



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS PARA O
DESENVOLVIMENTO DOS MEIOS LASER ATIVO DE Ho³⁺ E
Er³⁺ NO YLF QUE OPERAM NA REGIÃO DE 3 MICRONS**

FÁBIO HENRIQUE JAGOSICH

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

**Orientador:
Dr. Laércio Gomes**

**São Paulo
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS PARA O
DESENVOLVIMENTO DOS MEIOS LASER ATIVOS DE
Ho³⁺ E Er³⁺ NO YLF QUE OPERAM NA REGIÃO DE 3 MICRONS**

FÁBIO HENRIQUE JAGOSICH

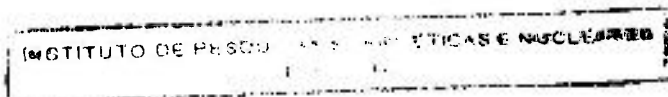


**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador : Dr. Laércio Gomes

SÃO PAULO

2000



*Dedico esse trabalho aos meus pais,
irmãos, à Lígia e à Fernanda*

AGRADECIMENTOS

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

À FAPESP pelo apoio financeiro e concessão da bolsa.

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

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

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

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

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

Ao Luiz Vicente, Gregório e Felipe pelo grande apoio, incentivo e amizade.

À Edna e Elsa pela amizade e atenção.

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

Aos grandes amigos do Instituto de Física: Alexandre, Wilton, Hektor, Renato, Régis, Michel, Goiás, Frank e Rambo.

Ao pessoal do bairro, em especial à família Stiebler pelo grande incentivo, ao Nicolas e à Eliete pela amizade.

Aos meus queridos familiares por estarem sempre torcendo pelo meu sucesso.

Desejo expressar especialmente minha gratidão aos meus queridos pais, Valter e Marisa, e irmãos, Valter e Rodrigo, pelo apoio e incentivo sempre constantes, a Lígia, minha querida sobrinha, que sempre esteve presente nas horas difíceis e à minha namorada Fernanda pelo carinho, amizade e compreensão ao longo desses anos.

FÁBIO

SPECTROSCOPIC STUDIES FOR ACTIVE LASER MEDIA

DEVELOPMENT OF Ho³⁺ AND Er³⁺:YLF

OPERATING AT 3μm RANGE

FÁBIO HENRIQUE JAGOSICH

ABSTRACT

The lifetime decrease of Er³⁺ (⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}) and Ho³⁺ (⁵I₇, ⁵I₆) levels were investigated in YLF crystals doped with Tb³⁺, Eu³⁺ and Nd³⁺ deactivator ions. The critical radius of interaction were determined using the overlap integral method. Each multiplet contribution of the deactivator ion in the nonradiative energy transfer process was determined. Although the microscopic parameters have indicated that Tb³⁺ and Eu³⁺ ions introduce strongest deactivation effects in the first excited state of activators, it was concluded that Nd³⁺ ion is the best deactivator to be used in Er- and Ho-doped YLF. This conclusion was based on the fact that Nd³⁺ should introduce the smallest population depletion of the second excited-state of activators. Er(1.5, 2.7μm) and Ho(2.1, 2.9μm) fluorescences were investigated in (Er:Nd) and (Ho:Nd):YLF crystals. Short laser pulses excitations delivered by a tunable OPO pumped 2ω-Nd:YAG laser system were used in these investigations. The fluorescent experimental decay curves were fitted by Inokuti-Hirayama, Yokota-Tanimoto and Burshtein models which describe the energy transfer between these ions. The best fit of ⁴I_{11/2} (Er³⁺) level decay was obtained using the Yokota-Tanimoto model when $C_{D-D} \sim 2 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$. The best fit of ⁴I_{13/2} and ⁵I₆ levels were obtained using the Burshtein model when $C_{D-D} \sim 30 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$. The decay of the ⁵I₇ (Ho³⁺) level could not be described by the current models. The pumping frequency limit has been improved with the presence of Nd³⁺ ions in the laser medium. For Er(1%):Nd(1,2%):YLF system, it has increased from 12 to 175Hz and for Ho(1,5%):Nd(1,2%):YLF this frequency limit goes to 83Hz. However the luminescence efficiency has decreased with the presence of Nd³⁺ by a factor of 3.3 for 2.75μm (Er³⁺) luminescence and by a factor of 1.6 for 2.9μm. Comparing both systems the Ho:Nd:YLF is more indicated for the laser action test for 3μm operation at frequency > 25Hz.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

Introdução

I.1. Introdução.....	1
I.2. Objetivos.....	4

CAPÍTULO II

Descrições dos sistemas

II.1. Laser.....	5
II.1.1. Breve histórico.....	5
II.1.2. Conceitos preliminares.....	6
II.2. Sistema laser de 3 níveis.....	11
II.3. Sistema laser de 4 níveis.....	12
II.4. Laser de estado sólido.....	13
II.5. Os íons de terras raras (lantanídeos).....	16
II.6. Matriz hospedeira.....	21
II.7. Meio laser ativo de Er^{3+} emitindo em $2,75\mu\text{m}$	24
II.8. Meio laser ativo de Ho^{3+} emitindo em $2,9\mu\text{m}$	26

CAPÍTULO III

Considerações teóricas

III.1. Processos independentes da concentração ou processos envolvendo um íon....	27
III.1.1. Processo radiativo.....	28
III.1.2. Processo não radiativo.....	29
III.2. Processos de transferência de energia ou processos dependentes da concentração.....	31
III.2.1. Tratamento microscópico.....	31
III.2.1.1. Transferência direta (doador-aceitador).....	32
III.2.1.1.1. Transferência radiativa ressonante.....	33
III.2.1.1.2. Transferência não radiativa ressonante.....	34
III.2.1.1.3. Transferência de energia não radiativa assistida por fônons	36
III.2.1.2. Relaxação cruzada ou transferência entre íons idênticos (doador-doador ou aceitador-aceitador).....	41
III.2.1.3. Conversão ascendente.....	42
III.2.1.3.1. ESAPR e ESA (absorção de estado excitado).....	44
III.2.1.3.2. ETU (conversão ascendente por transferência de energia).....	45
III.2.2. Tratamento macroscópico.....	47

ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS PARA O DESENVOLVIMENTO DOS MEIOS LASER ATIVOS DE Ho³⁺ E Er³⁺ NO YLF QUE OPERAM NA REGIÃO DE 3 MICRONS

FÁBIO HENRIQUE JAGOSICH

RESUMO

As diminuições dos tempos de vida dos níveis $^4I_{13/2}$; $^4I_{11/2}$ (Er³⁺) e 5I_7 ; 5I_6 (Ho³⁺) foram investigadas nos cristais de YLF dopados com os íons desativadores de Tb³⁺, Eu³⁺ e Nd³⁺. O raio crítico de interação foi determinado utilizando o método da integral de sobreposição. As contribuições de cada multiplete do íon aceitador foram determinadas nos processos de transferência de energia não radiativa de desativação. Apesar dos parâmetros microscópicos indicarem que os íons de Tb³⁺ e Eu³⁺ são os íons mais efetivos de desativação do primeiro estado excitado dos ativadores, foi concluído que o íon Nd³⁺ é o desativador mais indicado para ser usado no YLF dopado com Er³⁺ e Ho³⁺. Esta conclusão foi baseada no fato que o Nd³⁺ introduz o menor efeito de diminuição na população do segundo estado excitado desses ativadores. As fluorescências do Er³⁺ em 1,5 e 2,7 μ m e do Ho³⁺ em 2,1 e 2,9 μ m foram investigadas nos cristais de (Er:Nd):YLF e (Ho:Nd):YLF utilizando excitações provenientes de um laser de Nd-YAG+2 ω +OPO sintonizável no infravermelho. Os modelos de Inokuti-Hirayama, Yokota-Tanimoto e Burshtein que descrevem as transferências de energia foram utilizados para ajustar as curvas experimentais do decaimento fluorescente. Verificamos que o modelo de Yokota-Tanimoto ajusta-se melhor para o nível $^4I_{11/2}$ (Er³⁺) quando $C_{D-D} \sim 2 \times 10^{-40}$ cm⁶/s. Já o modelo de Burshtein descreve melhor o decaimento dos níveis $^4I_{13/2}$ (Er³⁺) e 5I_6 (Ho³⁺) quando $C_{D-D} \sim 30 \times 10^{-40}$ cm⁶/s. Quando $C_{D-D} \sim 580 \times 10^{-40}$ cm⁶/s nenhum dos modelos descrevem os valores experimentais, como é o caso do nível 5I_7 (Ho³⁺). O efeito do Nd(1,2%) no sistema Er(1%):YLF aumenta a frequência limite de bombeamento de 21Hz para 175Hz, contudo diminui a eficiência de luminescência em 2,75 μ m por um fator de 3,4. No sistema Ho(1,5%):Nd(1,2%):YLF essa frequência limite aumenta de 12Hz para 83Hz enquanto a eficiência de luminescência em 2,9 μ m decai por um fator de 1,6. Com base nesses resultados verificamos que o sistema Ho:Nd:YLF é mais adequado para estudos de ação laser em 3 μ m em regime de frequência > 25Hz.

CAPÍTULO IV

Resultados

Obtenção dos Parâmetros Microscópicos de Transferência de Energia

IV.1. Materiais e métodos.....	52
IV.1.1. Preparação das amostras.....	52
IV.1.2. Sistema de espectroscopia de absorção ótica.....	53
IV.1.3. Sistema de espectroscopia de emissão luminosa.....	54
IV.2. Resultados e discussões.....	56
IV.2.1. Espectros de absorção ótica.....	56
IV.2.2. Espectros de secção de choque de absorção.....	61
IV.2.3. Espectros de secção de choque de emissão.....	64
IV.2.4. Estudo das transferências de energia.....	67
IV.2.4.1. Transferências de energia ressonante entre os íons doadores.....	67
IV.2.4.2. Transferências de energia de desativação (doador-aceitador).....	70

CAPÍTULO V

Resultados

Medidas da Evolução Temporal das Emissões por Excitações Laser Pulsada

V.1. Materiais de métodos.....	78
V.1.1. Preparação das amostras.....	78
V.1.2. Sistema de emissão com resolução temporal.....	79
V.2. Resultados e discussões.....	80
V.2.1. Obtenção das curvas de decaimento luminescente.....	80
V.2.2. Eficiência de transferência de energia.....	83
V.2.3. Estudo da conversão ascendente.....	87
V.2.4. Estudos da migração de energia nos processos de transferência D→A.....	93
V.2.4.1. Modelo de Inokuti-Hirayama.....	94
V.2.4.2. Modelo de Yokota-Tanimoto.....	95
V.2.4.3. Modelo de Burshtein.....	97
V.2.4.4. Comparações entre os modelos de transferência de energia.....	100

CAPÍTULO VI

Conclusões

VI.1. Conclusões.....	110
-----------------------	-----

CAPÍTULO VII

Apêndices

VII.1. Método de McCumber.....	113
VII.2. Relação de integração.....	115
VII.3. Probabilidades de geração de fônons.....	116
VII.4. Integrais de sobreposição.....	119

CAPÍTULO VIII

Referências bibliográficas

VIII.1. Referência bibliográficas.....	123
--	-----

Capítulo

I

Introdução

I.1. Introdução

O laser, um dos instrumentos mais espetaculares construídos até hoje devido a sua excepcional fonte de radiação, está relacionado ao fenômeno de amplificação da luz por emissão estimulada de radiação, sendo capaz de produzir intensos campos eletromagnéticos com características especiais, tais como monocromaticidade, coerência, direcionalidade e possibilidade de focalização em pequenas áreas, fazendo dele um instrumento de grande importância para diversas aplicações nos campos da ciência e tecnologia ¹.

Dos diversos tipos de lasers encontrados atualmente, o laser de estado sólido está sendo um dos principais, devido ao seu grande desenvolvimento e a sua enorme aplicação desde o seu surgimento em 1960. Como o próprio nome diz, os lasers de estado sólido são aqueles que apresentam o meio ativo sólido, podendo ser de cristal ou de vidro. Embora os lasers de semicondutor e os lasers de centros de cor também sejam meios ativos de materiais sólidos, eles não fazem parte do nosso estudo pois seus princípios básicos de funcionamento são bastante diferentes dos lasers de cristais e de vidros.

Os materiais para operação laser devem possuir linhas de fluorescência bem definidas, bandas de forte absorção e tempos de decaimento do estado metaestável longos para o armazenamento de energia. Estas características são geralmente apresentadas pelos elementos que são incorporados nas matrizes sólidas e que cujas transições óticas entre os seus estados eletrônicos possam ocorrer. Assim os metais de transição, a série dos lantanídeos e a série dos actinídeos são interessantes devido as suas propriedades óticas peculiares.

Desses íons, os lantanídeos ou também chamados terras raras (3+) são os mais importantes. Esses são adequados para servir como íons ativadores dos lasers de estado sólido já que são ricos em níveis com transições fluorescentes, cobrindo quase toda a região do visível e do infravermelho (comprimentos de onda de emissão variando de 0,3 μ m até 4,0 μ m), fato que os caracteriza como materiais muito versáteis. Atualmente todos os elementos lantanídeos demonstraram ter capacidade como íons ativadores de meios laser quando incorporados em matrizes cristalinas apropriadas, embora suas atuações sejam diversas quando comparadas ².

Dentre esses cristais hospedeiros, o fluoreto de lítio e ítrio (LiYF_4 ou YLF) dopado com íons de terras raras, tem se destacado recentemente como meio laser ativo. A relativa facilidade com que é crescido e dopado fazem dele um dos materiais mais usados atualmente. Assim, existe um esforço dos vários grupos que trabalham com o YLF no sentido de caracterizar esse material. Medidas de posições de níveis, secções de choque, tempos de decaimento, entre outras informações a respeito dos íons de terras raras incorporados no YLF são assuntos frequentes das publicações.

Os meios cristalinos dopados com íons de terras raras ($3+$) vem sendo amplamente pesquisados no mundo, visando o desenvolvimento de novos lasers do infravermelho médio que operam na região de $3\mu\text{m}$ ³⁻⁷, com grandes possibilidades de aplicações médicas e odontológicas^{8,9}. Em particular destacam-se os lasers de hólmio em $2,9\mu\text{m}$ e de érbio em $2,75\mu\text{m}$, que tem sido utilizados em pesquisas na interação da radiação laser com tecidos biológicos humanos¹⁰. Contudo, esses íons diferem nas suas propriedades espectroscópicas, nos mecanismos de fluorescência e na dinâmica do laser, e por esse motivo deve-se fazer um estudo espectroscópico a fim de se descobrir novos mecanismos para a maximização da emissão laser nessa região espectral.

Vários métodos tem sido propostos para melhorar a eficiência dos laser de $3\mu\text{m}$ em cristais. Entre esses métodos podemos incluir a adição de outros íons de terra raras a esses cristais lasers, esses íons são chamados de sensitizadores ou desativadores e são capazes de absorver mais eficientemente o bombeamento e transferir posteriormente parte da energia de excitação ao íon ativador de forma a gerar ação laser e também de introduzir um caminho alternativo de desexcitação do ativador, diminuindo o tempo de vida do nível laser inferior.

Em lasers de cristais que contém mais de um tipo de íon é esperado que ocorra transferências de energia entre eles, tendo algumas dessas transferências a função de sensitizar o íon ativador ou desativar o nível laser inferior. O conhecimento detalhado dos processos de transferência de energia em um sistema governado pelas interações entre íons é importante porque a determinação dos parâmetros de transferência de energia tais como concentração crítica, distância crítica e a eficiência de transferência de energia, podem conduzir à arquitetura de meios laser mais eficientes.

Esses processos de transferência de energia são dependentes tanto da concentração do ativador como do desativador, logo, para aumentar a eficiência dos lasers não basta adicionar qualquer concentração de íons sensitizadores, de modo a aumentar a fração da energia incidente. Deve-se primeiramente estudar qual a melhor concentração que atuará mais efetivamente nos processos de transferência de energia. Para tanto é necessária uma compreensão dos mecanismos de transferência de energia entre os diversos íons envolvidos e a determinação das eficiências de transferência em função das concentrações desses íons. Desse modo é possível obter as concentrações ideais dos íons ativadores e sensitizadores que maximizam a ação laser tornando um meio laser mais eficiente. Esses processos de sensitização e desativação são complexos e estão ainda sob investigação no mundo. Com o tempo descobre-se novos mecanismos de sensitização e desativação em novos cristais ou até mesmo em sistemas amplamente estudados ¹¹. Neste sentido, as técnicas espectroscópicas podem contribuir em muito para o desenvolvimento de lasers de íons de terras raras em cristais ^{12,13}.

O conhecimento das características espectroscópicas de um meio ativo é muito importante para melhorar o desempenho de um laser de estado sólido. Os métodos espectroscópicos envolvem os princípios básicos desses tipos de lasers e ajudam a resolver muitos problemas a respeito das transições envolvidas no sistema.

I.2. Objetivos

No presente trabalho, pretende-se estudar os mecanismos de transferência de energia de desativação dos níveis laser superiores ($^4I_{11/2}$; 5I_6) e inferiores ($^4I_{13/2}$; 5I_7) dos íons ativadores de Er^{3+} e Ho^{3+} presentes em cristais de $LiYF_4$ (YLF) codopados, independentemente, com os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} . Para cada íon ativador (Er^{3+} ou Ho^{3+}) deve-se verificar qual o melhor íon desativador capaz de maximizar o ganho do meio laser ativo para operação do Ho^{3+} em $2,9\mu m$ e do Er^{3+} em $2,75\mu m$, conduzindo a uma diminuição significativa do tempo de vida do nível laser inferior sem introduzir perdas da população do nível laser superior, geralmente induzida por processos de relaxação cruzada. A eficiência do processo de desativação é diretamente dependente tanto da concentração do ativador como do desativador, e que portanto deve-se encontrar as composições mais adequadas para cada caso específico.

Na análise dos resultados pretende-se utilizar os parâmetros microscópicos de interação obtidos através dos mecanismos de transferência de energia entre íons de mesma espécie (Ho-Ho e Er-Er) e entre espécies diferentes (Ho-Nd, Ho-Tb, Ho-Eu, Er-Nd, Er-Tb e Er-Eu), analisando os processos de transferência de energia ressonante e assistido por fônons. A dependência temporal das fluorescências do Er^{3+} em $1,5\mu m$ e $2,7\mu m$ e do Ho^{3+} em $2,1\mu m$ e $2,9\mu m$ serão medidas utilizando-se excitações laser seletivas em $980nm$ ou $1560nm$ no caso do Er^{3+} , e em $1200nm$ ou $2000nm$ no caso do Ho^{3+} , provenientes de um sistema laser pulsado de Nd:YAG com OPO sintonizável.

Os estudos pretendidos no presente trabalho contribuem diretamente para o desenvolvimento dos lasers de estado sólido baseados nos íons de terras raras, emissores de radiação laser na região do infravermelho médio, com grandes possibilidades de aplicações médicas, sendo que, o desenvolvimento desses lasers é um dos objetivos principais da Divisão de Materiais Optoeletrônicos do IPEN.

Capítulo

II

Descrições dos sistemas

II.1. Laser

II.1.1. Breve histórico

A possibilidade de criação do laser foi prevista teoricamente por Einstein, em 1917, após a publicação de um estudo sobre o efeito de amplificação da luz que se poderia obter em uma emissão estimulada de radiações ¹⁴.

Passaram-se, no entanto, várias décadas antes que houvesse condições técnicas para tentar viabilizar este conceito teórico. Somente em 1952, que os físicos soviéticos Basov e Prokhorov e, independente deles, o físico americano Townes ¹⁵ apresentaram a idéia de um amplificador para microondas. Tal invenção foi inicialmente chamada de “gerador a feixe molecular” e mais tarde, maser, formada a partir de *Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (amplificação de microondas por emissão estimulada de radiação).

Em 1958, Schawlow e Townes propuseram estender os princípios do maser para as regiões do infravermelho e visível ¹⁶. O tema desencadeou um grande interesse em torno da construção do instrumento que se conheceria como *laser*, cuja palavra é formada pelas iniciais da expressão *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (amplificação de luz por emissão estimulada de radiação).

Nos anos seguintes, muitos pesquisadores se dedicaram ao desenvolvimento do laser. A primeira solução foi apresentada em 1960 pelo físico americano Maiman ¹⁷, utilizando um cilindro de rubi sintético, ao qual acrescentou impurezas de cromo.

Pesquisadores dos Laboratórios Bell desenvolveram, seis meses após o advento do laser de rubi, outro modelo de laser com uma mistura de hélio e neônio, sendo o laser visível mais conhecido atualmente. Muito depressa começaram a aparecer outras variações em torno do tema, empregando átomos e moléculas diferentes, assim como distintas fontes de energia para estimulá-los. Nos anos subseqüentes, uma série de outros lasers começaram a ser desenvolvidos, tais como os lasers de argônio, criptônio, Nd:YAG, Nd:vidro e os lasers de semicondutores. Portanto, a partir do início da década de 60, a história dos lasers é difícil de ser resumida devido à enorme variedade de sistemas utilizados ^{18,19}.

II.1.2. Conceitos preliminares

Einstein descreveu os processos que podem ocorrer quando a radiação interage com a matéria, utilizando um sistema quântico de dois níveis com energias E_1 e E_2 . Esses processos estão esquematizados na figura II.1 e descritos em seguida ²⁰.

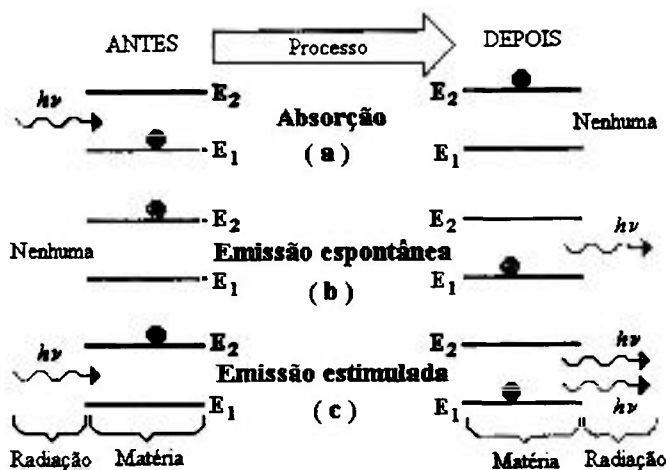


Figura II.1. Processos de interação da radiação com a matéria em um sistema de dois níveis.

