I. Kiseleva e V.A. Pis'menyi ; *2,12 μm Ho:YAG laser*, Sov.Tech.Phys. Lett, 11, 284, 1985.
11. P.Blanchfield , T. Hailing , A.J. Miller, G.A.Saunders e B. Chapman ; *Vibrational anharmonicity of oxide and fluoride scheelites* , J.Phys C, 20, 3851, 1983.
12. R.B.Barthem , R. Buisson , J.C. Vial e H. Harmand ; *Optical properties of Nd<sup>3+</sup> pairs in LiYF<sub>4</sub> - existence of a short range interaction* , J.of Lumin., 34, 295-305, 1986.
13. Chemical Rubber Co ; *Handbook of Chemistry and Physics*, 53 ed., Ohio, 1972.
14. T.Moeller ; *The chemistry of lantanides* , Pergamon , Oxford, 1975.
15. A.A.Kaminskii ; *Laser Crystals*, Springer, Berlin, 1981.

16. R.M.Sternheimer , M. Blume e R. F. Peierls ; *Shielding of crystal fields at rare-earth ions* , Physical Review, **173**, 2, 376-389, 1968.
17. W.M.Yen e P. M. Selzer ; *Laser spectroscopy of solids*, Springer, Berlin, 1986.
18. B.J.Judd ; *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1963
19. E.U.Condon e G. H. Shortley ; *The theory of atomic Spectra*, University, Cambridge, 1935.
20. B.R.Judd ; *Optical absorption intensities of rare-earth ions* , Physical Review, **127**, 3, 750-760, 1962.
21. G.S.Ofelt ; *Intensities of crystal spectra of rare-earth-ions* , The J. Of Chem. Physics, **37**, 3, 511-520, 1962.
22. H.P.Christensen ; *Spectroscopic analysis of LiHoF<sub>4</sub> and LiErF<sub>4</sub>* , Physical Review B, **19**, 12, 6564-6572, 1979.
23. Sh.N.Gifeisman , A. M. Tkachuk e V. V. Prizmak ; *Optical spectra of Ho<sup>3+</sup> ion in LiYF<sub>4</sub> crystals* , Opt.Spectr.(USSR), **44**, 1, 68-71, 1978.
24. N.Karayanis , D. E. Wortman e H. P. Jenssen ; *Analysis of the optical spectrum of Ho<sup>3+</sup> in LiYF<sub>4</sub>* , J.Phys.Chem. Solids, **37**, 675-682, 1976.
25. G.M.Renfro, J. C. Windscheif, W.A. Sibley e R. F. Belt ; *Optical transitions of Pr<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> ions in LiYF<sub>4</sub>* , J.Lumin., **22**, 51-68, 1980.
26. H.P.Jensen , A. Linz, R.P. Leavitt, C.A. Morrison e D.E. Wortman ; *Analysis of the optical spectrum of Tm<sup>3+</sup> in LiYF<sub>4</sub>* , Physical Review B, **11**, 1, 92-101, 1975.
27. M. Dulick , G. E. Faulkner, N. J. Cockroft e D. C. Nguyen ; *Spectroscopy and dynamics of upconversion in Tm<sup>3+</sup>:YLiF<sub>4</sub>*, Journal of Lum., **48&49**, 517-521, 1991.
28. K.A.Gschneidner Jr e L. Eyring ; *Handbook on the physics and chemistry of Rare-Earths*, North- Holland, Amsterdam, 1988.
29. H.E.White ; *Introduction to atomic spectra*, McGraw-Hill, New York, 1934.
30. J.Blaise , J.F. Wyart, M.T. Djerad e Z.B.Ahmed ; *Revised interpretation of the spectrum of singly ionized neodymium ( Nd II )* ; Physica Scripta, **29**, 119-131, 1984.

31. H.Crosswhite e D.J. Newman ; *Spin-correlated crystal field parameters for lanthanide ions substituted into LaCl<sub>3</sub>* ; J.Chem Phys, **81**, 4959, 1984.
32. J.C. Slater ; *The theory of complex spectra* , Physical Review, **34**, 10, 1293-1322, 1929.
33. H.Weyl ; *The Theory of group and Quantum Mechanics*, Dover, New York, 1931.
34. H.Weyl ; *The Classical Group*, University, Princeton, 1953.
35. E.P.Wigner ; *Quantum Theory of angular momentum*, Academic, New York, 1965.
36. E.P.Wigner ; *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren*, Vieweg, Braunschweig, 1931.
37. B.L.van der Waerden ; *Die Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik*, Springer, Berlin, 1932.
38. G.Racah ; *Theory of complex spectra. I* , Physical Review, **61**, Feb, 186-197, 1942.
39. G.Racah ; *Theory of complex spectra. II* , Physical Review, **61**, Nov, 438-462, 1942.
40. G.Racah ; *Theory of complex spectra. III*, Physical Review, **63**, 9 e10, 367-382, 1943.
41. G.Racah ; *Theory of complex spectra. IV* , Physical Review, **76**, 9, 1352-1365, 1949.
42. H.A. Bethe ; *Ternaufspaltung in Kristallen* ; Ann.Physik, **3**, 133, 1929.
43. F.Auzel ; *Up-conversion and excited state absorption in laser crystals and glasses: advantages and disadvantages*, France Telecom, Paris, 1992.
44. A.Einstein ; *Zur Quantem Theorie de Sthralung* , Physik Z., **18**, 121, 1917.
45. D.E.McCumber ; *Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra* , Phys.Review, **136**, 4A, A954-A957, 1964.
46. M.E.Storm ; *Holmium YLF amplifier performance and the prospects for multi-Joule energies using diode-laser pumping*, IEEE J. Quan. Electr., **29**, 2, 440-451, 1993.
47. 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<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, and Ho<sup>3+</sup>* , IEEE J. Quan. Electr., **28**, 11, 2619-2630, 1992.