(a) *Absorção*: o átomo está inicialmente no seu estado de menor energia, E_1 . Se um fóton de energia $h\nu = E_2 - E_1$ interagir com o átomo, o fóton será absorvido e o átomo passará para seu estado de energia mais elevada E_2 .

(b) *Emissão espontânea*: o átomo está no estado superior e não existe nenhuma radiação presente. Depois de um certo tempo médio τ , o átomo move-se espontaneamente para o estado de menor energia, emitindo um fóton de energia $E_2 - E_1 = h\nu$. Normalmente, o tempo de vida médio dos estados eletrônicos excitados de um átomo é da ordem de 10^{-8} s, contudo, existem alguns estados para os quais esta vida média é mais longa, da ordem de 10^{-3} s. Estes estados são denominados *metaestáveis* e desempenham um papel fundamental na operação do laser.

(c) *Emissão estimulada*: um fóton incidente de energia $h\nu = E_2 - E_1$ estimula o átomo a fazer uma transição do estado de energia mais alta para o de menor energia. O átomo retorna ao estado de energia E_1 emitindo dois fótons completamente idênticos, com a mesma energia, direção, fase e polarização. Este processo é a origem da emissão dos lasers.

Esses três processos são, portanto, resultados da interação da radiação com a matéria, e estão relacionados quantitativamente conforme descrição abaixo ²¹.

Suponhamos que exista n_1 átomos no estado de energia E_1 e n_2 no estado E_2 . Seja $\rho(\nu)$ a densidade de energia espectral da radiação eletromagnética incidente no meio. A probabilidade (s^{-1}) para que um átomo no estado E_1 faça uma transição para o estado E_2 (absorção) é proporcional à densidade de energia, e pode ser escrita por:

$$R_{1 \rightarrow 2} = B_{12} \rho(\nu) \quad \text{II.1}$$

onde B_{12} é um coeficiente que inclui a dependência nas características dos estados E_1 e E_2 . A probabilidade total para que um átomo no estado E_2 faça uma transição para o estado E_1 é a soma da taxa de emissão espontânea A_{21} com a taxa de emissão estimulada $B_{21} \rho(\nu)$. Logo:

$$R_{2 \rightarrow 1} = A_{21} + B_{21} \rho(\nu) \quad \text{II.2}$$

Se considerarmos agora que os n_1 átomos no estado E_1 e os n_2 átomos no estado E_2 do sistema estão em equilíbrio térmico à temperatura T , então a taxa total de absorção do sistema $n_1 R_{1 \rightarrow 2}$ e a taxa total de emissão $n_2 R_{2 \rightarrow 1}$ devem ser iguais, isto é:

$$n_1 R_{1 \rightarrow 2} = n_2 R_{2 \rightarrow 1} \quad \text{II.3} \quad n_1 B_{12} \rho(\nu) = n_2 [A_{21} + B_{21} \rho(\nu)] \quad \text{II.4}$$

Substituindo o fator de Boltzmann $\frac{n_1}{n_2} = e^{(E_2 - E_1)/kT} = e^{h\nu/kT}$ na equação II.4, teremos:

$$\rho(\nu) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\frac{B_{12}}{B_{21}} e^{h\nu/kT} - 1} \quad \text{II.5}$$

Esta equação deve ser consistente com o espectro de radiação do corpo negro de Planck, onde:

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) \quad \text{II.6}$$

Logo, pode-se concluir que:

$$\frac{B_{12}}{B_{21}} = 1 \quad \text{II.7}$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \quad \text{II.8}$$

Estes resultados foram obtidos pela primeira vez por Einstein em 1917 e são por isso denominados *coeficientes A e B de Einstein*. Pode-se observar que esse raciocínio não fornece os valores dos coeficientes, mas simplesmente a razão entre eles, porém, é possível obter informações importantes do meio. Primeiramente, através da equação II.7 verifica-se que os coeficientes de emissão estimulada e absorção são iguais. Em seguida, a razão entre o coeficiente de emissão espontânea e o coeficiente de emissão estimulada varia com a frequência em ν^3 (II.8). Isso significa, por exemplo, que quanto maior for a diferença de energia entre os dois estados, maior será a probabilidade de emissão espontânea comparada com a emissão estimulada. Outro resultado, é que se pode obter a razão entre as probabilidades A_{21} de emissão espontânea e $B_{21}(\nu)$ de emissão estimulada, como:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}\rho(\nu)} = e^{h\nu/kT} - 1 \quad \text{II.9}$$

Isso mostra que, para átomos em equilíbrio térmico, a emissão espontânea é muito mais provável do que a emissão estimulada se $h\nu \gg kT$. Como essa condição se aplica as transições eletrônicas tanto em átomos como em moléculas, a emissão estimulada pode ser desprezada em tais transições. A emissão estimulada pode, no entanto, ser significativa se $h\nu \approx kT$ e pode ser preponderante se $h\nu \ll kT$, condição que se aplica, à temperatura ambiente, as transições atômicas na região de microondas do espectro, onde ν é relativamente pequeno. Em geral, se os estados de energia são tais que $E_2 - E_1 \ll kT$, ou $h\nu \ll kT$, então a razão entre a taxa de emissão ($W_{emissão}$) e a taxa de absorção ($W_{absorção}$) pode ser escrita como $n_2R_{2\rightarrow 1}/n_1R_{1\rightarrow 2}$ ou:

$$\frac{W_{emissão}}{W_{absorção}} = \frac{n_2A_{21} + n_2B_{21}\rho(\nu)}{n_1B_{12}\rho(\nu)} \approx \frac{n_2}{n_1} \quad \text{II.10}$$

No caso de equilíbrio térmico, quando o fator de Boltzmann se aplica, esperamos que $n_2 < n_1$. Mas em situações fora do equilíbrio, qualquer razão é em princípio possível, logo se tivermos um meio de *inverter a população* normal dos estados de forma que $n_2 > n_1$, a emissão será maior do que a taxa de absorção (figura II.2). Isto significa que a radiação aplicada de frequência $\nu = (E_2 - E_1)/h$ terá sua intensidade *amplificada* pelo processo de interação, saindo muito mais radiação do que entra. É claro que esse processo reduzirá a população do estado superior até que o equilíbrio se restabeleça.

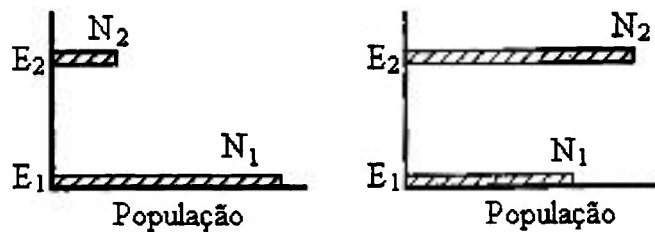


Figura II.2. (a) Distribuição relativa à população dos níveis atômicos de energia no equilíbrio térmico, levando em conta a agitação térmica.

(b) População invertida por técnicas de bombeamento, obtida em condição excepcional sendo necessária para o funcionamento do laser.

Para manter o processo é necessário usar algum método que conserve a *inversão de população* dos estados. O método mais direto de criar uma inversão de população é chamado *bombeamento*. Na prática, o bombeamento é feito por meio de uma descarga elétrica num gás, ou algum tipo de bombeamento ótico como uma lâmpada (contínua ou flash) ou até mesmo um outro laser, sendo dependente dele, a operação contínua ou pulsada do laser. O bombeamento ótico ocorre quando a população do nível fundamental absorve energia da radiação eletromagnética, geralmente luz visível ou radiação infravermelha, sendo mais eficiente quando a energia da radiação é exatamente a necessária para excitar o nível ²².

O funcionamento do laser é baseado em uma transição radiativa particular ($E_2 \rightarrow E_1$, no exemplo). O meio material no qual ocorre a transição é chamado *meio ativo* e a transição particular é chamada *transição laser*. O meio ativo é o principal elemento de um laser, correspondendo a um meio que possui níveis de energia capazes de absorver e armazenar a radiação incidente ou a energia recebida do exterior. Este meio ativo pode apresentar-se em forma sólida, líquida ou gasosa. Nos lasers com meio ativo sólido ocorre a excitação dos átomos introduzidos em uma matriz hospedeira sólida de cristal ou de vidro, como exemplo estão os lasers de rubi, hólmio e érbio em cristais iônicos, os lasers de semicondutor, etc. Dentre os lasers com meio ativo líquido, encontra-se os lasers de corante. Os lasers de CO_2 , argônio e criptônio, são lasers que apresentam o meio ativo gasoso ²³.

O princípio de funcionamento do laser consiste em colocar o meio ativo numa cavidade ressonante, denominado ressonador ótico, constituído por dois espelhos refletores paralelos colocados um de frente para o outro (figura II.3). Devido à ressonância, a transição laser $E_2 \rightarrow E_1$ é favorecida em relação as outras possíveis transições, sendo que os fótons emitidos na emissão estimulada possuem direção e polarização determinados pelo eixo da cavidade ressonante. A emissão espontânea ocorre em todas as direções, inclusive seguindo o sentido ótico do ressonador.

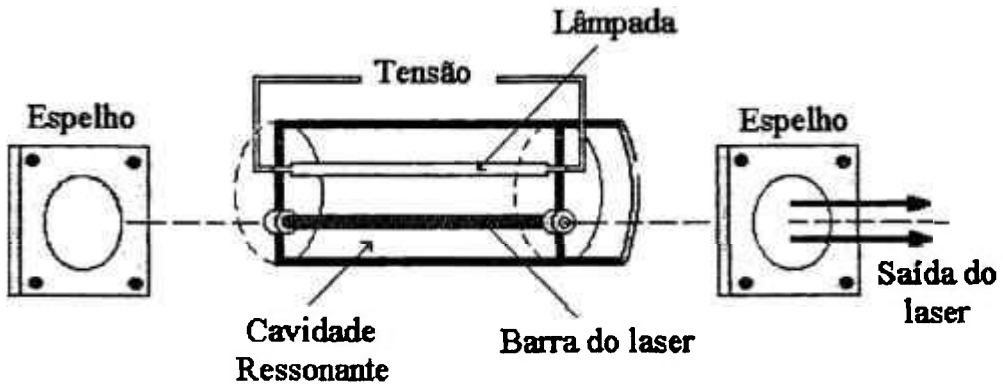


Figura II.3. Representação de um laser de estado sólido.

Através de múltiplas reflexões entre os espelhos, essa radiação amplifica-se por emissão estimulada a cada passagem no meio ativo. Um dos espelhos, sendo semitransparente, permite a formação do feixe de saída, enquanto a fração refletida realiza o trajeto inverso, aumentando a intensidade da radiação.

Nas fontes de luz comuns existem uma relação aleatória entre as fases dos fótons emitidos por átomos diferentes de forma que a radiação resultante é incoerente. Já na ação laser, os átomos irradiam mantendo a fase constante com a radiação incidente. Como em um laser a radiação induzida forma um feixe paralelo e coerente devido as reflexões entre as extremidades da cavidade ressonante, os fótons emitidos estarão todos em fase e agindo *coerentemente*. Como consequência a radiação laser apresenta enorme direcionalidade permitindo que se obtenha grande focalização da radiação reforçando a concentração de energia. O laser também apresenta uma radiação altamente *monocromática* que é caracterizada pela emissão de fótons, todos com o mesmo comprimento de onda, devido a alta seletividade de ganho do meio em função da frequência da radiação emitida.

II.2. Sistema laser de 3 níveis

Em um sistema laser que apresenta apenas dois níveis de energia, é impossível inverter a população do meio. Logo, a inversão da população nos lasers sólidos, geralmente ocorrem quando existe um terceiro nível excitado intermediário, conforme é apresentado na figura II.4 ²⁴.

O nível de energia 1 é o estado fundamental e o nível de energia 3 é o estado de energia mais alta instável com um tempo de vida curto ($\approx 10^{-8}$ s). O nível 2 corresponde a um estado excitado intermediário, metaestável, cujo tempo de vida num decaimento espontâneo é de cerca de 10^{-3} s. Se os átomos estiverem em equilíbrio térmico a população dos estados será tal que $n_3 < n_2 < n_1$. Através da excitação externa é possível aumentar a população do estado de energia 3, despopulando o estado de energia 1. De 3 há uma transição espontânea rápida para o nível 2, sem emissão de radiação, onde a energia é transferida à rede. O resultado desse bombeamento ótico é o aumento de n_2 e a diminuição de n_1 , de forma que $n_2 > n_1$, aparecendo assim uma inversão de população. Para manter uma população suficiente no nível 2 é necessário um bombeamento muito intenso, visto que o nível fundamental é altamente populado inicialmente. Quando um átomo transiciona do estado 2 ao estado 1, o fóton emitido, vai estimular novas transições. A emissão estimulada vai dominar a absorção, pois $n_2 > n_1$, e a produção de fótons será muito reforçada. Como exemplo característico de laser de três níveis de energia temos o laser de rubi.

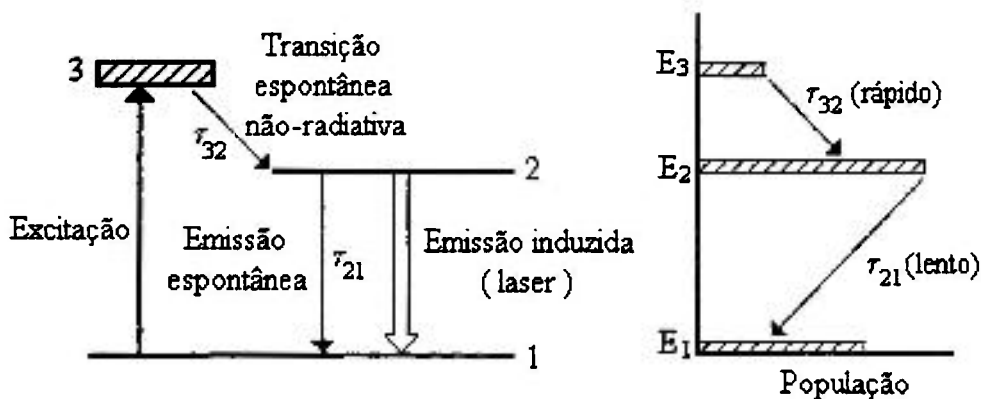


Figura II.4. Esquema simplificado para um laser de 3 níveis.

II.3. Sistema laser de 4 níveis

Um laser de 3 níveis possui uma ineficiência intrínseca, pois é preciso primeiro excitar a metade dos átomos do estado fundamental 1 ao nível 3, sendo que essa energia gasta não é aproveitada para produzir radiação do laser. Esta desvantagem é eliminada em um sistema laser de 4 níveis, cujo esquema de níveis é mostrado na figura II.5²⁵.

Neste sistema, existe um nível adicional 2 acima do estado fundamental 1 onde a diferença de energia $(E_2 - E_1) \gg kT$, de forma que normalmente o nível 2 está desocupado. As transições do laser $3 \rightarrow 2$ podem começar portanto assim que começa a haver ocupação significativa do nível 3, eliminando assim a ineficiência do laser de 3 níveis. Para isso, não há a necessidade do fornecimento de um bombeamento intenso, pois o nível terminal da transição ótica (2) possui energia superior ao nível fundamental (1). As transferências não radiativas de 4 para 3 e 2 para 1 geralmente ocorrem rapidamente, fazendo com que o nível 2 permaneça essencialmente vazio, ao passo que o nível metaestável 3 é constantemente repovoado. Um bombeamento moderado é capaz de manter a inversão de população.

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

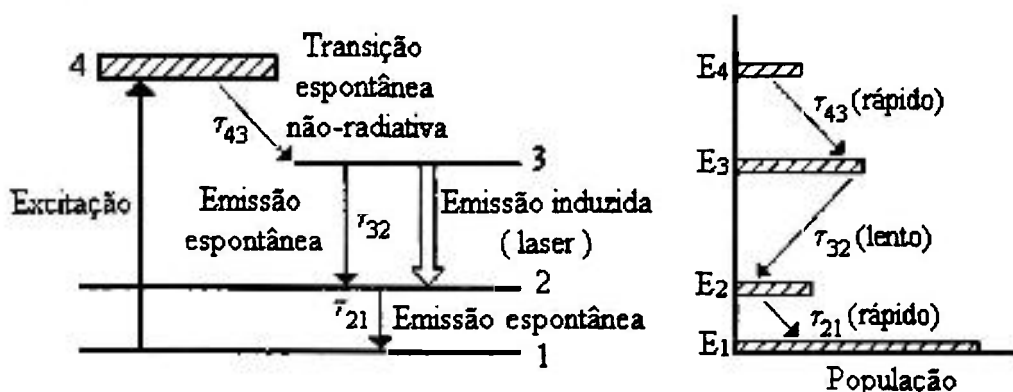


Figura II.5. Esquema simplificado para um laser de 4 níveis.

II.4. Lasers de estado sólido

Dos diversos tipos de lasers encontrados atualmente, os lasers de estado sólido são os principais, devido as enormes aplicações. Eles podem ser divididos em lasers de semicondutores, lasers de centros de cor e lasers ativados com íons metálicos, sendo que esses podem ser subdivididos em metais de transição e de transição interna onde estão incluídos as séries dos lantanídeos (terras raras) e dos actinídeos. Esses metais são incorporados em matrizes hospedeiras cuja estrutura pode ser cristalina ou vítrea.

No caso dos metais de transição, o principal elemento para ação laser é o cromo, além de sistemas com Ni^{2+} , Co^{2+} , V^{2+} e Ti^{3+} . Na família dos actinídeos, cuja maioria dos elementos são sintéticos e radioativos, apenas o U^{3+} foi utilizado com sucesso. Já para os lantanídeos ou terras raras, as possibilidades bem sucedidas são muitas, sendo que o íon ativador mais utilizado nos lasers de cristais é o Nd^{3+} , seguido pelo Ho^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} .

Os lasers de estado sólido tiveram início em 1960 com o advento do laser de rubi, por Maiman. Após isso, Sorokin e Stevenson desenvolveram um laser de cristal de $\text{CaF}_2\text{-U}^{3+}$, emitindo em $2,6\mu\text{m}$. Em 1961 os mesmos autores observaram a emissão estimulada no visível ($\sim 0,7\mu\text{m}$) do CaF_2 dopado com Sm^{2+} ²⁵. Assim, o samário bivalente veio a ser o primeiro laser de terras raras. Mas os cristais ativados por íons de terras raras, contudo, só se destacaram após Johnson e Nassau, em 1961, desenvolverem um laser de $\text{CaWO}_4\text{-Nd}^{3+}$ emitindo em $1\mu\text{m}$ na temperatura ambiente. Desde então a ação laser tem sido obtida para vários íons de terras raras trivalentes (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}), terras raras divalentes (Sm^{2+} , Dy^{2+} , Tm^{2+}), metais de transição (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) e o íon actinídeo U^{3+} incorporados em várias matrizes hospedeiras. A ação laser tem sido demonstrada em mais de 250 combinações de cristais hospedeiros cobrindo uma região do comprimento de onda espectral de $0,31\mu\text{m}$ ($5d^1 \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Ce^{3+}) a $3,91\mu\text{m}$ ($^3I_5 \rightarrow ^5I_6$ do Ho^{3+})²⁶, confirmando o fato de que os lasers de cristais ativados abrem inesgotáveis possibilidades para emissões estimuladas.

Atualmente existe um grande incentivo no desenvolvimento de novos lasers em meios cristalinos dopados com íons de terras raras que emitem na região do infravermelho médio, em especial no comprimento de onda de $3\mu\text{m}$, devido ao potencial de aplicações que esse laser sugere, principalmente nas áreas da medicina e odontologia ²⁷.

Como é bem conhecido os tecidos humanos e de animais contém grande quantidade de água, fazendo com que haja grande variação na penetração da radiação nesses tecidos. Consequentemente, o espectro de absorção ótica da água é um indicador da extensão das aplicações que um determinado laser terá em relação aos tecidos biológicos.

Como podemos observar na figura II.6, as medidas de absorção mostram que a água possui maior absorção na região de $3\mu\text{m}$, indicando uma forte interação da radiação com a água de tal forma a produzir uma baixa penetração da radiação nos tecidos, resultando uma interação mais superficial. Em particular, nessa região espectral, destacam-se os lasers de hólmio em $2,9\mu\text{m}$ e de érbio em $2,75\mu\text{m}$, que tem sido utilizados em pesquisas na interação da radiação laser com tecidos biológicos humanos.

Já o laser de neodímio que emite em $1,06\mu\text{m}$, apresenta maior profundidade de penetração nos tecidos devido a baixa absorção da água nesses materiais.

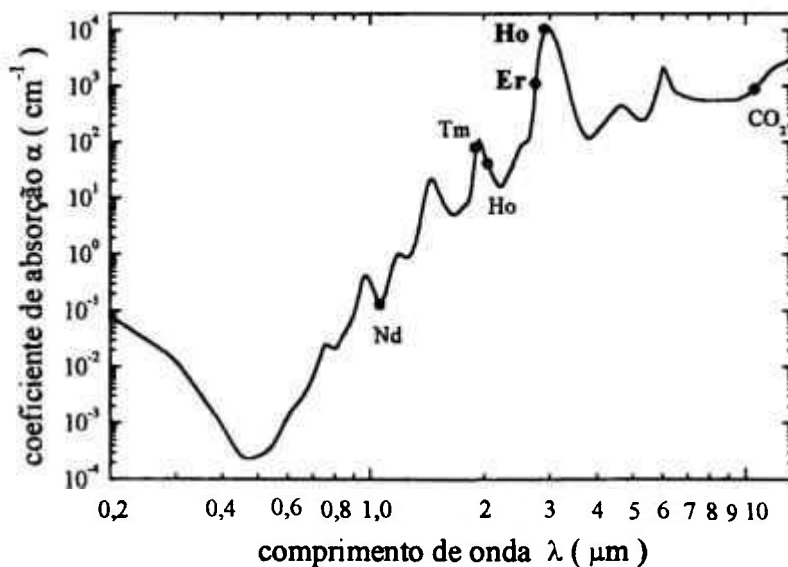


Figura II.6. Espectro de absorção da água.

A partir do início dos anos 90, muitas pesquisas de aplicações médicas^{28,29} e odontológicas³⁰⁻³² se concentraram na utilização de lasers de estado sólido pulsados, operando no infravermelho destacando-se os lasers de hólmio e érbio. Recentemente, pesquisas em cristais laser, tais como $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$, $Lu_3Al_5O_{12}$ e $LiYF_4$ dopados com íon de Er^{3+} e Ho^{3+} , mostraram que a ação laser na região de $3\mu m$ é bastante eficiente.

A radiação emitida pelos íons de érbio e hólmio na região de $3\mu m$ são mais absorvidas pela água do que a radiação emitida em $10,6\mu m$ pelo laser de CO_2 . Além disso, os estudos mostraram que os tecidos tem uma profundidade de absorção ou "absorption depth" (uma grandeza definida como a distância na qual a luz incidente reduz sua intensidade no fator de $1/e$ do valor inicial após entrar no tecido) de $\sim 1\mu m$ para o comprimento de onda de $3\mu m$ e de $\sim 15\mu m$ para a emissão em $10,6\mu m$ ³³. Isso indica que a utilização do laser de $3\mu m$ aumenta a precisão nos cortes do tecido biológico comparada com a radiação laser em $10,6\mu m$ do CO_2 , melhorando a precisão em cirurgias à laser.

Outro fato interessante é que os lasers de $3\mu m$, devido a grande absorção pela água, provocam menor elevação da temperatura na estrutura do dente durante a sua incidência, quando comparado à outros lasers, sendo mais eficiente na remoção de tecidos dentais duros como esmalte e dentina³⁴ e na perfuração de dentes³⁵.

Por outro lado, os laser que emitem na região de $3\mu m$ apresentam uma desvantagem com relação a sua condução por fibras óticas. Como vimos, esses lasers apresentam grande absorção pela água e desta forma não pode ser guiado por fibras óticas de quartzo ou sílica, já que essas possuem alto teor de OH^- . São, então, empregadas fibras óticas especiais, como as cristalinas (safira) de custo muito elevado, ou uma fibra ótica oca espelhada, denominada "hollow fiber", a fim de que não haja perda de energia pela fibra.

II.5. Os íons de terras raras (lantanídeos)

Os elementos da Série dos Lantanídeos também chamados de terras raras correspondem a 15 elementos cujos números atômicos variam de 57 para o lantânio (La) até 71 para o lutécio (Lu). Esses elementos apresentam propriedades muito semelhantes e estão indicados numa linha separada da tabela periódica conforme a figura abaixo ³⁶.

Série dos Lantanídeos

57 La LANTÂNIO 138,9	58 Ce CÉRIO 140,1	59 Pr PRASÉODÍMIO 140,9	60 Nd NÉODÍMIO 144,2	61 Pm PRÔMÉCIO (145)	62 Sm SAMÁRIO 150,4	63 Eu EUROPIO 152,0	64 Gd GÁDOLÍMIO 157,3	65 Tb TERBIO 158,9	66 Dy DÍSPROSIÓ 162,5	67 Ho HÓLMIO 164,9	68 Er ÉRBITO 167,3	69 Tm TULÍO 168,9	70 Yb ITÉRBITO 173,0	71 Lu LUTÉCIO 175,0
-------------------------------	----------------------------	----------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	------------------------------	------------------------------	--------------------------------	-----------------------------	--------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------	-------------------------------	------------------------------

Figura II.7. Elementos da Série dos Lantanídeos.

Os elementos lantanídeos são originalmente conhecidos como terras raras devido à sua ocorrência em misturas oxidas (arcaicamente denominadas terras). Eles não são elementos raros e a sua abundância é relativamente alta, sendo a areia monazítica uma das principais fontes de lantanídeos ³⁷.

Os lantanídeos quando neutros possuem em comum o fato de que 54 de seus elétrons preenchem as camadas completas como em um átomo de Xe, níveis $4f^n$ (n de 1 a 14) incompletos e 2 ou 3 elétrons preenchendo as camadas $6s^2$ ou $5d 6s^2$ mais externas. Quando incorporados substitucionalmente à rede do YLF, estes íons perdem um elétron da camada $4f^n$ e dois elétrons da camada $6s^2$ tornando-se íons $(3+)$. Sob a forma iônica são comumente encontrados com trivalentes, mas também são encontrados como bivalentes e monovalentes ^{38,39}. As várias distribuições eletrônicas são mostradas na tabela II.1.

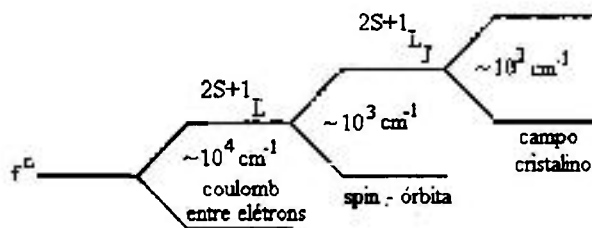
Tabela II.1. Configurações eletrônicas dos elementos terras raras ³⁹

Número Atômico	Símbolo	Configuração normal	Configuração monovalente	Configuração bivalente	Configuração trivalente
57	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 5d ²	[Xe] 5d ¹	[Xe] 4f ⁰
58	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ¹	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ³ 6s ¹	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ⁴	[Xe] 4f ³
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁵ 6s ¹	[Xe] 4f ⁵	[Xe] 4f ⁴
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁶ 6s ¹	[Xe] 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ 6s ¹	[Xe] 4f ⁷	[Xe] 4f ⁶
64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹	[Xe] 4f ⁷
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁹ 6s ¹	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁰	[Xe] 4f ⁹
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹ 6s ¹	[Xe] 4f ¹¹	[Xe] 4f ¹⁰
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹² 6s ¹	[Xe] 4f ¹²	[Xe] 4f ¹¹
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹³ 6s ¹	[Xe] 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³
71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴

Número Atômico	Símbolo	Configuração normal
54	Xe	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ camada fechada

Na tabela acima, verificamos que a partir de $n=1$ (Ce^{3+}) até $n=13$ (Yb^{3+}), os íons de terras raras ($3+$) tem em comum a camada interna $4f^n$ semi-preenchida, sendo que os elétrons das camadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ formam uma verdadeira blindagem de camada fechada. Quando são utilizados como dopantes em matrizes cristalinas, os íons de terras raras experimentam a ação do campo elétrico dos íons hospedeiros vizinhos onde estão localizados. Porém o campo cristalino da vizinhança impõem apenas pequenas perturbações nas transições internas da camada $4f^n$ devido a camada de blindagem ⁴⁰.

Os níveis de energia desses íons são basicamente determinados por três efeitos que desdobram o nível inicial $4f^n$ como mostra a figura II.8.

Figura II.8. Desdobramentos esquematizado do nível f^n .

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

Tabela II.2. Abertura dos níveis dos terras raras em campos cristalinos para uma simetria local ².

J inteiro									
Simetria local	J=0 2J+1=1	1	2	3	4	5	6	7	8
Cúbica O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal $D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal $D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal $D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Ortorrômbica D_{2h}, C_{2v}, D_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclínica C_{2h}, C_3, C_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclínica C_i, C_1	1	3	5	7	9	11	13	15	17

J semi - inteiro									
Simetria local	J=1/2 2J+1=2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
Cúbica O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Outros tipos de simetrias	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Devido à blindagem mencionada, a Hamiltoniana de um sistema composto por um lantanídeo numa matriz cristalina deve ser resolvida levando-se em conta uma aproximação de campo fraco. A Hamiltoniana do sistema pode ser descrita como ⁴¹:

$$H = T + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{s-o} + V_{cr}$$

- T: energia cinética;
- V_{n-e} : energia potencial de interação entre o núcleo e os elétrons;
- V_{e-e} : energia potencial de interação eletrostática, definindo os termos ^{2S+1}L ;
- V_{s-o} : energia potencial de interação spin-órbita, decompondo os termos nos níveis $^{2S+1}L_J$;
- V_{cr} : energia potencial de interação entre campo cristalino e elétrons, que introduz um nível de degenerescência parcial no máximo de $(2J+1)$ em subníveis (níveis Stark).

Utilizando a aproximação de campo fraco pode-se encontrar os auto valores de energia da Hamiltoniana do sistema, acrescentando-se aos auto valores do sistema do íon livre, com as energias de interação spin-órbita e em seguida a perturbação devido ao campo cristalino ⁴².

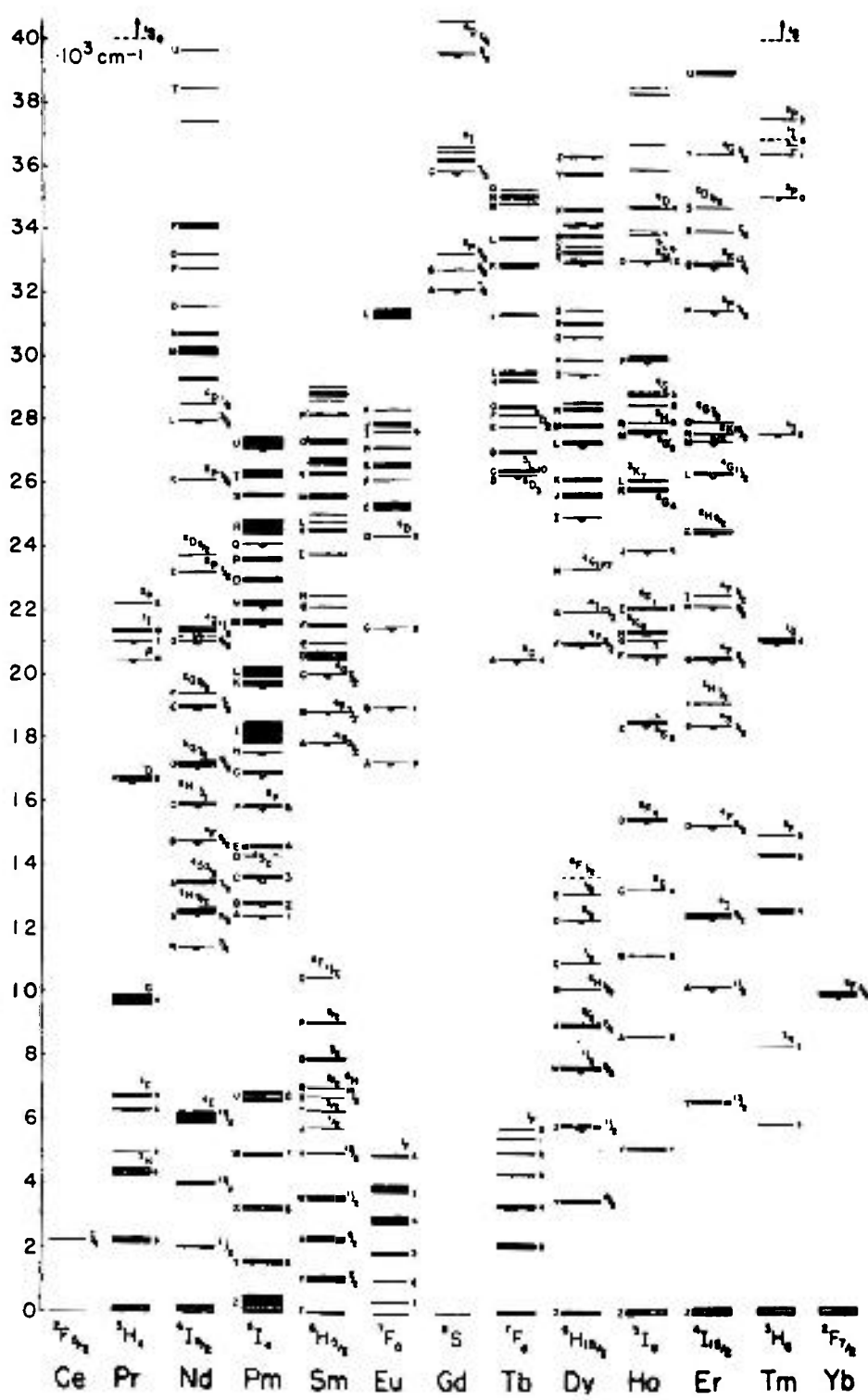
A solução da parte da Hamiltoniana que não sofre a ação do “splitting” do campo cristalino (efeito Stark) é representada em notação espectroscópica, considerando que na aproximação de Russel-Sanders ⁴³, L e S são considerados bons números quânticos.

Devido à blindagem parcial dos níveis $5s^2 5p^6$ sobre os estados $4f^n$, a abertura devido ao efeito Stark nos níveis do íon livre é pequena ($\approx 10^2 \text{cm}^{-1}$). Os potenciais da interação elétron-elétron e spin-órbita são da mesma ordem de grandeza ($V_{s-o} \approx V_{e-e}$), porém muito maiores do que o potencial do campo cristalino ($V_{s-o}, V_{e-e} \gg V_{cr}$). Assim, o potencial do campo cristalino é tratado como uma perturbação dos estados do íon livre e o número quântico J pode ser considerado um bom número quântico ².

É um fato constatado que as transições óticas nos íons de terras raras são predominantemente do tipo dipolo-elétrico. Apesar de que as transições de dipolo-magnético e quadrupolo-elétrico são permitidas pelas regras de seleção, as suas contribuições para o decaimento radiativo são bastante pequenas. As transições $4f-4f$ não envolvem mudança de paridade e por isso são proibidas do ponto de vista de transição de dipolo-elétrico. Porém o campo cristalino pode quebrar a degenerescência dos estados, misturando os estados do nível $4f$ com estados vazios $6s$ e $5d$ ^{44,45}. Tais transições entre os níveis oriundos dessa mistura são permitidas por dipolo-elétrico forçado.

Na figura II.9 podemos observar a abertura dos níveis de energia para as terras raras triplamente ionizadas.

Figura II.9. Níveis de energia para os íons de terras raras trivalentes ⁴⁶.



II.6. Matriz hospedeira

A matriz hospedeira tem uma importância fundamental na obtenção de uma ação laser eficiente, pois é nela que o íon dopante irá se alojar. As matrizes hospedeiras podem ser variadas, de acordo com as suas características, a fim de serem mais adequadas para uma determinada aplicação, podendo ser geralmente agrupadas em cristais e vidros.

O hospedeiro deve possuir propriedades óticas, mecânicas e térmicas capazes de suportar as severas condições de operação laser. Entre as propriedades desejáveis podemos citar a resistência, a ausência de tensões internas, facilidade de fabricação e baixo custo. A matriz deve aceitar o dopante, isto é, no caso de um hospedeiro cristalino, o íon a ser substituído deverá ter a mesma valência e o raio iônico muito próximo do íon que substituirá na rede. A matriz deve ser transparente na região da emissão e absorção de interesse do dopante.

Dentre as matrizes hospedeiras que podem ser dopadas com íons de terras raras, destacam-se o YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), o YLF ($LiYF_4$) e o YVO (YVO_4). Entre os lasers de cristais dopados com terras raras o YAG tem sido um dos meios lasers ativos mais utilizados, embora apresente dificuldades de obtenção devido ao seu alto ponto de fusão e problemas térmicos quando em operação laser contínua.

Por outro lado, o YLF, tem se destacado recentemente como meio laser ativo, por apresentar características térmicas e estruturais que permitem a obtenção de uma qualidade de feixe superior ao YAG. A relativa facilidade com que é crescido e dopado fazem dele um material muito utilizado atualmente. As propriedades físicas do YLF são de estudo recente e pouco conhecidas comparando-se com as do YAG, por exemplo.

O $LiYF_4$ tem uma estrutura do tipo "scheelite" que pertence ao grupo espacial tetragonal C_{4h}^6 com duas moléculas por célula primitiva. Seus parâmetros de rede são dados por $a=b=5,155(5)\text{Å}$ e $c=10,747(7)\text{Å}$, e é portanto um cristal biaxial⁴⁷. Nas figuras II.10 e II.11 são apresentados esquemas da matriz hospedeira de YLF.

O índice de refração do cristal é 1,45 para $3\mu\text{m}$ e sua densidade é $3,99\text{g/cm}^3$ para o cristal puro ⁴⁸. Além disso o cristal é dito alfabético, ou seja, aceita dopagem simultânea de diferentes terras raras.

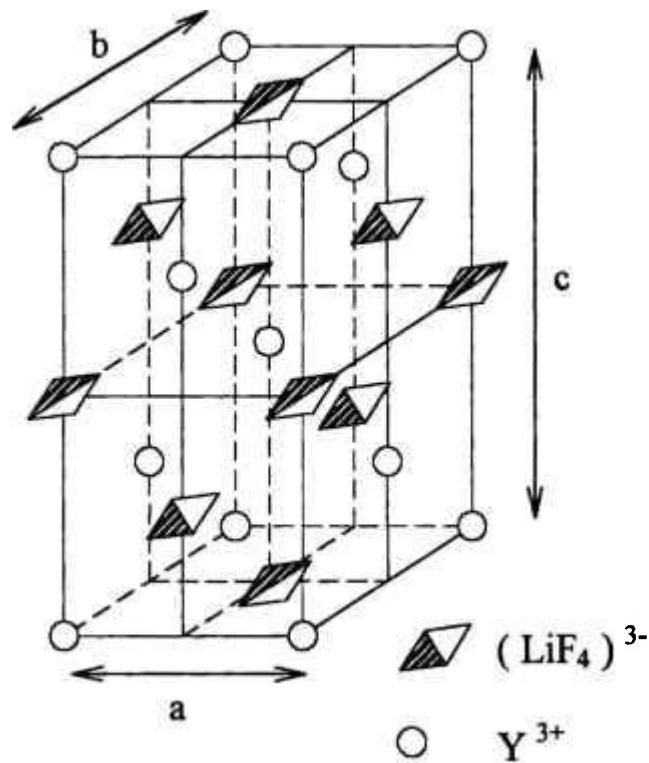


Figura II.10. Estrutura cristalina do YLF ⁴⁹.

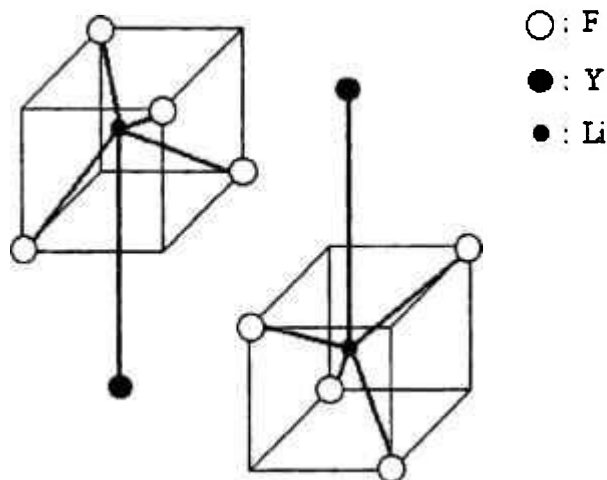


Figura II.11. Célula primitiva do LiYF₄ ⁴⁹.

A síntese do cristal de YLF ocorre a partir da mistura de YF_3 e LiF . No processo de dopagem, os íons de terras raras ocupam a posição do Ítrio (Y^{3+}) que tem simetria S_4 na rede cristalina, sem compensação de carga ². A concentração máxima de íon dopante na rede cristalina do YLF depende do raio iônico ($3+$) com relação ao do ítrio ($3+$) conforme podemos observar na tabela II.3. Os íons de terras raras com raios iônicos ($3+$) próximos ao do ítrio podem ser incorporados em altas dopagens de até aproximadamente 100%.

Uma extensa região de emissão laser e propriedades espectroscópicas tem sido exibida ultimamente pelos cristais de $LiYF_4$ dopados com íons de terras raras ($3+$) ⁵⁰⁻⁵⁴. É importante notar que entre todos os cristais laser conhecidos, o $LiYF_4$ é o que pode ser usado com o maior número de íons de terras raras, tais como: Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} ²⁶. Esse tipo de cristal permite a emissão estimulada em uma extensa região espectral sendo de $0,3255\mu m$ (transição $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ no cristal $Ce^{3+}:LiYF_4$ à $300K$ ⁵⁵) à $3,914\mu m$ (transição ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_6$ no cristal $Ho^{3+}:LiYF_4$ à $300K$ ⁵⁶).

Tabela II.3. Raios atômicos e iônicos para os íons de terras raras e para o ítrio ³⁶.

Número Atômico	Símbolo	Raio Atômico (Å)	Raio Iônico ³⁺ (Å)
39	Y	1.801	0.88
57	La	1.877	1.061
58	Ce	1.824	1.034
59	Pr	1.828	1.013
60	Nd	1.821	0.995
61	Pm	1.810	0.979
62	Sm	1.802	0.964
63	Eu	2.042	0.950
64	Gd	1.802	0.938
65	Tb	1.782	0.923
66	Dy	1.773	0.908
67	Ho	1.766	0.894
68	Er	1.757	0.881
69	Tm	1.746	0.869
70	Yb	1.940	0.858
71	Lu	1.734	0.848

II.7. Meio laser ativo de Er^{3+} emitindo em $2,75\mu\text{m}$

Vários cristais hospedeiros para o íon de Er^{3+} apresentam ação laser nessa região de interesse sob bombeamento tanto por lâmpada “flash”²⁶ como por excitação laser. Esses cristais são $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, LiYF_4 , $\text{Y}_2\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$.