48. B.F.Aull e H.P. Jenssen ; *Vibronic interactions in Nd:YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross sections* , IEEE J. Quan. Electr., **QE-18**, 5, 925-930, 1982
49. F. Auzel ; *Advances in non-radiative processes in solid state laser materials*, in *Advances in nonradiative processes in solids* , B. Di Bartolo, 135-153, Plenum, New York, 1991.
50. Z. Förster ; Naturf, **49**, 321, 1949.
51. D.L.Dexter ; *A theory of sensitized luminescence in solids*, J.Chem. Phys., **21**, 5, 836-850, 1952.
52. D.L.Dexter ; *Possibility of luminescent quantum yields greater than unity* , Physical Review, **108**, 3, 630-633, 1957.
53. D.L.Dexter ; *Cooperative optical absorption in solids* , Physical Review, **126**, 6, 1962-1967, 1962.
54. M.Altarelli e D.L. Dexter ; *Cooperative energy transfer and photon absorption* , Opt. Comm, **2**, 1, 36-38, 1970.
55. T.Kushida ; *Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials* , J. Phys. Soc. Japan, **34**, 5, 1318-1337, 1973.
56. T.Miyakawa e D.L. Dexter ; *Cooperative and stepwise excitation of luminescence: Trivalent rare-earth ions in Yb<sup>3+</sup> - sensitized crystals* , Physical review B, **1**, 1, 70-80, 1970.
57. T.Miyakawa e D.L.Dexter ; Physical Review B , 2961- 2972, 1970.
58. N.Yamada S. Shionoya e T. Kushida ; *Phonon-assisted energy transfer between trivalent rare earth ions* , J. Phys.Soc of Japan, **32**, 6, 1577-1586, 1972.
59. S.A.Miller , H.E. Rast e H.H. Caspers ; *Lattice vibrations of LiYF<sub>4</sub>* , J.of Chem Physics, **52**, 8, 4172-4175, 1970.
60. 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.

61. A.I.Burshtein ; *Hopping mechanism of energy transfer* , Sov.JETP Phys, **35**, 5, 882-885, 1972.
62. Y.K.Voron'ko , T.G. Mamedov, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov, V.P. Sakun e I.A. Shcherbakov ; *Nature of nonradiative excitation-energy relaxation in condensed media with high activator concentrations* , Sov. JETP Phys., **44**, 2, 251-261, 1976.
63. I.A.Bondar , A.I. Burshtein, A.V. Krutikov, L.P.Mezentseva, V.V. Osiko, V.P. Sakun, V.A. Smirnov e I.A. Shcherbakov ; *Investigation of the processes of relaxation of electron excitation in crystals for arbitrary relationships between interaction microparameters and concentrations of energy donors and acceptors* , Sov JETP Phys., **54**, 1, 45-54, 1981.
64. A.I.Burshstein ; *Concentration self-quenching* , Sov.JETP Phys., **57**, 6, 1165-1171, 1983.
65. M.F.Shlesinger; *The wonderful world of stochastics*, North-Holland, Amsterdam, 1985.
66. M.Inokuti e F. Hirayama ; *Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence* , J. Of Chem. Phys., **43**, 6, 1978-1989, 1965.
67. M.Yokota e O. Tanimoto ; *Effects of diffusion on energy transfer by resonance* , J.Phys. Soc. Japan, **22**, 3, 779-784, 1967.
68. B. Di Bartolo ; *Optical properties of ions in solids*, Plenum, New York, 1975.
69. D.L.Huber ; *Fluorescence in the presence of traps*, Phys.Review B, **20**, 6, 2307-2314, 1979.
70. D.L.Huber ; *Donor fluorescence at high trap concentration* , Phys. Review B, **20**, 12, 5333-5338, 1979.
71. A.M.Tkachuk, A.V. Poletimova e M.V. Petrov ; *Probabilities of intracenter spontaneous radiative and non-radiative intermultiplet transitions in the  $Er^{3+}$  ion in  $LiYF_4$  crystal*, Opt. Spectrosc. (USSR), **59**, 5, 680-682, 1985.
72. A.M.Tkachuk, A.V. Khilko e M. V. Petrov ; *Probabilities of intracenter spontaneous radiative and non-radiative intermultiplet transitions in the  $Ho^{3+}$  ion in an  $LiYF_4$  crystal* Opt. Spectrosc. (USSR), **58**, 1, 55-59, 1985.