Dentre os cristais laser hospedeiros do érbio, o $\text{Er}:\text{LiYF}_4$ tem sido o mais atrativo para as investigações de ação laser, devido a facilidade de crescimento desse cristal e pelas excelentes propriedades que o YLF apresenta como hospedeiro^{57,58}.

O laser ativado com íons de Er^{3+} que emitem em $2,75\mu\text{m}$ no YLF resulta de uma transição entre os níveis $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$, que correspondem ao primeiro e ao segundo estado excitado, ilustrados na figura II.12.

Para que ocorra uma inversão de população, o nível $^4\text{I}_{11/2}$ deverá ter um tempo de vida razoável para armazenar energia, enquanto que o nível $^4\text{I}_{13/2}$ deverá desativar-se muito rapidamente. No $\text{Er}:\text{YLF}$, contudo, o tempo de vida do nível laser inferior ($\sim 11\text{ms}$) é sempre maior do que o tempo de vida do nível laser superior ($\sim 4\text{ms}$). Isto significa que haverá um acúmulo de população no nível laser inferior e como resultado haverá uma redução na inversão de população ocasionando uma menor emissão laser com o aumento da taxa de bombeamento pulsado.

Uma das técnicas para atacar esse problema está em codopar esses cristais laser com outro íon, cujas estruturas dos níveis de energia ajudam a relaxar mais rapidamente o nível laser inferior por meio de transições não radiativas. Isto geralmente é acompanhado por uma transferência de energia entre dois íons, sendo um o íon doador que se encontra excitado e o outro é o íon aceitador que desativará a energia do íon ativador. Contudo, a presença do íon desativador além de diminuir o tempo de vida do primeiro estado excitado do ativador também pode introduzir a diminuição da população do nível laser superior dificultando desse modo a inversão de população entre os níveis do sistema.

Com o objetivo de aumentar a eficiência do meio laser de Er^{3+} no YLF, no presente trabalho, estudamos as transferências de energia dos níveis laser superior ($^4\text{I}_{11/2}$) e inferior ($^4\text{I}_{13/2}$) em sistemas codopados com os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} , sendo que esses estudos mostraram que o melhor íon desativador capaz de maximizar a operação do laser de Er^{3+} em $2,75\mu\text{m}$ é o íon de Nd^{3+} .

Na figura II.12 é apresentada os possíveis processos de desativação dos níveis ${}^4I_{13/2}$ (transferência de energia direta) e ${}^4I_{11/2}$ (transferência de energia por relaxação cruzada) do íon de Er^{3+} através dos íons desativadores de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Nd^{3+} em uma matriz de YLF, utilizando uma excitação direta no nível em 970nm⁵⁹⁻⁶³.

A eficiência do processo de transferência de energia direta do nível ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} para os níveis dos íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} deve ser maximizado, pois está relacionado com a diminuição do tempo de vida do nível ${}^4I_{13/2}$. Já a eficiência do processo de relaxação cruzada que ocorre entre a transição em 2,75 μ m do Er^{3+} e os primeiros estados excitados dos íons desativadores deve ser minimizado, pois está relacionado com as perdas no sistema.

Como pode ser visto na figura II.12, os processos de transferência de energia direta de desativação do nível laser inferior são indicados por linhas sólidas relacionando o estado do doador com os vários níveis dos aceitadores, sendo verificado que os níveis ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} e ${}^4I_{15/2}$ do Nd^{3+} são ressonantes enquanto que a transferência para os níveis aceitadores dos íon de Tb^{3+} e Eu^{3+} são assistidas por fônons. Já o processo de relaxação cruzada do segundo estado excitado do Er^{3+} com os níveis dos íons desativadores é indicado pelas linhas tracejadas. Observa-se que esse processo de desativação é ressonante para as configurações $Er^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, Eu^{3+} .

Portanto, as investigações dos processos de transferência de energia entre os íons no cristal codopado são cruciais para o entendimento do comportamento do sistema.

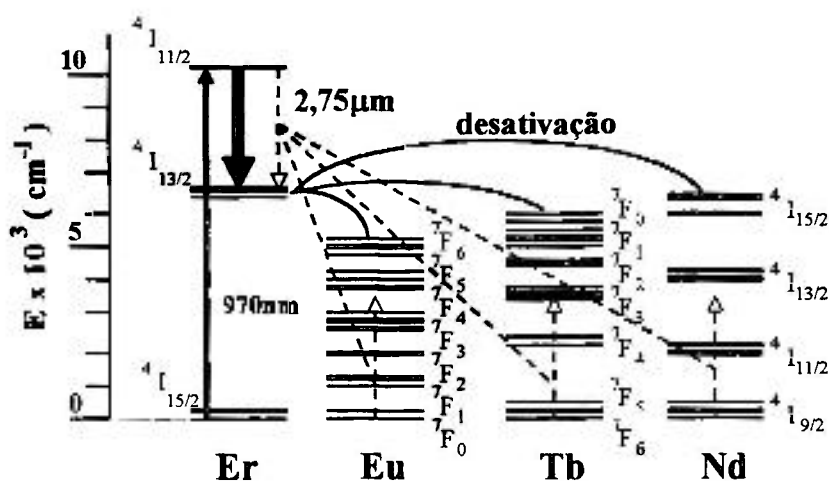


Figura II.12. Diagrama de níveis de energia do íon ativador Er^{3+} com os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no YLF e os processos de transferência de energia para desativação dos níveis laser superior (${}^4I_{11/2}$) e inferior (${}^4I_{13/2}$) do Er^{3+} , para a ação laser em 2,75 μ m.

II.8. Meio laser ativo de Ho^{3+} emitindo em $2,9\mu\text{m}$

O meio laser ativo de Ho^{3+} a ser descrito tem como base o mesmo raciocínio utilizado no sistema para o laser de Er^{3+} , onde foram utilizados os mesmos íons desativadores com o objetivo de diminuir o tempo de vida do nível laser inferior através de um caminho alternativo de desexcitação não radiativo.

Na figura II.13 podemos observar o diagrama de níveis de energia composto pelo íon ativador de Ho^{3+} , apresentando emissão laser em $2,9\mu\text{m}$ no YLF que corresponde a transição $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$, e pelos íons desativadores de Nd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} , utilizando um bombeamento em 1200nm . São apresentadas também os processos de desativação dos níveis $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$ (Ho^{3+}) introduzidos pelos íons desativadores nessa matriz^{2, 61-63}.

Como podemos observar na figura II.13, os níveis $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$ (Ho^{3+}) mostram uma transferência de energia ressonante com o Eu^{3+} e com o Tb^{3+} , enquanto a transferência de energia para o Nd^{3+} envolve um processo de multifônons (transferência não ressonante assistida por fônons).

A ação laser do Ho^{3+} em $2,9\mu\text{m}$ ainda não foi muito explorada pois não se consegue introduzir concentrações de Ho^{3+} desejáveis para que o sistema apresente um ganho razoável. Logo, a introdução de íons desativadores, capazes de diminuir o tempo de vida do nível laser inferior, possibilitarão uma acentuada melhora no desempenho do laser em operação pulsada.

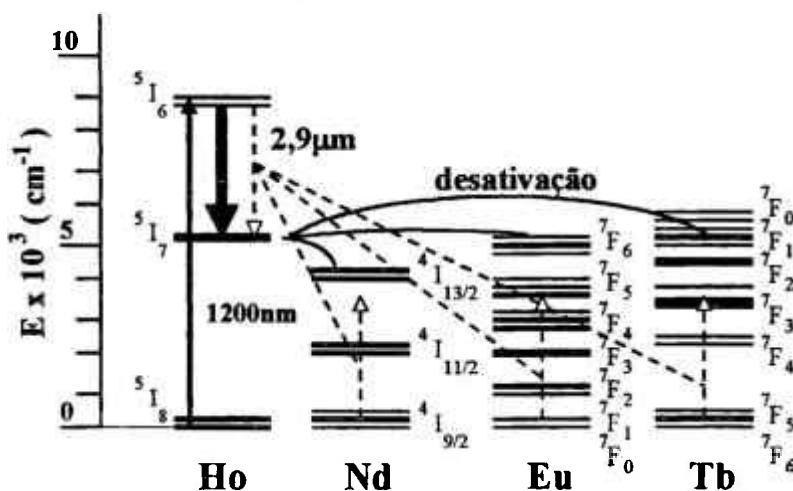


Figura II.13. Diagrama de níveis de energia do meio laser ativo Ho^{3+} em $2,9\mu\text{m}$ no YLF, sensibilizado pelos íons de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} e os processos de transferência de energia para desativação dos níveis $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$ do Ho^{3+} .

Capítulo

III

Considerações teóricas

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

Considerando inicialmente um único íon em seu estado excitado, ele pode perder a sua energia de excitação eletrônica através de dois processos. O primeiro corresponde a um decaimento radiativo, cuja probabilidade é dada por W_r e o segundo trata de um processo não radiativo de multifônons designado por W_{nr} , conforme é apresentado na figura III.1^{64,65}.

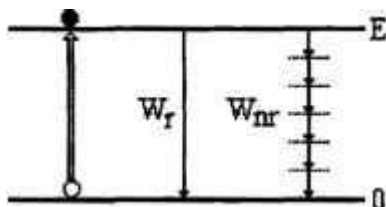


Figura III.1. Representação esquemática dos processos radiativo e não radiativo (multifônons).

O processo radiativo ocorre pela emissão de um único fóton com energia $h\nu = \Delta E$. No processo não radiativo envolve a emissão de um número de fônons da rede que dissipam a energia ΔE da transição.

Considerando a competição entre as probabilidades radiativa (W_r) e não radiativa (W_{nr}), observa-se que quanto maior a diferença de energia ΔE maior será o número de fônons no processo e mais fraca será a taxa de decaimento por multifônons (W_{nr}), aumentando assim a probabilidade de emissão radiativa. Em outras palavras, a probabilidade do processo não radiativo diminui com o aumento da diferença de energia entre os estados eletrônicos envolvidos.

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

III.1.1. Processo radiativo

Uma radiação eletromagnética externa pode interagir com os elétrons dos íons presentes na rede cristalina, e essa interação pode ser descrita utilizando-se operadores de multipolo elétrico ou magnético ⁶⁴.

Para a comparação entre os diferentes tipos de interação, utiliza-se uma quantidade adimensional chamada intensidade de oscilador, f , que para uma interação de dipolo elétrico é dada pela equação abaixo:

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

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

Para uma transição de dipolo elétrico temos $f \approx 1$ enquanto que uma transição de dipolo magnético apresenta $f \approx 10^{-6}$. As transições permitidas por dipolo elétrico forçado ocorrem para os íons de terras raras em cristais com $f \approx 10^{-6}$.

A probabilidade (s^{-1}) de emissão espontânea obtida por Einstein (A_r) para uma transição radiativa entre os níveis a e b , devido a uma interação de dipolo elétrico, é descrita pela equação III.2.

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

onde n é o índice de refração. Nessa expressão foi empregada as unidades em SI , sendo idênticas para o sistema cgs se for omitido o termo $1/4\pi\epsilon_0$.

Se A_r corresponder somente a um único processo de emissão radiativa do nível b para o nível a , então teremos:

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

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

Para uma transição de dipolo elétrico permitida, o tempo de decaimento é da ordem de 10ns enquanto que para os íons de terras raras este tempo varia entre μs a ms .

III.1.2. Processo não radiativo

O processo não radiativo é aquele cuja transição eletrônica envolve a assistência de fônons da rede, sendo que o sistema cria fônons quando uma determinada transição necessita dissipar uma quantidade de energia que está em excesso ou absorve fônons quando a rede fornece uma quantidade de energia necessária para que ocorra uma transição ^{63,66}.

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

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

onde α e $W_{nr}(0)$ são parâmetros dependentes somente da natureza da matriz hospedeira e ΔE é maior do que a energia de um único fônon para qualquer matriz hospedeira.

Geralmente W_{nr} é obtido através da medida do tempo de vida para o nível excitado considerado, ou seja:

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

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

Investigando, agora, os aspectos teóricos do processo não radiativo, temos que a probabilidade (W_{nr}) para a criação de N fônons, cuja energia média é $\hbar\omega_0$, pode ser descrita por um processo onde o deslocamento Stokes (ou fator de Huang-Rhys S_0) seja diferente de zero ^{60,66}. Logo, a taxa de desexcitação não radiativa por multifônons é dada por:

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

onde W_0 é a frequência de emissão de fônons estimulada no qual é da ordem de 10^{13} s^{-1} , $r = \exp(-\hbar\omega_0 / kT)$ e ω_0 é a frequência dos fônons (modo local). É interessante notar que a somatória na equação III.6 representa todas as possibilidades de criação de $(N+j)$ fônons seguida pela absorção de j fônons.

Definindo a população média de fônons na temperatura T como sendo $\bar{n} = 1 / (e^{(h\nu_0/kT)} - 1)$, verifica-se que as probabilidades de criação e de absorção de fônons diferem. A criação de fônons é um processo cuja probabilidade é descrita com $(\bar{n} + 1)$ enquanto a absorção de um fônon é um processo que varia apenas com \bar{n} .

Logo, as taxas de desexcitação não radiativa por multifônons para a criação e absorção de N fônons, são dadas pelas equações abaixo, onde é feita uma aproximação para o caso $S_0 < 1$, que é válida para as transições em íons de terras raras ⁶⁷:

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

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

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

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

III.2. Processos de transferência de energia ou processos dependentes da concentração

Tendo discutido os processos envolvidos em um único íon, tais como as transições radiativa e não radiativa por multifônons, iremos agora discutir os processos envolvidos em sistemas com mais de um íon correspondendo aos processos de transferência de energia, incluindo a transferência de energia direta, a relaxação cruzada e a conversão ascendente. Esses processos serão analisados primeiramente através de um tratamento microscópico onde apenas dois íons interagem entre si, e posteriormente serão apresentados de forma macroscópica, correspondendo as medidas experimentais em amostras reais.

As teorias sobre as transferências de energia não são novas na física. As pesquisas sobre este assunto iniciaram por volta de 1920, quando foram estudados os processos de transferências de energia entre moléculas em soluções orgânicas e em gases. Nos lasers de estado sólido é comum incluir além dos íons ativadores outros íons codopantes com a função de sensitizar ou desativar os íons ativadores. Logo o entendimento dos princípios que governam as operações laser dos cristais dopados com vários íons dependem do conhecimento dos processos complexos das interações entre eles, portanto um estudo dos processos de transferência de energia é de fundamental importância.

III.2.1. Tratamento microscópico

Os modelos teóricos começam com um tratamento microscópico, correspondendo a uma interação entre dois íons, e cuja finalidade é determinar os parâmetros microscópicos de interação que serão parte importante na caracterização das propriedades de luminescência dos meios laser ativos que sofrem influências pelos processos de transferência de energia de excitação para níveis aceitadores localizados em diferentes sítios da rede.

III.2.1.1. Transferência direta (doador-aceitador)

O termo transferência direta se refere a uma transferência de energia do íon doador (D) para o íon aceitador (A). Esse tipo de transferência pode ocorrer de quatro formas diferentes, conforme esquematizado na figura III.2 ⁶⁵. Além da transferência direta, pode ocorrer também a transferência de volta do aceitador para o doador, tal processo é denominado retro-transferência ou “back-transfer” e não está ilustrado na figura abaixo.

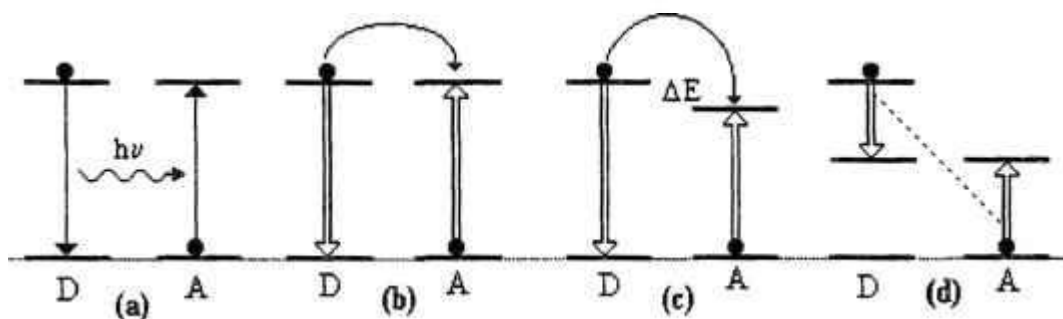


Figura III.2. Representação esquemática dos processos de transferência de energia para um aceitador no estado fundamental: (a) radiativa ressonante, (b) não radiativa ressonante, (c) não radiativa assistida por fônons e (d) “quenching” entre o doador e o aceitador.

(a) *radiativa ressonante*: ocorre quando a transferência se dá através da emissão de radiação pelo doador (D) e reabsorção dessa radiação pelo aceitador (A).

(b) *não radiativa ressonante*: quando a transferência ocorre através da interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e aceitador, sem envolver a emissão de fótons.

(c) *não radiativa assistida por fônons*: também trata-se de uma transferência envolvendo interação eletromagnética, no entanto, é necessário a assistência de fônons locais para absorver (ou fornecer) o excesso (ou falta) de energia no balanço entre a energia emitida pelo doador e absorvida pelo aceitador.

(d) *“quenching” ou relaxação cruzada entre os íons D e A*: ocorre quando a energia de excitação do doador é parcialmente transferida para um íon aceitador deixando ambos os íons em níveis excitados intermediários. Esse tipo de desexcitação não se dá radiativamente sendo decorrente da interação multipolar entre os estados eletrônicos dos dois íons vizinhos (D e A).

III.2.1.1.1. Transferência radiativa ressonante

Quando a transferência é radiativa, fótons reais são emitidos pelo íon doador e absorvidos pelo íon aceitador^{64,65}. Como os fótons são emitidos de forma aleatória, o tempo de vida do doador é independente do aceitador. A probabilidade para uma dada transferência é dada pelo produto da probabilidade de emissão do doador e a probabilidade de absorção do aceitador, sendo que para uma dada frequência ν teremos:

$$W_{i(rad.)} = A_{21}^D g_D(\nu) \cdot B_{12}^A g_A(\nu) \rho_D(\nu) \quad \text{III.9}$$

onde $g_D(\nu)$ e $g_A(\nu)$ correspondem aos perfis de linha da emissão do D e absorção do A, A_{21}^D e B_{12}^A são os coeficientes de Einstein para D e A.

Utilizando a expressão para a densidade de fótons do doador (equação III.10) e a relação para a secção de choque de absorção com os coeficientes de Einstein (equação III.11) é possível obter a probabilidade de transferência dada pela equação III.12.

$$\rho_D(\nu) = \frac{h\nu}{c4\pi R^2} \quad \text{III.10} \quad \sigma(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{12}^A g_A(\nu) \quad \text{III.11}$$

$$W_{i(rad.)}(\nu) = A_{21}^D g_D(\nu) \frac{\sigma(\nu)}{4\pi R^2} \quad \text{III.12}$$

Considerando a integração da secção de choque como σ_A , então podemos escrever:

$$\sigma(\nu) = \sigma_A g_A(\nu) \quad \text{III.13}$$

Logo,

$$W_{i(rad.)}(\nu) = A_{21}^D \sigma_A g_D(\nu) \frac{g_A(\nu)}{4\pi R^2} \quad \text{III.14}$$

se for integrada a expressão acima, será determinada a probabilidade para a transferência radiativa entre os íons D e A⁶⁸:

$$W_{i(rad.)}(\nu) = \frac{\sigma_A}{4\pi R^2} \frac{1}{\tau_D} \int g_D(\nu) g_A(\nu) d\nu \quad \text{III.15}$$

onde τ_D é o tempo de vida do doador e a integral representa a sobreposição dos espectros de emissão do D e absorção do A.

III.2.1.1.2. Transferência não radiativa ressonante

Considerando o caso de dois íons onde ambos apresentam energia de excitação praticamente idênticas, sendo considerados níveis ressonantes, é possível que a excitação seja transferida de um íon para outro. Förster⁶⁹ foi quem primeiro tratou o caso teoricamente considerando a interação do tipo dipolo-dipolo, obtendo uma probabilidade de transferência de energia entre um doador e um aceitador dada por:

$$W_{D-A} = \frac{C_{D-A}}{R^6} \quad \text{III.16}$$

onde C_{D-A} é a constante de transferência 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 cm^6/s , pode ser obtido pela expressão III.17, onde R_C é o raio crítico de interação, dado pela expressão III.18. O R_C está relacionado com uma distância crítica onde ocorre uma transferência de energia de 50% do íon doador para o íon aceitador e 50% na forma de decaimento luminescente, ou seja, a transferência de energia de excitação do doador para o aceitador e a desativação espontânea do doador tem iguais probabilidades, logo:

$$C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau_D} \quad \text{III.17}$$

$$R_C^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaixo}^D}{g_{acima}^D} \int \sigma_{emis}^D(\lambda) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda \quad \text{III.18}$$

τ_D é o tempo de vida do nível doador sem a presença do íon aceitador incluindo o decaimento não radiativo por multifônons, c é a velocidade da luz, n é o índice de refração do cristal, g_{abaixo} e g_{acima} são as degenerescências dos níveis inferior e superior. $\sigma_{abs}(\lambda)$ e $\sigma_{emis}(\lambda)$ são as secções de choque de absorção do aceitador e de emissão do doador sendo que a integral representa a sobreposição desses espectros.

A avaliação da probabilidade de transferência de energia, como vimos, está relacionada com a integral de sobreposição entre os espectros de secção de choque de emissão do doador e de absorção do aceitador. Essa integral de sobreposição sendo não nula, caracteriza um processo de transferência de energia não radiativa ressonante ou um processo de transferência de energia não radiativa e quase ressonante, sem a participação dos fônons da rede.

Contudo, Dexter ⁶⁹⁻⁷³ mostrou que esta teoria deveria ser estendida a fim de incluir as outras ordens de grandeza da interação multipolar.

A probabilidade de transferência de energia para uma interação multipolar elétrica pode ser escrita por:

$$W_{D-A} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_c}{R} \right)^s \quad \text{III.19}$$

onde s é um número inteiro positivo descrito a seguir:

- $s = 6$ para interações de dipolo-dipolo.
- $s = 8$ para interações de dipolo-quadrupolo.
- $s = 10$ para interações de quadrupolo-quadrupolo.

Essa teoria de transferência de energia não radiativa ressonante introduzida por Förster e Dexter foi aplicada aos íons de terras raras (3+) em cristais por Kushida em 1973 ⁷⁴. Em 1992, Payne e outros autores, avaliaram o raio crítico de interação dos processos de transferência de energia ressonante entre vários íons de terras raras (3+) em cristais de LiYF_4 ⁷⁵, confirmando a vantagem deste método.

III.2.1.1.3. Transferência de energia não radiativa assistida por fônons

A transferência de energia entre íons de terras raras (3+) também pode ocorrer mesmo no caso de não haver ressonância dos espectros envolvidos. A diferença de energia entre os níveis excitados do doador e do aceitador é geralmente muito maior do que a energia dos fônons da rede. Neste caso a transferência é não ressonante podendo ser assistida pela criação ou absorção dos fônons locais, de tal forma que a diferença de energia ΔE deve ser transferida ou absorvida pelas vibrações na rede.

Se ΔE for maior do que a energia do fônon local $\hbar\omega_0$, mais de um fônon será criado pelo processo de transferência $D \rightarrow A$ ou absorvido no processo reverso $A \rightarrow D$. Esses processos são chamados criação ou absorção de multifônons ^{76,77}.

Miyakawa e Dexter ⁷⁸ trataram deste tipo de problema e verificaram que é possível escrever a expressão para a taxa de probabilidade de transferência de energia na seguinte forma:

$$W_{D \rightarrow A} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |H_{DA}|^2 S_{DA}^N \quad \text{III.20}$$

onde S_{DA}^N é a integral de sobreposição entre os espectros de emissão de m -fônons do íon D e absorção de k -fônons do íon A. Para o caso de pequeno acoplamento elétron-fônon (isto é, S_0^D e $S_0^A < 1$), S_{DA}^N pode ser aproximado por:

$$S_{DA}^N \approx \sum_N e^{(S_0^D + S_0^A)} \left[\frac{(S_0^D S_0^A)^N}{N!} \right] S_{DA}(0,0,E) \mathcal{A}(N, \Delta E / \hbar\omega_0) \quad \text{III.21}$$

onde S_0^D e S_0^A são as respectivas constantes de acoplamento da rede para os íons D e A. N é a ordem do processo de multifônons tal que $N = \Delta E / \hbar\omega_0$. $S_{DA}(0,0,E)$ representa a integral de sobreposição da emissão do doador e absorção do aceitador sem a participação de fônons, correspondendo ao caso ressonante.

A expressão para S_{DA} , no caso de uma diferença de energia ΔE pequena, pode ser aproximada pela Lei do Gap, conforme descrito abaixo ⁷⁹:

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

onde β é o parâmetro dependente da temperatura e $W_{D \rightarrow A}(0)$ é a probabilidade de transferência de energia entre D e A no caso onde os níveis de energia são ressonantes.

A equação III.22 depende exponencialmente da energia do gap do mesmo modo como a probabilidade de relaxação por multifônons, conforme vimos na equação III.4. Esta dependência é confirmada experimentalmente para os processos de relaxação por multifônons e pode ser usado para estimar a probabilidade de transferência de energia entre íons com diferentes energias de excitação.

Contudo as expressões de Dexter apresentam deficiências na determinação dos parâmetros microscópicos de interação pelos espectros obtidos experimentalmente. Por exemplo, o resultado expresso na equação III.20 implica o uso das bandas de emissão de m -fônons do doador e de absorção de k -fônons pelo aceitador. Geralmente essas bandas são muito fracas, aproximadamente $10^{-2} - 10^{-3}$ vezes menor do que a linha de absorção de fônons zero, quando dois ou mais fônons são envolvidos no processo. Contudo, os microparâmetros de interação poderiam ser obtidos do valor de $W_{D-A}(0)$ estimado pela lei da energia do gap (equação III.22), porém, esse método corresponde a uma descrição média do sistema pois utiliza uma correlação da taxa de probabilidade microscópica (W_{D-A}) com a taxa macroscópica ($1/\tau$).

Devido a esses fatores, outro método mais recente permite calcular os parâmetros microscópicos de interação, ou seja, o raio crítico (R_C) e a constante de transferência (C_{D-A} ou C_{A-D} para a retrotransferência) baseado nos trabalhos dos autores Tkachuk ⁷⁹, Di Bartolo ^{80,81} e Auzel ⁶⁵ para o caso de uma transferência envolvendo assistência de N fônons.

Esse método consiste em determinar os parâmetros microscópicos (C_{D-A} e R_C) descritos na transferência de energia ressonante, através das probabilidades adimensionais para a criação e absorção dos fônons e do cálculo da integral de sobreposição modificada, que inclui uma translação do espectro da secção de choque de emissão do doador na direção do espectro de secção de choque de absorção do aceitador produzindo uma integral de sobreposição não nula ⁸².

Verificou-se que para descrever completamente a transferência de energia, em um sistema na temperatura de equilíbrio T , são necessários três processos de multifônons, conforme é apresentada na figura III.3, onde um processo de multifônons envolve a emissão de m -fônons no doador ($m=N-k$) e dois outros processos de multifônons, isto é, uma absorção e uma emissão de k -fônons pelo aceitador.

A figura III.3 mostra um diagrama esquemático dos níveis de energia exibindo os três processos de multifônons necessários para a transferência de energia não ressonante entre íons doadores e aceptadores. No item (a) são apresentados os processos envolvidos na transferência direta D→A onde $(N-k)$ fônons são criados pelo doador enquanto k fônons são absorvidos pelo aceptador. Este mecanismo proporciona, aos níveis de energia do doador e aceptador, condições de uma transferência de energia do “tipo ressonante”. A linha tracejada representa um estado intermediário virtual para onde a energia de excitação é transferida ressonantemente para o aceptador. No item (b) são apresentados os três processos de multifônons necessários para a retro-transferência ou “back-transfer” (A→D).

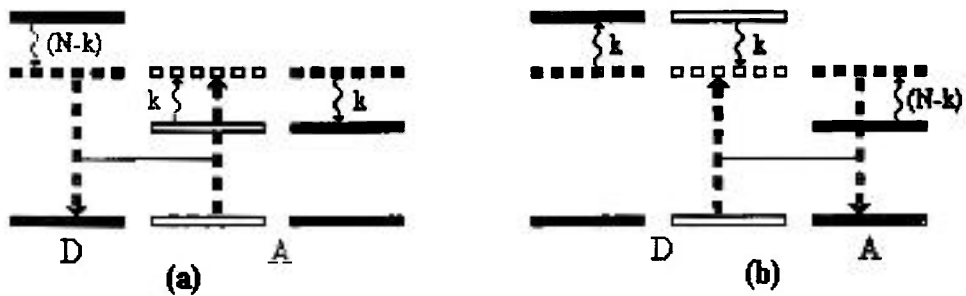


Figura III.3. Diagrama esquemático dos três processos de multifônons necessários para a transferência de energia não ressonante entre íons doadores e aceptadores. (a) mostra a transferência direta D→A. (b) mostra os três processos de multifônons necessários para a retro-transferência ou “back transfer” (A→D).

A probabilidade dos três processos de multifônons (ou geração de N fônons) para cada caso, é dada por:

(a) para a transferência direta (D→A):

$$\left[P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+ \right]$$

(b) para a retro-transferência (A→D):

$$\left[P_{(N-k)}^- P_k^+ P_k^- \right]$$

o sinal (+) foi utilizado para especificar a probabilidade de criação de fônons e (-) para a absorção de fônons.

Como foi visto na transferência de energia ressonante, equação III.7, a probabilidade de transferência de energia microscópica entre íons doador e aceitador é dada por:

$$W_{D-A} = \frac{C_{D-A}}{R^6} \quad \text{III.7} \quad \text{onde} \quad C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau_D} \quad \text{III.8}$$

R é a distância de separação entre D e A, C_{D-A} é a constante de transferência, R_C é o raio crítico de interação e τ_D é o tempo de vida do nível excitado do D.

Para o caso da transferência de energia assistida por fônons, a taxa de probabilidade microscópica baseada na integral de sobreposição entre as secções de choque de absorção e emissão pode ser obtida utilizando a equação abaixo válida para a transferência direta:

$$W_{D-A}(R) = \frac{6cg_{\text{abaixo}}^D}{(2\pi)^4 n^2 R^6 g_{\text{acima}}^D} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+ \times \int \sigma_{\text{emis}}^D(\lambda_{(N-k)}^+) \sigma_{\text{abs}}^A(\lambda_k^-) d\lambda \quad \text{III.23}$$

sendo que:

$$\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+ \int \sigma_{\text{emis}}^D(\lambda_{(N-k)}^+) \sigma_{\text{abs}}^A(\lambda_k^-) d\lambda \cong \left(\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+ \right) \int \sigma_{\text{emis}}^D(\lambda_N^+) \sigma_{\text{abs}}^A(\lambda) d\lambda \quad \text{III.24}$$

onde σ_{emis}^D e σ_{abs}^A representam os espectros de secção de choque medidos experimentalmente, n é o índice de refração, $\lambda_{(N-k)}^+$ representa a translação do comprimento de onda de emissão devido a criação de $(N-k)$ fônons pelo doador (equação III.25). λ_k^- representa a translação do comprimento de onda de absorção devido a absorção de k fônons pelo aceitador (equação III.26).

$$\lambda_{(N-k)}^+ = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} - (N-k)\hbar\omega_0} \quad \text{III.25}$$

$$\lambda_k^- = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} + k\hbar\omega_0} \quad \text{III.26}$$

onde $P_{(N-k)}^+$ é a probabilidade de criação de $(N-k)$ fônons pelo doador e P_k^- representa a probabilidade de absorção de k fônons pelo aceitador, necessários para a transferência de energia. Essas probabilidades podem ser obtidas utilizando-se a taxa de decaimento de multifônons descritas pelas equações III.7 e III.8. Tendo como base essas expressões podemos obter as probabilidades de criação de $(N-k)$ fônons e de absorção de k fônons através da razão (W_{nr}/W_0) . Essas probabilidades são dadas por:

$$P_{(N-k)}^+ \cong \exp \left[- \left(2\bar{n} + 1 \right) S_0 \right] \frac{S_0^{(N-k)}}{(N-k)!} (n+1)^{(N-k)} \quad \text{III.27}$$

$$P_k^- \cong \exp \left[- 2\bar{n} S_0 \right] \frac{S_0^k}{k!} (n)^k \quad \text{III.28}$$

onde $\bar{n} = 1 / (e^{(\hbar\omega_0/k_B T)} - 1)$ é a população média de fônons na temperatura T e S_0 é o fator de acoplamento elétron-fônon ou fator de Huang-Rhys.

O raio crítico de interação pode ser obtido pelas equações III.7 e III.23 sendo:

- para uma transferência direta (D→A):

$$R_C^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaixo}^D}{g_{acima}^D} \sum_{N=0}^{\infty} \int \sigma_{emis}^D(\lambda_N^+) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda \left(\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+ \right) \quad \text{III.29}$$

- para uma retro-transferência (A→D):

$$R_C^6 = \frac{6c\tau_A}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaixo}^A}{g_{acima}^A} \sum_{N=0}^{\infty} \int \sigma_{emis}^A(\lambda_N^-) \sigma_{abs}^D(\lambda) d\lambda \left(\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^- P_k^+ P_k^- \right) \quad \text{III.30}$$

Portanto essas equações permitem calcular os parâmetros microscópicos (R_C e C_{D-A}) para uma transferência de energia não ressonante assistida por fônons, a partir dos espectros de absorção e de emissão medidos. Este resultado constitui uma extensão do método da integral de sobreposição no qual tem sido amplamente utilizado no cálculo dos parâmetros microscópicos para transferência de energia ressonante e quase ressonante.

III.2.1.2. Relaxação cruzada ou transferência entre íons idênticos (doador-doador ou aceitador-aceitador)

O termo relaxação cruzada refere-se usualmente a todos os tipos de transferência de energia que ocorrem entre íons idênticos. Como mostra a figura III.4, a relaxação cruzada pode ocorrer através dos processos de migração da excitação entre os íons doadores quando o nível envolvido é idêntico ou através do “quenching” quando os níveis são diferentes ^{65,66}.

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

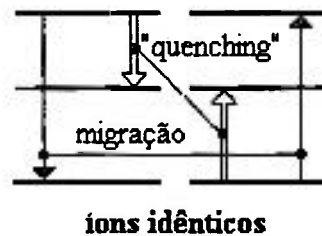


Figura III.4. Processos de relaxação cruzada: (a) migração e (b) “quenching”.

(a) *transferência por migração de excitação*: é um processo de relaxação cruzada entre dois íons idênticos. A energia de excitação de um íon doador é transferida totalmente para um íon vizinho de mesma espécie, não radiativamente, sendo que esse processo dá origem a migração de energia por difusão ou por saltos (“hopping model”).

(b) *“quenching” ou relaxação cruzada entre íons idênticos*: é um processo de transferência de energia que ocorre entre os íons doadores do mesmo modo que ocorre entre os íons D-A, conforme vimos na seção III.2.1.1. A energia de excitação do doador é parcialmente transferida para um íon vizinho deixando ambos os íons em níveis excitados intermediários, sem a emissão de fótons.

III.2.1.3. Conversão ascendente

A conversão ascendente geralmente refere-se aos processos de transferência de energia que produzem população em um estado excitado maior do que a energia do fóton de bombeamento do meio. A emissão do estado excitado ocorre em um comprimento de onda menor do que ao do fóton de bombeamento (“emissão anti-Stokes”).

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

Até metade da década de 60, todas as transferências de energia consideradas entre os íons de terras raras eram do tipo mostrados na figura III.2, onde o íon doador está em um estado excitado enquanto o íon aceitador está em seu estado fundamental. Contudo, a partir de 1966 Auzel relatou a existência de outros processos de transferência de energia mostrados na figura III.5. Nesses casos, ambos os íons aceitador e doador estão em seus estados excitados antes da transferência de energia. Logo, as transferências de energia por conversão ascendente são generalizações da transferência de energia de Dexter ⁷⁰ no caso do doador estando em um estado metaestável em vez de estar no estado fundamental.

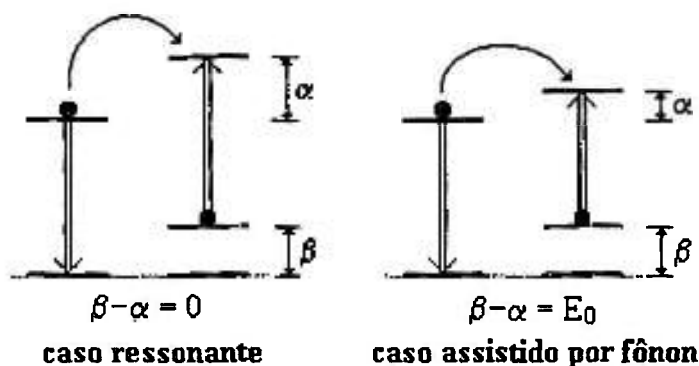


Figura III.5. Transferência de energia para um aceitador em seu estado excitado metaestável em um caso ressonante ou não ressonante.

Após Auzel apresentar essas possibilidades, outros processos foram envolvidos na transferência de energia por conversão ascendente, podendo ser classificados em: absorção de estado excitado ou ESAPR (*“excited-state absorption of pumping radiation”*), conversão ascendente por transferência de energia cooperativa ou ETU (*“energy-transfer up-conversion”*) também chamado de APTE (*“Addition de Photons par Transferts d’Energie”*), sensitização cooperativa, luminescência cooperativa, geração de segundo harmônico ou G.S.H., e excitação por absorção de dois fótons. Esses processos são freqüentemente confundidos pois apresentam várias semelhanças e podem aparecer simultaneamente em um sistema para uma dada excitação ⁸³. Para tornar mais clara a terminologia, apresentamos, na figura III.6, um diagrama esquemático comparativo entre os processos de conversão ascendente por dois fótons e as eficiências típicas de cada processo, onde os valores das eficiências são normalizados pelo fluxo de incidência dada por (cm^2/W). Como estamos tratando de processos não lineares, a eficiência usualmente definida em porcentagem não tem significado já que depende linearmente com a intensidade de excitação.

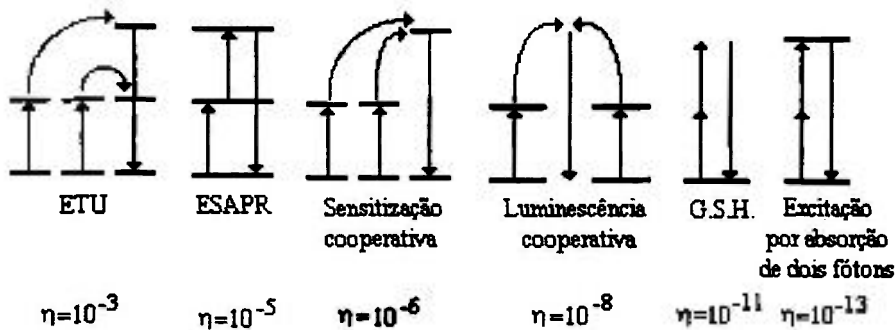


Figura III.6. Diferentes processos de conversão ascendente com a participação de dois fótons e suas respectivas eficiências em cm^2/W .

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

III.2.1.3.1. ESAPR e ESA (absorção de estado excitado)

A absorção de estado excitado (ESAPR) ou também chamado de absorção sequencial ressonante de dois fótons, é o processo de conversão ascendente mais intuitivo e é também o tipo de conversão ascendente mais conhecido ⁸⁴. O estado excitado é populado pela absorção sequencial de dois fótons, sendo que o primeiro fóton popula um estado intermediário que tem um tempo de vida relativamente longo e encontra-se situado exatamente em energia entre o estado fundamental e o estado fluorescente mais alto. Um segundo fóton promove uma transferência do sistema do estado intermediário para o nível emissor mais alto.

A absorção de estado excitado é ilustrado na figura III.7. Um fóton a ressonante com o comprimento da transição $1 \rightarrow 2'$ é absorvido pelo sistema após o bombeamento. A relaxação para o nível 2 é rápida e geralmente ocorre através de um decaimento não radiativo por multifônons. O nível 2 é metaestável e pode decair radiativamente para o estado fundamental. O decaimento não radiativo por multifônons do estado metaestável é também possível porém sua probabilidade é pequena desde que a diferença de energia entre o estado metaestável e o próximo nível inferior (o estado fundamental no exemplo) seja grande comparada com a energia do fônnon local. Na figura III.7 o decaimento do nível metaestável 2 é considerado inteiramente radiativo e os tempos de vida desses estados estão na faixa de 0,5 a 10ms.

Um segundo fóton b pode promover a excitação do estado metaestável antes deste decair para o estado fundamental, conduzindo o íon para o nível 3'. Uma relaxação subsequente ocorre do nível 3' populando o nível 3. Tipicamente, o nível 3 tem um tempo de vida de 100 a 400 μ s, podendo armazenar população e produzir uma fluorescência intensa na região do visível.

Em alguns casos, o comprimento de onda do fóton a é diferente do fóton b , sendo necessário um bombeamento com dois tipos de lasers. Neste caso, o processo é conhecido por ESA, contudo, quando $a = b$ o processo é chamado de ESAPR.

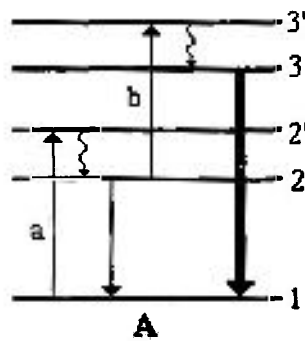


Figura III.7. Esquema do processo de conversão ascendente por absorção de estado excitado. As letras *a* e *b* referem-se ao comprimento de onda dos fótons correspondentes as transições $1 \rightarrow 2'$ e $2 \rightarrow 3'$ podendo ser iguais em alguns casos. As populações nos níveis $2'$ e $3'$ decaem rapidamente para os níveis 2 e 3 , respectivamente, através de decaimentos não radiativos.

III.2.1.3.2. ETU (conversão ascendente por transferência de energia)

No processo de absorção de estado excitado (ESAPR), a conversão ascendente ocorre em um único íon, como foi mostrado na figura III.7. Porém, no processo de conversão ascendente por transferência de energia cooperativa (ETU) há o envolvimento de dois íons distintos, sendo que cada íon separadamente poderá absorver um fóton de bombeamento populando o nível metaestável⁸⁴.

A presença de um estado metaestável intermediário do sistema é necessário para que ocorra o processo de ETU. Como consequência desse fato, muitos íons que demonstram eficiência no processo de ESAPR, também exibiram o processo de ETU, sendo esse processo mais eficiente em sistemas com concentrações altas.

O processo de ETU requer apenas um único comprimento de onda de bombeamento, sendo menos problemático de se observar do que o ESAPR que em muitos casos necessita de dois lasers diferentes. Neste caso cada íon D e A absorve um fóton *a* promovendo ambos a transição para o estado metaestável 2.

A figura III.8 ilustra o processo de ETU em um diagrama esquemático para um par de íon. Após o bombeamento, cada fóton é absorvido por um dos íons D ou A. O comprimento de onda do fóton corresponde a transição $1 \rightarrow 2'$ e a rápida relaxação do nível $2'$ popula o nível 2. A população do nível 2 pode decair por radiação para o estado fundamental como indicado na figura III.8, ou pode ser transferida ao íon vizinho por relaxação cruzada. Este processo é indicado na figura pelas linhas tracejadas e resulta na promoção do íon A para o nível $3'$ de forma não radiativa. Uma rápida relaxação do nível $3'$ popula o nível 3, na qual pode subsequente emitir uma radiação na transição $3 \rightarrow 1$.