73. B. Di Bartolo ; *Advances in non-radiative processes in solids*, Plenum, New York, 1991.
74. F. Auzel ; *Multiphonon Processes, cross-relaxation and up-conversion in ion activated solids, exemplified by minilaser materials*, Centre National d'Études des Télécommunications, Paris, 1992
75. S.A. Payne , L.K. Smith, W.L. Kway, J.B. Tassano e W.F. Krupke ; *The mechanism of  $Tm \rightarrow Ho$  energy transfer in  $LiYF_4$*  , J.Phys Condens. Matter, **4**, 8525-8542, 1992.
76. A.M.Tkachuk , S.I. Klokishner 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.
77. L.Gomes e F. Luty ; *Total quenching of F-center luminescence and photoionization by OH molecular defects in KCl*, Phys.Review B, **30**, 7194, 1984.
78. L.Gomes e F Luty ; *Relationship between OH defect reorientation rates and the quenching of the F center luminescence in alkali halides* , Phys. Review B, **52**, 10, 1995.
79. E.W.Montroll e G.H. Weiss ; *Random Walks on Lattices. II* , J. Math. Phys., **6**, 2, 167-181, 1965.
80. E.W.Montroll ; *Random Walks on Lattices.III.*, J. Math. Phys., **10**, 4, 753-765, 1969.
81. E.W.Montroll ; *Statistical mechanics of nearest neighbor systems*, J. Chem. Phys., **9**, 9, 706-721, 1941.
82. E.W.Montroll ; *Statistical mechanics of nearest neighbor systems - II. General theory and application to two-dimensional ferromagnets* , J. Chem. Phys., **10**, 1, 61-77, 1942.
83. S.Chandrasekhar ; *Stochastic Problems in Physics and Astronomy*, University, Chicago, 1989.
84. J.Rubin A. Brenier, R. Moncorge e C. Pedrini;  *$Er^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$  energy transfer mechanisms at room temperature in  $YLiF_4$  single crystals*, J. Physique, **48**, 1761-1777, 1987.

85. J. Rubin , A. Brenier, R. Moncorge e C. Pedrini ; *Energy transfer processes between Erbium and Holmium in LiYF<sub>4</sub>* , J. Lumin., **40 & 41**, 649-650, 1988.
86. A. Brenier J. Rubin, R. Moncorge e C. Pedrini ; *Excited-state dynamics of the Tm<sup>3+</sup> ion in Tm<sup>3+</sup> → Ho<sup>3+</sup> energy transfers in LiYF<sub>4</sub>* , J. Phys. France, **50**, 12, 1463-1482, 1989.
87. A. Brenier . R. Moncorge e C. Pedrini ; *Er<sup>3+</sup> → Tm<sup>3+</sup> energy transfer in YLiF<sub>4</sub> ( YLF )* , IEEE J. Qu. Elec, **26**, 6, 967-971, 1990.
88. A. Brenier , C. Pedrini e R. Moncorge ; *Fluorescence dynamics in the codoped systems YLiF<sub>4</sub>( Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>) after 800 nm excitation* , Opt.Quant.Electr., **22**, S153-S165, 1990.
89. L.C.Courrol , L. Gomes e S. P. Morato ; *Quenching of the total luminescence of Ho<sup>3+</sup> in HoLiF<sub>4</sub> crystals* ,Physical Review, **51**, 3344, 1995.
90. M.B. Camargo, L. Gomes e I. M. Ranieri ; *Efeito de concentração nos canais luminescentes do IV para os íons de Er e Ho no YLF*, 227, Anais do V SELA, 1992.
91. C.Li , Y. Guiot, C. Linares, R. Moncorgé and M. F. Joubert; *Radiative transition probabilities of trivalent rare-earth ions in LiYF<sub>4</sub>* , OSA Proc.Adv. Sol.State Lasers, **15**, 1993.
92. W.P.Risk ; *Modeling of longitudinally pumped solid-state lasers exhibiting reabsorption losses* , J.Opt.Soc Am.B, **5**, 7, 1412-1423, 1988.
93. M.B.Camargo , L.Gomes e S.P. Morato ; *Quantitative analysis of Erbium luminescence in LiYF<sub>4</sub> doped with low ( 1,41%) and High ( 38,5% ) Er<sup>3+</sup> concentrations* ,Optical Materials, **4**, 597-607, 1995.