Não é necessário que a energia da transição $2 \rightarrow 1$ seja idêntica a da transição entre os níveis 2 e $3'$, sendo que o excesso ou a falta de energia deve ser compensada pelos fônons da rede. Outro fator que influencia a taxa de transferência de energia é a migração da excitação. Se a migração ocorrer, então a energia será transferida entre os íons doadores até que encontre um íon aceitador próximo.

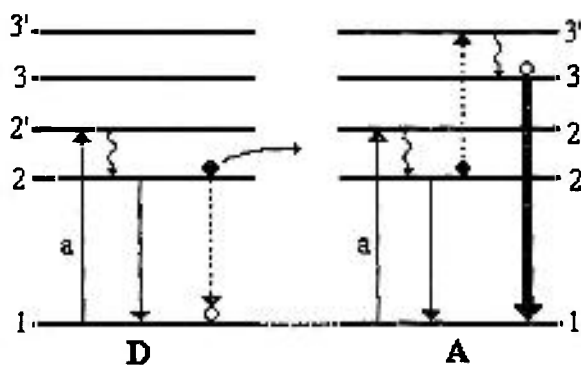


Figura III.8. Esquema do processo de transferência de energia cooperativa por conversão ascendente para dois íons. Os círculos sólidos representam a população do nível 2 antes da transferência de energia, enquanto os círculos abertos representam a população do nível 1 e 3 após a transferência de energia.

III.2.2. Tratamento macroscópico

Até o momento foram estudadas as transferência de energia para o caso microscópico onde as interações ocorriam somente entre dois íons. Para o caso de amostras reais envolvendo interações entre vários íons, há a necessidade de um tratamento macroscópico que leva em conta todos os possíveis pares de íons do sistema com diferentes distâncias entre eles. As interações que são responsáveis pelo comportamento observado devem ser tratados na média, sendo necessários uma análise estatística dos processos de transferência de energia a fim de obter uma ligação dos resultados microscópicos com os resultados experimentais. As medidas de luminescência obtidas a partir das técnicas de fluorescência resolvida no tempo devem ser utilizadas a fim de se obter informações sobre os efeitos das transferências de energia $D \rightarrow A$ ⁸⁵.

O comportamento da luminescência do doador foi primeiramente estudado por Förster ⁶⁹, e posteriormente tratado por Inokuti e Hirayama ⁸⁶, que consideraram a distribuição dos íons aceitadores de forma aleatória em uma esfera de volume V ao redor de um íon doador (D).

A intensidade de luminescência do doador sem a presença dos aceitadores foi estudada por Förster e é dada por:

$$\phi(t) = e^{-\frac{t}{\tau_D}} \quad \text{III.31}$$

onde τ_D é o tempo de vida do nível doador na ausência dos aceitadores.

Se $\rho(t)$ é a probabilidade do doador j na posição \vec{R}_j estar excitado no tempo t , então $\rho(t)$ satisfaz a equação:

$$\frac{d}{dt} \rho_j(t) = -\frac{1}{\tau_D} \rho_j(t) - \rho_j(t) \sum_{i=1}^{N_A} W_{D-A}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \quad \text{III.32}$$

onde W_{D-A} é a taxa de transferência de energia e N_A é o número total de íons aceitadores no volume V ao redor do doador. A solução da equação III.32 se $\rho(0)=1$ é dada por:

$$\rho_j(t) = e^{-t/\tau_D} \prod_{i=1}^{N_A} \exp[-t W_{D-A}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)] \quad \text{III.33}$$

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

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \lim_{\substack{N_A \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty}} \left(\frac{4\pi}{V} \int_0^{R_V} \exp\left[-\left(\frac{R_C}{R}\right)^s t\right] \cdot R^2 dR \right)^{N_A} \quad \text{III.34}$$

onde os limites são feitos para que a razão N_A/V venha dar uma concentração de aceitadores c_A finita sendo que $c_A = N_A / (4\pi R_V^3 / 3)$ onde R_V é o raio da esfera.

Se a função normalizada $\phi(t=0) = 1$ representar a intensidade de fluorescência do doador, então é possível obter a função decaimento do íon doador excitado em relação aos parâmetros de interação multipolar, conforme descrito por Inokuti e Hirayama⁸⁶ como:

$$\phi(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_D} - \left(\frac{c_A}{c_0}\right) \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{3/s}\right] \quad \text{III.35}$$

onde $\Gamma(x)$ é uma função gama, τ_D é o tempo de vida intrínseco do nível excitado do doador na ausência do aceitador, c_A é a concentração de aceitadores, s é o parâmetro de interação multipolar e c_0 é a concentração crítica de aceitadores dada por $c_0^{-1} = 4\pi R_c^3 / 3$.

O comportamento do decaimento é uma função não exponencial começando com $\exp[-(t/\tau)^{3/s}]$ e tornando quase exponencial com o aumento do tempo. Esta teoria é válida somente quando não há a transferência de energia entre doadores (migração de excitação) ou entre aceitador-doador (A→D).

Em muitos sistemas, as perfeitas condições de transferência ressonante entre íons idênticos, fazem com que a transferência D→D não seja desprezível, sendo que em alguns casos a probabilidade desse tipo de transferência é maior de que as transferências D→A, desse modo, a energia de excitação é capaz de migrar entre os doadores antes de ser transferida para um aceitador. Logo, a formulação descrita em III.35, deverá ser modificada para altas concentrações de doador e aceitador levando em conta a migração de excitação entre os íons doadores. Existem dois modos diferentes para o tratamento com o problema de transferência simultânea D→D e D→A^{64,85}.

O primeiro método consiste em tratar a migração como um processo de difusão de energia contínuo, sendo que a equação da difusão é dada por:

$$\frac{\partial \rho(\vec{R}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{1}{\tau_D} + D\nabla^2 - \sum_{i=1}^{N_A} W_{D-A}(\vec{R}, \vec{R}_i) \right] \rho(\vec{R}, t) \quad \text{III.36}$$

onde $\rho(\vec{R}, t)$ é a densidade de excitação e D é a constante de difusão do doador.

Yokota e Tanimoto⁸⁷ solucionaram a equação III.36 assumindo uma interação dipolo-dipolo sendo perturbada por uma difusão de excitação doador-doador fraca. A solução é aproximadamente:

$$\phi_{\text{dif}}(t) = \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_D} - \left(\frac{c_A}{c_0} \right) \Gamma \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{1/2} \left[\frac{1 + 10,87y + 15,5y^2}{1 + 8,743y} \right]^{3/4} \right\} \quad \text{III.37}$$

onde $y = D\tau_D R_C^{-2} (t/\tau_D)^{2/3}$. É fácil verificar que quando $D = 0$ (isto é $y = 0$) esta expressão reduz a equação III.35 onde não há a migração de excitação.

No segundo método, introduzido por Burshstein⁸⁸⁻⁹¹, a migração de excitação é tratada de forma discreta como saltos entre os íons doadores ou "hopping model". Se em um curto intervalo de tempo $(0, t_1)$ a excitação está no doador de número 1, então no tempo t_2 a excitação salta para o doador 2 e no tempo t_3 para o doador 3, assim por diante até encontrar um íon aceitador. Se τ_0 é o valor médio deste intervalo de tempo, então por esse método, a intensidade de luminescência é obtida através da solução da equação:

$$\phi_{\text{salto}}(t) = \phi(t)e^{-t/\tau_0} + \tau_0^{-1} \int_0^t \phi_{\text{salto}}(t-t')\phi(t')e^{-t'/\tau_0} dt' \quad \text{III.38}$$

onde $\phi(t)$ é dado pela equação III.36. A solução desta equação foi obtida por Burshstein e descreve o comportamento da intensidade de luminescência do doador⁹²:

$$\phi_{\text{salto}}(t) = \exp \left(-\frac{t}{\tau_D} - \gamma\sqrt{t} - \overline{W}t \right) \quad \text{III.39}$$

onde τ_D é o tempo de vida do nível doador na ausência do aceitador. O termo $\overline{W}t$ foi introduzido para considerar a transferência devido a migração de excitação entre os íons doadores e o termo $\gamma\sqrt{t}$ refere-se a uma transferência de energia entre os íons doadores e aceitadores sem levar em conta a migração de excitação.

Os parâmetros \bar{W} e γ , para uma interação dipolo-dipolo, estão relacionados com os parâmetros microscópicos de interação (R_C e C_{D-A}) definidos pelo método de Förster e Dexter, e são dados por:

$$\gamma = \frac{4\pi^{3/2}}{3} c_A R_{D-A}^3 \frac{1}{\sqrt{\tau_D}} \quad \text{III.40}$$

$$\bar{W} = \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{3/2} \pi R_{D-A}^3 R_{D-D}^3 c_D c_A \frac{1}{\tau_D} \quad \text{III.41}$$

onde c_D e c_A são as concentrações de doadores e aceitadores, respectivamente, R_{D-D} e R_{D-A} são os raios críticos para as transferências doador-doador e doador-aceitador.

A função $\phi_{salto}(t)$ é não exponencial para t pequeno, situação onde a migração não tem muita importância, sendo que neste caso $\phi_{salto}(t)$ aproxima-se da equação III.35. Já para longo t , $\phi_{salto}(t)$ decai exponencialmente com uma taxa determinada pela migração.

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

Para o caso da migração por difusão, a taxa K_m é dada por:

$$K_m(dif) = 4\pi D c_A R_{dif} \quad \text{III.42} \quad \text{onde} \quad R_{dif} = 0,676(C_{D-A}/D)^{1/4} \quad \text{III.43}$$

Se imaginarmos uma esfera de raio R_{dif} centrado na difusão, $K_m(dif)$ pode ser interpretado como a taxa na qual os íons aceitadores entram nesta esfera. Se a difusão é devido a uma interação de dipolo-dipolo entre D-D, sendo $W_{D-D} = C_{D-D}/R^6$, então a constante de difusão é dada por:

$$D(dif) = \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} c_D^{4/3} C_{D-D} \quad \text{III.44}$$

Os valores medidos de D para íons de terras raras são da ordem de $10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$ a $10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$. Substituindo a equação III.44 em III.42 obtém-se:

$$K_m(dif) = 21 c_A c_D (C_{D-D}^3 C_{D-A})^{1/4} \quad \text{III.45}$$

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

$$K_m(salto) = \left(\frac{2\pi^2}{3} \right) c_A \left(\frac{C_{D-A}}{\tau_0} \right)^{1/2} = \bar{W} \quad \text{III.46}$$

Se considerarmos outra distância crítica R_{salto} definida por $C_{D-A} = R_{salto}^6 / \tau_0$, então a equação III.46 pode ser escrita como:

$$K_m(salto) = \left(\frac{\pi}{2}\right) \left(\frac{c_A}{\tau_0}\right) \left(\frac{4\pi R_{salto}^3}{3}\right) \quad \text{III.47}$$

onde $c_A(4\pi R_{salto}^3 / 3)$ é o número de íons aceitadores dentro da esfera de raio R_{salto} . A taxa K_m também representa a taxa com que os íons aceitadores entram na esfera de interação, centrada no íon saltando, sendo assim, R_{salto} é análogo a R_{dif} .

O tempo de salto τ_0 para uma interação D-D, levando em conta o mecanismo de dipolo-dipolo, será aproximadamente:

$$\tau_0 \cong \left(\frac{27}{8\pi^3}\right) (C_{D-D} c_D^2)^{-1} \quad \text{III.48}$$

onde τ_0 é muito menor do que τ_D . Para altas concentrações de terras raras τ_0 pode ser menor do que $10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$. Quando esses resultados são substituído na equação III.47 obtêm-se:

$$K_m(salto) = 20c_A c_D (C_{D-D} C_{D-A})^{1/2} = \gamma \sqrt{\frac{\pi}{4\tau_0}} = \bar{W} \quad \text{III.49}$$

Contudo, quando as concentrações de íons doadores e aceitadores aumentam, a migração de excitação pode ser tratada de três modos diferentes. O primeiro refere-se a uma separação D-D grande, onde a migração de excitação é desprezível e o decaimento da luminescência do doador é dado por $\phi(t)$ (equação III.35). O segundo caso, chamado de migração limitada, trata-se de uma diminuição na separação D-D, sendo que o decaimento é limitado pela taxa de migração e é descrita pelas funções $\phi_{dif}(t)$ ou $\phi_{salto}(t)$ não exponenciais, neste caso o decaimento espontâneo dos doadores excitados, a difusão entre os doadores e a transferência de energia entre doador e aceitador ocorrem aproximadamente nas mesmas ordens de grandeza. O terceiro caso refere-se a uma alta concentração de doadores, sendo que a taxa de migração pode ser mais rápida do que o decaimento espontâneo do doador ou do que a transferência de energia doador-aceitador, este caso é chamado de migração rápida.

As teorias apresentadas acima foram desenvolvidas para descrever a migração da energia de excitação na transferência de energia entre os íons em sólidos, contudo cada uma delas está limitada a uma dada região de validade. A maior contribuição dos critérios de validade para esses modelos foram desenvolvidos por Huber^{94,95}.

Capítulo

IV

Resultados

Obtenção dos Parâmetros Microscópicos
de Transferência de Energia

IV.1. Materiais e métodos

IV.1.1. Preparação das amostras

Para os estudos espectroscópicos iniciais, foram crescidos cinco cristais de LiYF_4 dopados, independentemente, com íons de terras raras de Ho^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} . As concentrações dessas amostras foram determinadas pelo método de fluorescência de raio X e são descritas abaixo:

$[\text{Ho}^{3+}] : (0,70 \pm 0,03) \text{ mol\%}$	$[\text{Er}^{3+}] : (1,0 \pm 0,05) \text{ mol\%}$	
$[\text{Nd}^{3+}] : (1,30 \pm 0,06) \text{ mol\%}$	$[\text{Tb}^{3+}] : (1,80 \pm 0,09) \text{ mol\%}$	$[\text{Eu}^{3+}] : (0,80 \pm 0,04) \text{ mol\%}$

Esses cristais foram crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais da Divisão de Materiais Optoeletrônicos do IPEN pelo método de Czochralski. Neste processo, o material a ser crescido é totalmente fundido e em sua superfície é colocada uma semente para servir de ponto de nucleação e dar orientação ao cristal. Nessas amostras a mistura sólida foi constituída em partes iguais de LiF e de YF_3 , com uma pureza de 99,99%.

As amostras foram cortadas, lapidadas e polidas, de tal forma que os lados de maior área ficassem transparentes e sem riscos para posteriormente serem utilizadas nas medidas de absorção e emissão luminosa. As espessuras dessas amostras estão descritas na tabela abaixo:

$\text{Ho:YLF} : (3,90 \pm 0,05) \text{ mm}$	$\text{Er:YLF} : (5,60 \pm 0,05) \text{ mm}$	
$\text{Nd:YLF} : (3,40 \pm 0,05) \text{ mm}$	$\text{Tb:YLF} : (12,00 \pm 0,05) \text{ mm}$	$\text{Eu:YLF} : (6,50 \pm 0,05) \text{ mm}$

A verificação da orientação do cristal foi efetuada utilizando-se dois discos polarizadores de luz cruzadas, sendo que a luz de uma lâmpada é totalmente extinta quando passa através dos polarizadores. Quando inserimos o cristal de YLF entre eles, dependendo da orientação do cristal, a luz transmitida é modificada. Para um cristal orientado com seu eixo c perpendicular a plano dos polarizadores, após uma rotação completa, sua imagem não escurece.

IV.1.2. Sistema de espectroscopia de absorção ótica

O sistema de espectroscopia de absorção ótica consiste em dois tipos de espectrofotômetro. Para medidas de absorção ótica no intervalo entre 2500nm até 200nm utilizou-se o espectrofotômetro da Varian, modelo Cary 17D/OLIS interfaceado por um microcomputador, cujos espectros podem ser registrados e gravados por programas gráficos específicos. Para medidas de absorção ótica no intervalo entre 4000cm^{-1} (2500nm) até 350cm^{-1} (28570nm) utilizou-se um espectrofotômetro infravermelho da Perkin-Elmer, modelo PE-180.

O funcionamento de ambos espectrofotômetros consiste na utilização de um duplo feixe de luz com um comprimento de onda selecionado, sendo que um feixe passa pela amostra e o outro pela referência.

A luz proveniente de uma lâmpada (com emissão no UV, visível ou infravermelho) é dispersa em um monocromador, e a partir desse é selecionado um comprimento de onda o qual é refletido num espelho rotatório que direciona alternadamente o feixe luminoso para dois compartimentos, um direto na amostra e o outro na referência.

Os dois feixes então são direcionados para o detector que mede as intensidades luminosas transformando-as em sinais elétricos. Esses sinais chegam a um circuito onde determina, por meio de amplificadores operacionais, a densidade ótica que é o logaritmo da razão entre o sinal proveniente da amostra e a da referência. Após realizada tal operação, os resultados são transmitidos a um microcomputador onde são registrados e analisados em programas de tratamento de dados.

IV.1.3. Sistema de espectroscopia de emissão luminosa

Para a obtenção dos espectros de emissão luminosa utilizou-se o sistema de espectroscopia de emissão luminosa apresentado na figura IV.1.

O sistema é constituído por um laser pulsado de Nd:YAG (Brilhant B da Quantel) com gerador de segundo harmônico e um OPO sintonizável de 680nm a 2000nm da Opotek. Esse sistema OPO é bombeado pelo segundo harmônico em 532nm com largura do pulso de 5ns em 10Hz e energia típica de 260mJ, obtendo-se uma energia máxima de aproximadamente 80mJ na faixa de 680 a 950nm e 14mJ em 2000nm.

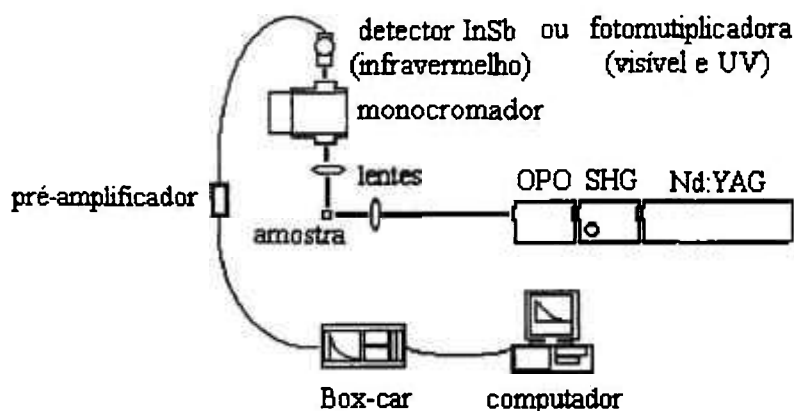


Figura IV.1. Arranjo experimental para medidas de luminescência.

O feixe de bombeamento é focalizado na amostra por uma lente convergente e a emissão é coletada perpendicularmente à excitação por outra lente convergente de CaF_2 cuja finalidade é a de coletar a emissão luminosa e injetá-la na janela do monocromador analisador. Para selecionar os comprimentos de onda emitidos pelas amostras, utiliza-se um monocromador Kratos de 0,25m onde pode-se mudar a grade de difração de acordo com a região espectral de emissão de interesse. Dispomos de quatro grades de difração com eficiência máxima ou “blaze” nas regiões de 240nm, 1000nm, 2100nm e 2600nm, conforme é apresentada na figura IV.2.

Após selecionado o comprimento de onda de emissão, o sinal é detectado por um detector de InSb (Judson) refrigerado a 77K ou por uma fotomultiplicadora EMI (S1-9684QB ou S20-9558QB) refrigerada a -20°C . O detector de InSb possui melhor desempenho de responsividade na região do infravermelho (1000 a 4000nm), já as fotomultiplicadoras S1 e S20 possuem melhor desempenho nas regiões do visível e ultravioleta, conforme é apresentada na figura IV.3. O sinal detectado é amplificado por um pré amplificador e processado por um integrador Box-Car Averager com saída interfaceada a um microcomputador PC pela porta GPIB.

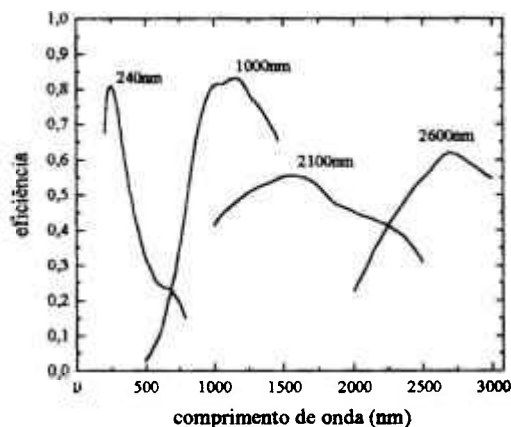


Figura IV.2. Eficiência das grades de difração do Kratos com blaze em 240nm, 1000nm, 2100nm e 2600nm.

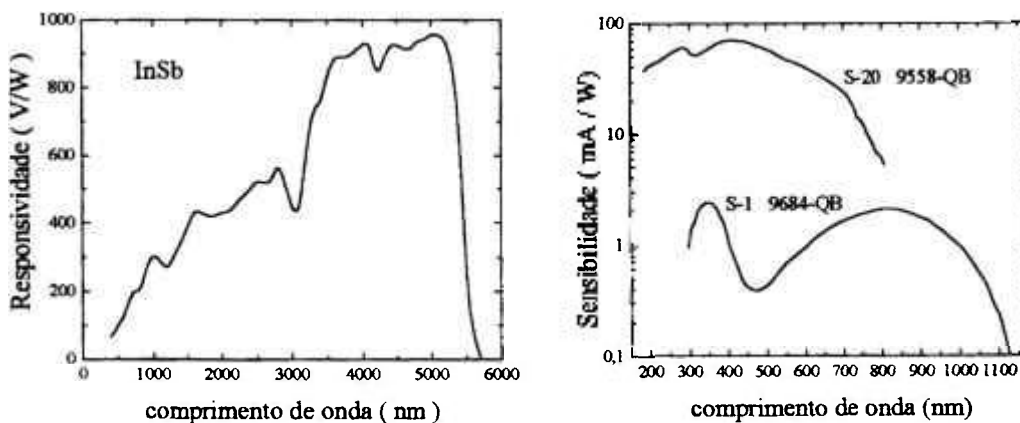


Figura IV.3. Desempenho do detector de InSb (Judson) e das fotomultiplicadoras (S1 e S20).

IV.2. Resultados e discussões

IV.2.1. Espectros de absorção ótica

A espectroscopia de absorção ótica é de fundamental importância para o desenvolvimento de lasers, pois através dos espectros de absorção ótica é possível determinar as posições dos níveis de energia dos íons, e assim estudar os mecanismos de transferência de energia entre eles. Desse modo, a primeira etapa do trabalho consistiu nas medidas de absorção ótica dos cristais de YLF dopados separadamente com íons de Ho^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} à temperatura ambiente.

Os espectros obtidos nos espectrofotômetros são expressos em densidade ótica (D.O.) que é definida por:

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

onde I_0 é a intensidade de luz incidente e I é a intensidade de luz transmitida no cristal.

A comparação entre as intensidades luminosas incidente e transmitida na amostra permite determinar quanto dessa radiação é absorvida pela impureza presente no material e, para baixas intensidades, está baseada na Lei de Beer que é dada por:

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

onde α é o coeficiente de absorção do material em cm^{-1} e d é a espessura da amostra em cm .

Os espectros de absorção mostrados nas figuras IV.4, IV.5 e IV.6 foram medidos utilizando-se o espectrofotômetro Perkin-Elmer, onde são apresentadas as absorções dos primeiros estados excitados dos íons de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} na região do infravermelho. Já os espectros de absorção apresentados nas figuras IV.7 a IV.11, correspondem as transições do estado fundamental para diversos estados excitados dos íons de Ho^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} obtidos no espectrofotômetro Cary17D/OLIS na região entre 250nm e 2500nm. Nessas medidas utilizou-se os cristais orientados de tal forma que a direção da luz incidente fosse perpendicular ao eixo c do cristal, assim a estrutura do espectro se manteve constante para cada medida efetuada. Nessa geometria de medida podemos dizer que temos os espectros compostos pelas polarizações π e σ em iguais proporções.

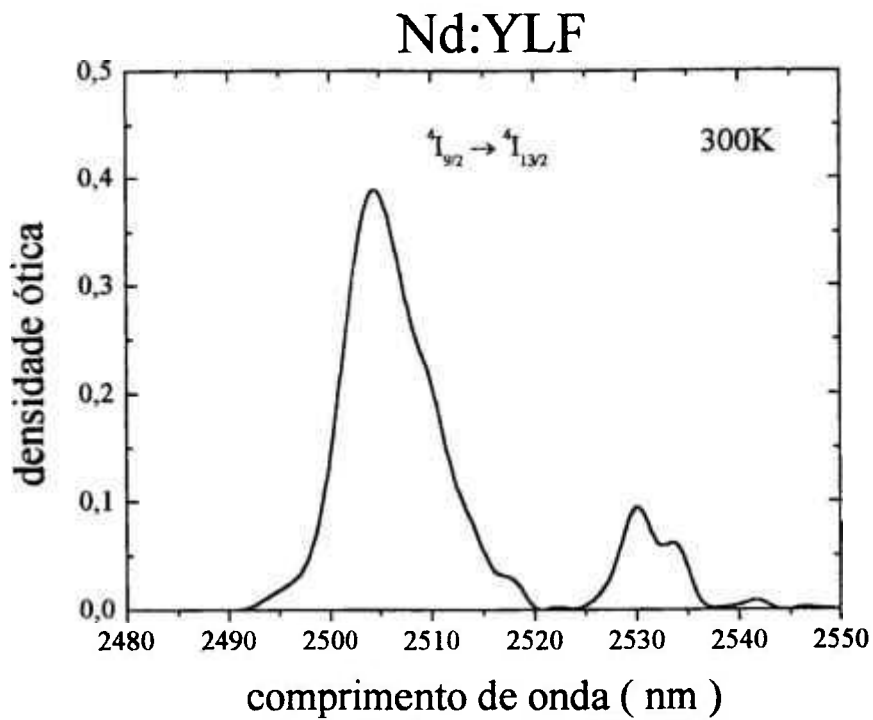


Figura IV.4. Espectro de absorção ótica para o íon de Nd^{3+} (1,3%) no YLF.

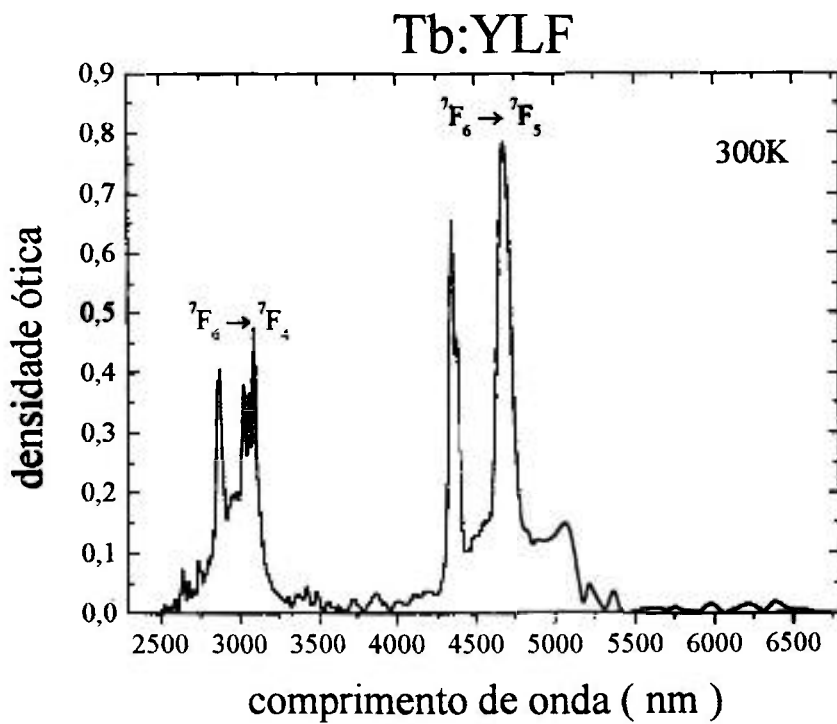


Figura IV.5. Espectro de absorção ótica para o íon de Tb^{3+} (1,8%) no YLF.

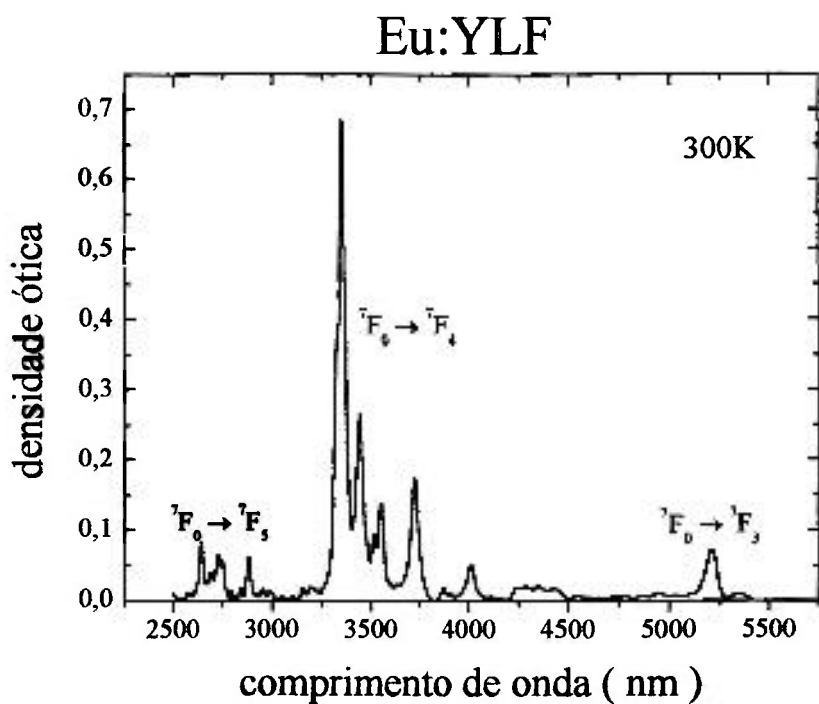


Figura IV.6. Espectro de absorção ótica para o ion de Eu^{3+} (0,8%) no YLF.

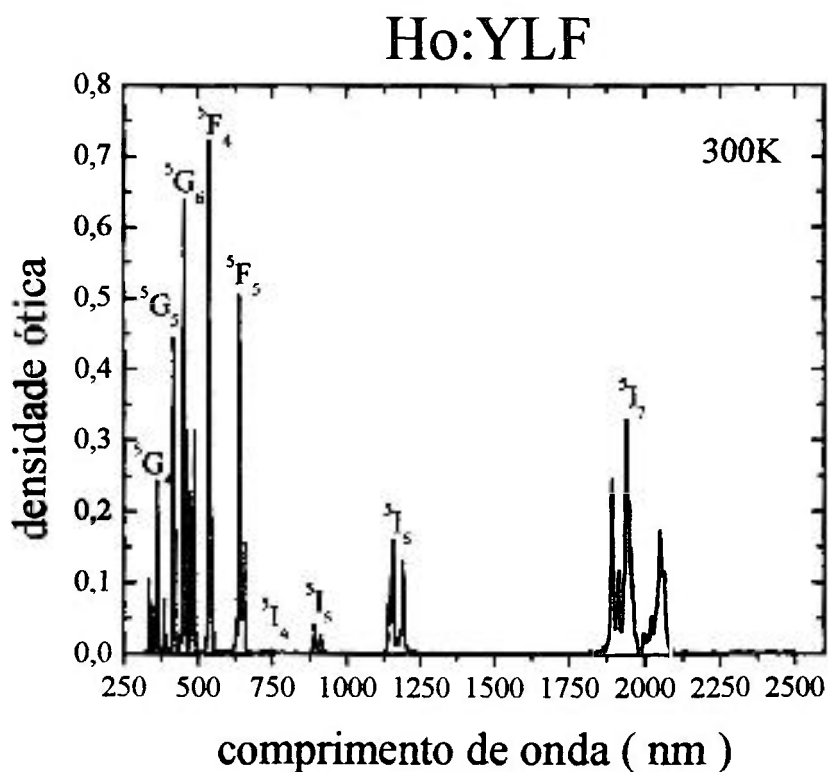


Figura IV.7. Espectro de absorção ótica do ion de Ho^{3+} (0,7%) no YLF referente as transições do estado fundamental 5I_8 para os estados excitados.

Er:YLF

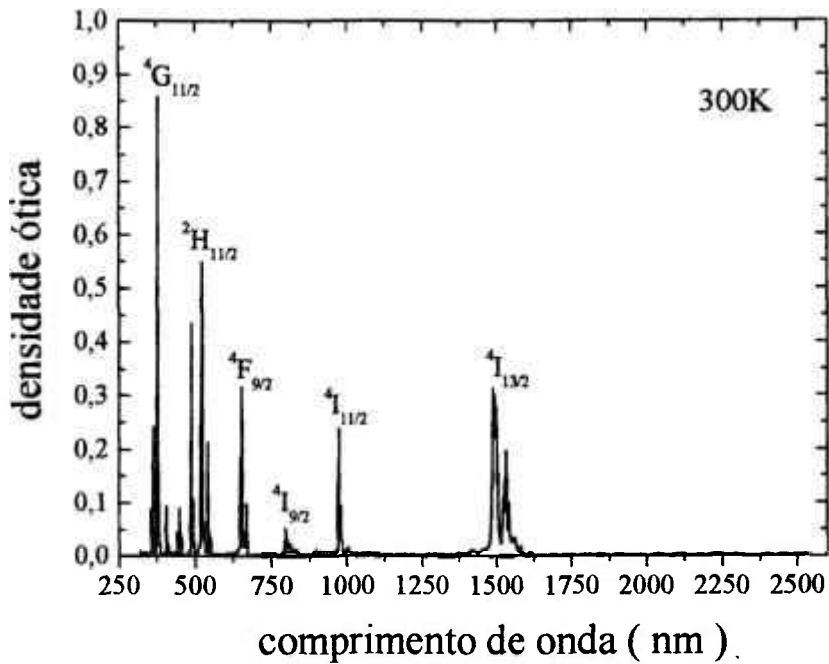


Figura IV.8. Espectro de absorção ótica do íon de Er^{3+} (1,0%) no YLF referente as transições do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para os estados excitados.

Nd:YLF

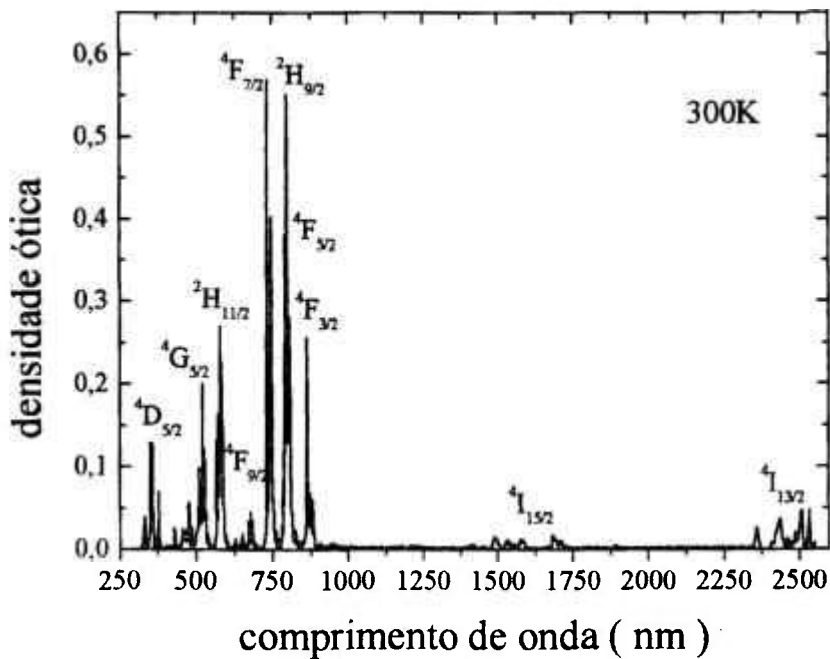


Figura IV.9. Espectro de absorção ótica do íon de Nd^{3+} (1,3%) no YLF referente as transições do estado fundamental $^4I_{9/2}$ para os estados excitados.

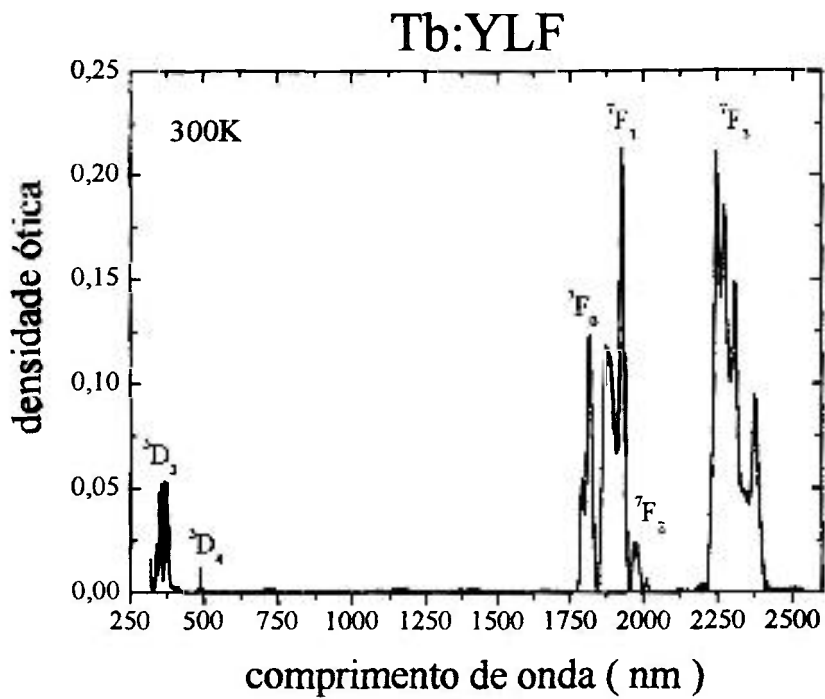


Figura IV.10. Espectro de absorção ótica do íon de Tb^{3+} (1,8%) no YLF referente as transições do estado fundamental 7F_6 para os estados excitados.

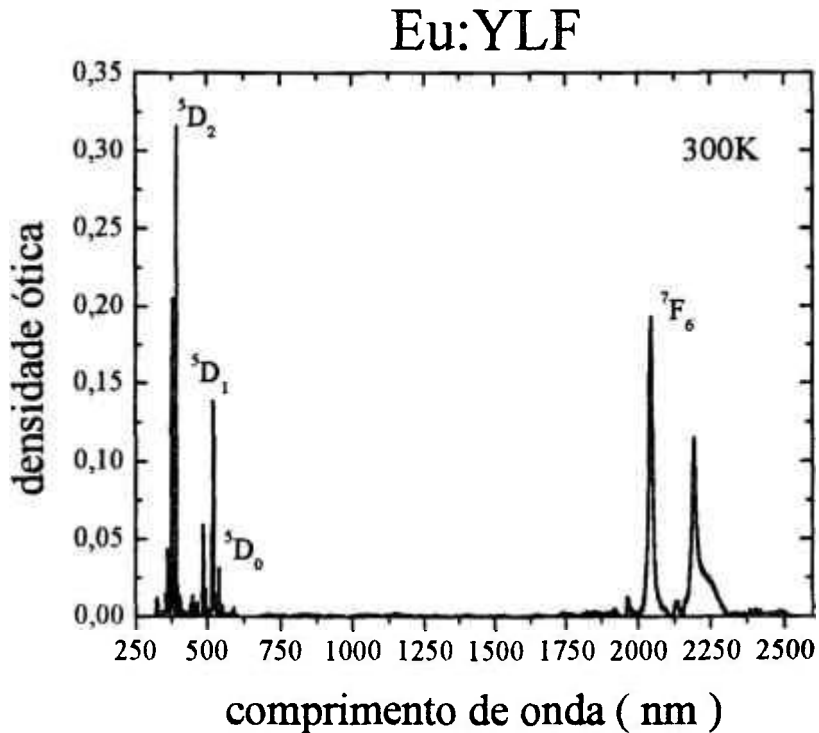


Figura IV.11. Espectro de absorção ótica do íon de Eu^{3+} (0,8%) no YLF referente as transições do estado fundamental 7F_0 para os estados excitados.

IV.2.2. Espectros de secção de choque de absorção

Utilizando as expressões da densidade ótica (IV.1) e da Lei de Beer (IV.2) é possível determinar o coeficiente de absorção do material α como sendo:

$$\alpha = \frac{D.O.\ln 10}{d} \quad \text{IV.3}$$

que também pode ser definido para baixas intensidades como:

$$\alpha = \sigma_a N_0 \quad \text{IV.4}$$

onde σ_a é a secção de choque de absorção e N_0 é a concentração de íons dopantes em cm^{-3} , que é dado por:

$$N_0 = 1,41 \times 10^{22} [C] \quad (cm^{-3}) \quad \text{IV.5}$$

onde $[C]$ é a concentração de íons dopantes em $mol\%$.

Logo, encontra-se a secção de choque de absorção (σ_a) como:

$$\sigma_a = \frac{D.O.\ln 10}{dN_0} \quad \text{IV.6}$$

Portanto, as secções de choque de absorção podem ser obtidas através dos espectros de absorção ótica sabendo a concentração de íons dopantes no cristal e sua espessura. As características para as nossas amostras são apresentadas na tabela IV.1.

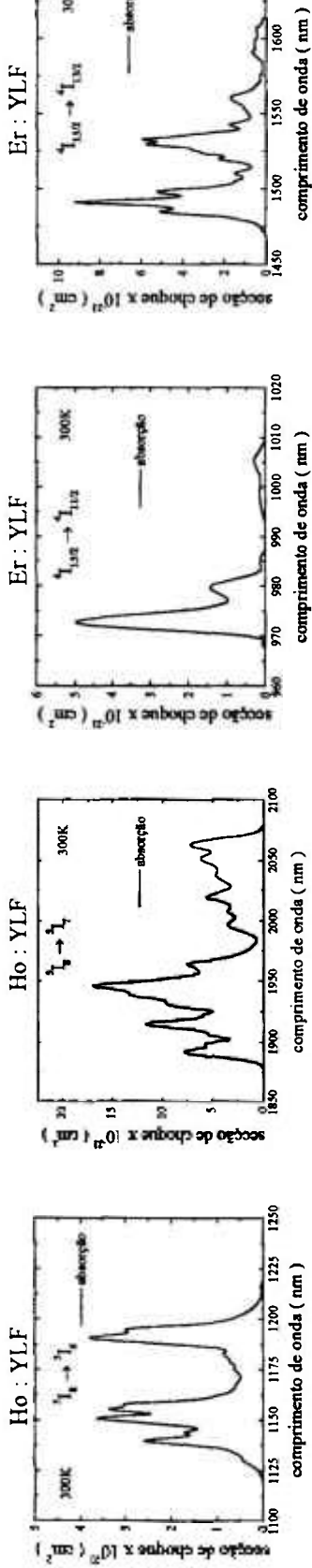
Tabela IV.1. Características das amostras utilizadas.

Amostra	Espessura (mm)	Concentração (mol %)	$N_0 \times 10^{20} (cm^{-3})$
Ho:YLF	$3,90 \pm 0,05$	$0,70 \pm 0,03$	$0,99 \pm 0,04$
Er:YLF	$5,60 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,05$	$1,41 \pm 0,07$
Nd:YLF	$3,40 \pm 0,05$	$1,30 \pm 0,06$	$1,83 \pm 0,08$
Tb:YLF	$12,00 \pm 0,05$	$1,80 \pm 0,09$	$2,5 \pm 0,1$
Eu:YLF	$6,50 \pm 0,05$	$0,80 \pm 0,04$	$1,13 \pm 0,06$

Como pode ser visto nas figuras II.12 e II.13, para a compreensão dos sistemas laser de Ho^{3+} e de Er^{3+} , são necessários os estudos das transferência de energia entre os íons ativadores (Ho^{3+} e Er^{3+}) com os íons desativadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+}). Assim a determinação das secções de choque de absorção para os níveis laser inferior e superior dos íons ativadores e para os primeiros estados excitados dos íons desativadores, são de grande importância para o estudo desses mecanismos de transferência de energia, já que através deles serão possíveis a determinação dos parâmetros microscópicos de interação (R_C e C_{DA}). Logo, utilizando os espectros de $D.O.$ e a equação IV.6, foi possível obter os espectros de secção de choque de absorção conforme as figuras abaixo.

Figura IV.12.(a) Espectros de secção de choque de absorção para os níveis relevantes dos íons de Ho^{3+} , Er^{3+} e Eu^{3+} .

Níveis dos íons doadores (Ho^{3+} e Er^{3+})



Níveis do íon desativador Eu^{3+}

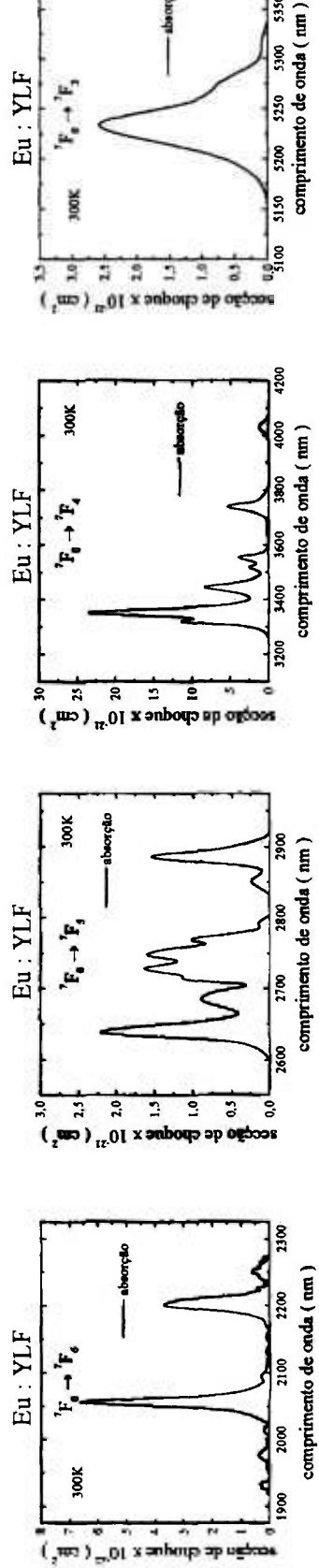
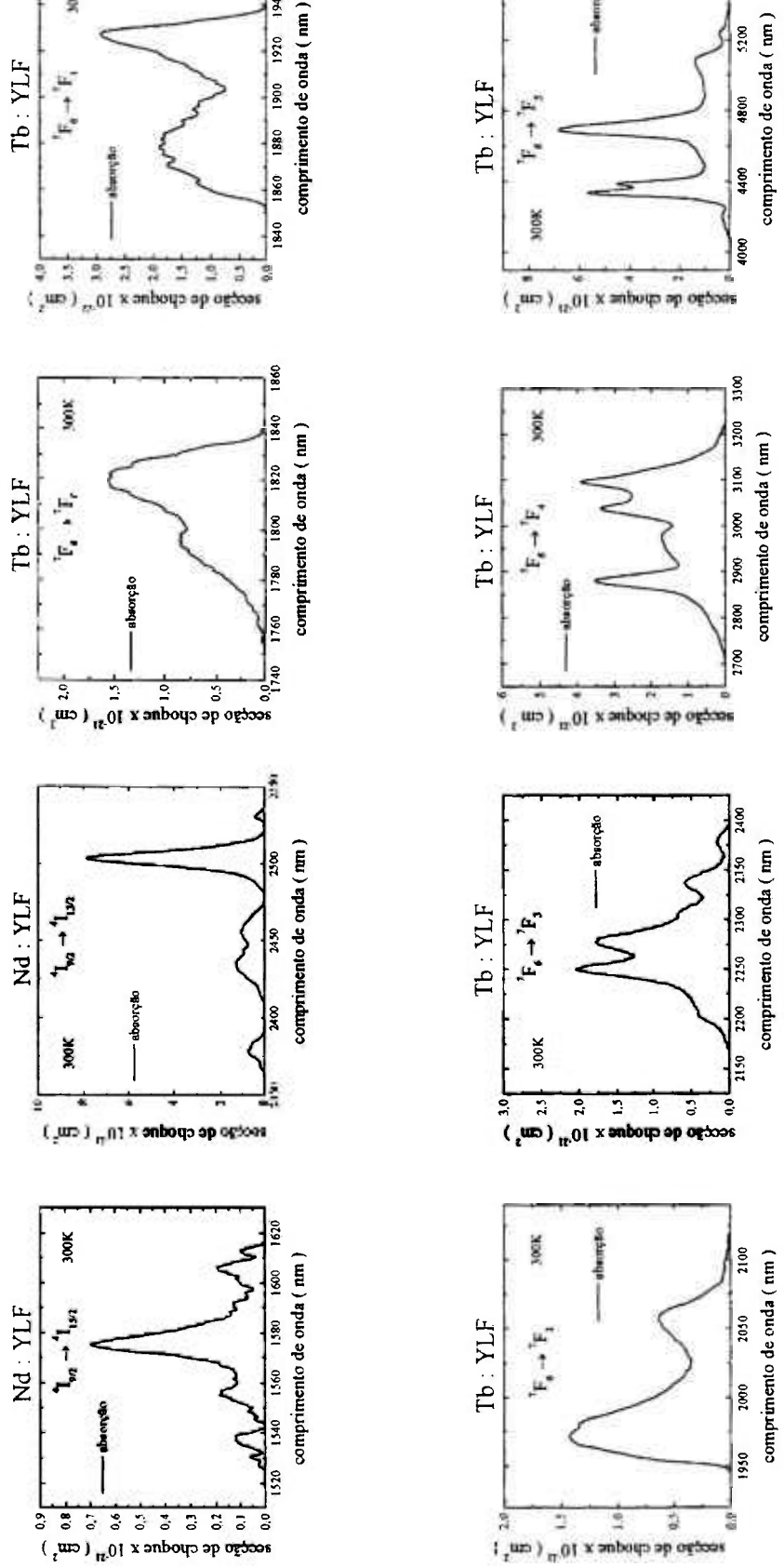


Figura IV.12.(b) Espectros de seção de choque de choque de absorção para os níveis relevantes dos íons de Nd^{3+} e Tb^{3+} .

Níveis dos íons desativadores (Nd^{3+} e Tb^{3+})



IV.2.3. Espectros de secção de choque de emissão

Os espectros de secção de choque de emissão podem ser obtidos a partir dos respectivos espectros de secções de choque de absorção utilizando a expressão de McCumber (equação VII.1 – ver Apêndice VII.1). Como os espectros de absorção ótica correspondem as transições do estado fundamental para os estados excitados, teremos que as secções de choque de emissão, determinadas pelo método de McCumber, serão transições dos estados excitados para o estado fundamental.

Como estamos interessados somente na transferência de energia direta doador-aceitador, onde os íons ativadores (Ho^{3+} ou Er^{3+}) transferem suas energias para os íons aceptadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+}), não há interesse em serem determinadas as secções de choque de emissão dos níveis do Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} , cujas emissões não fazem parte do processo de desativação.

Utilizando os espectros de secção de choque de absorção para os íons Ho^{3+} e Er^{3+} , podemos determinar os espectros de secção de choque de emissão, conforme é apresentada na figura IV.13. As populações de equilíbrio do estado fundamental N_1 ($^3\text{I}_8$ do Ho^{3+} e $^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+}) e excitado N_2 ($^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$ do Ho^{3+} e $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+}) foram obtidas através da distribuição de Boltzmann que também são apresentados no Apêndice VII.1, bem como as posições dos subníveis desses íons envolvidos.

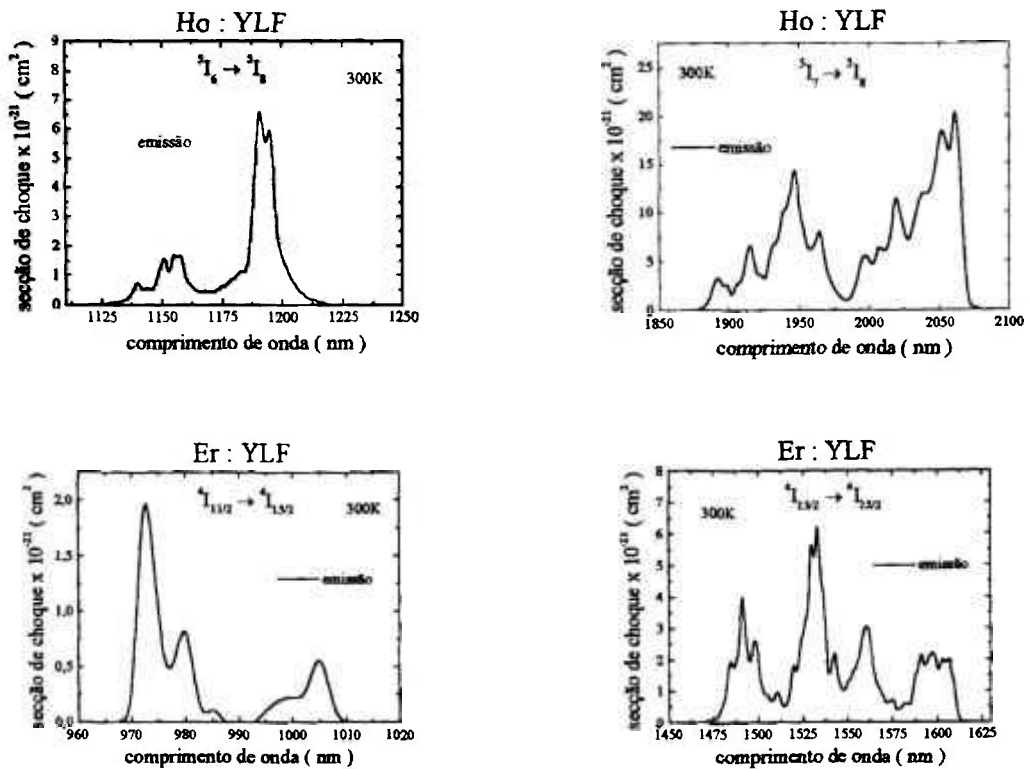


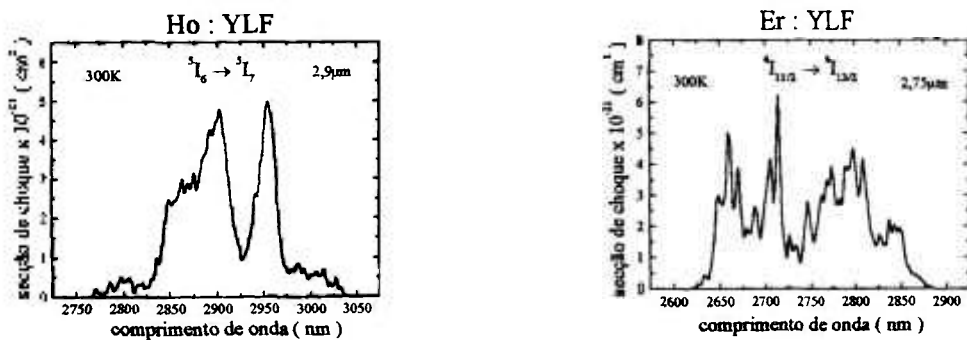
Figura IV.13. Espectros de secção de choque de emissão das transições dos níveis laser superior e inferior para o nível fundamental dos íons ativadores de Ho^{3+} e Er^{3+} .

As secções de choque de emissão em $2,75\mu\text{m}$ do Er^{3+} e $2,9\mu\text{m}$ do Ho^{3+} no YLF foram obtidas utilizando-se a relação de integração (equação VII.4 – ver Apêndice VII.2) que atribui uma secção de choque de emissão levando-se em conta o tempo de vida radiativo do nível excitado e o perfil de linha do espectro de luminescência da transição. Para isso são necessários os valores das razões de ramificação ou “branching ratio”, bem como os valores das integrais das intensidades luminosas sendo que também são apresentados no Apêndice VII.2.

As intensidades de luminescência para as transições em $2,9\mu\text{m}$ do Ho^{3+} e $2,75\mu\text{m}$ do Er^{3+} foram medidas utilizando o sistema de espectroscopia de emissão luminosa descrito na seção IV.1.3. Utilizamos a excitação laser pulsada em 972nm para o Er^{3+} e 1191nm para o Ho^{3+} no YLF, com energias de bombeamento de aproximadamente 10mJ por pulso.

O feixe de bombeamento foi focalizado na amostra por uma lente convergente de distância focal de 10cm. A emissão foi coletada perpendicularmente à excitação por uma lente convergente de CaF_2 de 10cm de foco. Para selecionar os comprimentos de onda emitidos pelas amostras, foi utilizado um monocromador Kratos de 0,25m com uma grade de difração com blaze em $2,6\mu\text{m}$. O sinal de emissão foi detectado pelo detector de InSb (Judson) refrigerado a 77K. O sinal detectado foi amplificado por um pré amplificador e processado por um integrador Box-Car Averager com saída interfaceada a um microcomputador PC pela porta GPIB. A resolução temporal do sistema é de $1\mu\text{s}$.

Nas figuras abaixo são apresentados os espectros das secções de choque de emissão das transições dos níveis $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ do Ho^{3+} e $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , obtidas pelo método da relação de integração.



Figuras IV.14. Espectros das secções de choque de emissão para as transições em $2,9\mu\text{m}$ do Ho^{3+} e $2,75\mu\text{m}$ do Er^{3+} (medidos experimentalmente).

IV.2.4. Estudo das transferências de energia

Como vimos anteriormente, para a compreensão dos sistemas laser são necessários os estudos das transferências de energia. Inicialmente iremos estudar os processos de transferência ressonantes entre íons idênticos, também chamados de relaxação cruzada dos níveis laser superior e inferior dos íons de Ho^{3+} e Er^{3+} e determinar os respectivos microparâmetros de interação (R_C e C_{D-D}). Esses parâmetros serão utilizados nos efeitos temporais da fluorescência devido a migração da excitação. Após essa análise iremos estudar os mecanismos de transferências de energia de desativação dos níveis laser inferiores e superiores dos íons doadores (Ho^{3+} e Er^{3+}) para os primeiros estados excitados dos íons aceitadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+}).

Esses estudos foram separados em duas partes. A primeira corresponde a transferência de energia direta onde os níveis laser inferiores 5I_7 (Ho^{3+}) e $^4I_{13/2}$ (Er^{3+}) transferem suas energias para os íons desativadores. Na segunda parte tratamos do processo de transferência de desativação dos níveis laser superior 5I_6 (Ho^{3+}) e $^4I_{11/2}$ (Er^{3+}) (efeito indesejável, porém presente no sistema). Para ambos processos, foram determinados os parâmetros microscópicos de interação (R_C e C_{D-A}) que serão úteis na determinação do melhor tipo de íon desativador capaz de minimizar o tempo de vida dos níveis laser inferiores do Ho^{3+} e do Er^{3+} introduzindo um pequeno efeito de depopulação do nível laser superior.

IV.2.4.1. Transferências de energia ressonante entre íons doadores

Para a transferência de energia ressonante entre íons de mesma espécie (doador-doador), existe uma sobreposição dos espectros de secção de choque de emissão do doador e absorção do aceitador, uma vez que a absorção e a emissão estão na mesma região espectral. Logo para estudarmos as transferências de energia entre os níveis laser superiores e inferiores do Ho^{3+} e do Er^{3+} no YLF, utilizamos os espectros de secção de choque de emissão e de absorção já descritos anteriormente.

As sobreposições entre os espectros de secção de choque de emissão e de absorção dos níveis 5I_7 e 5I_6 do Ho^{3+} e $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} são apresentadas na figura IV.15.

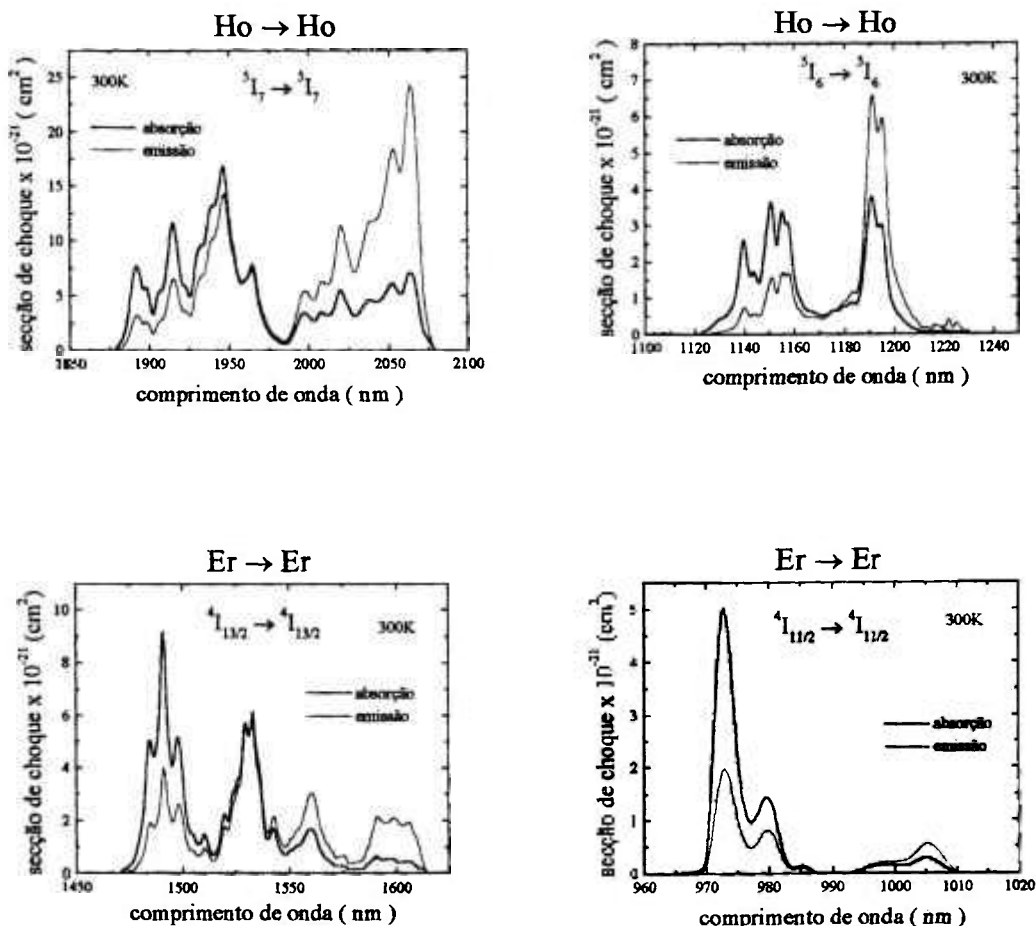


Figura IV.15. Sobreposições entre os espectros de secção de choque de absorção e de emissão para as transferências de energia ressonante entre Ho→Ho (níveis 5I_7 e 5I_6) e entre Er→Er (níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$).

Para determinarmos os microparâmetros de interação devemos obter os valores das integrais de sobreposição entre as secções de choque, que para esse caso são apresentados na tabela IV.2.

Tabela IV.2. Valores das integrais de sobreposição.

Transferência	Nível	$\int \sigma_{emis}^D(\lambda_N^+) \sigma_{abso}^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$
Ho - Ho	5I_7	$9,72 \times 10^{-46}$
	5I_6	$2,53 \times 10^{-47}$
Er - Er	$^4I_{13/2}$	$6,80 \times 10^{-47}$
	$^4I_{11/2}$	$3,34 \times 10^{-48}$

Como vimos anteriormente, os microparâmetros de interação (R_C e C_{D-D}) para uma transferência de energia não radiativa ressonante podem ser obtidos pelas equações abaixo:

$$C_{D-D} = \frac{R_C^6}{\tau_D} \quad R_C^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaiixo}^D}{g_{acima}^D} \int \sigma_{emiss}^D(\lambda) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda$$

Logo, para determinarmos o raio crítico (R_C) e a constante de transferência (C_{D-D}) são necessários os valores das integrais de sobreposição dos espectros que foram mostrados acima e também das constantes que são apresentadas na tabela IV.3.

Tabela IV.3. Constantes utilizadas no cálculo dos microparâmetros de interação.

c (velocidade da luz): $2,998 \times 10^{10}$ cm/s		n (índice de refração do cristal): 1,45	
τ_D (tempo de vida do doador sem a presença do aceitador) ⁹⁶ :			
5I_6 do Ho: 3,1ms	5I_7 do Ho: 15,2ms	$^4I_{11/2}$ do Er: 3,9ms	$^4I_{13/2}$ do Er: 11ms
$g^{abaiixo}$ (degenerescência do nível inferior - fundamental):			
5I_8 do Ho: 17		$^4I_{15/2}$ do Er: 16	
g^{acima} (degenerescência do nível superior - excitado):			
5I_6 do Ho: 13	5I_7 do Ho: 15	$^4I_{11/2}$ do Er: 12	$^4I_{13/2}$ do Er: 14

Com o valor de R_C podemos determinar a concentração crítica ($Conc_{crit}$) que corresponde a uma concentração onde a probabilidade de transferência de energia ou a migração de excitação entre íons doadores seja de 50%, isto é, em igual competição com a transição radiativa. Essa concentração crítica pode ser obtida através da expressão seguinte:

$$Conc_{crit} = \left(\frac{4\pi}{3} R_C^3 \right)^{-1} \cdot \frac{100}{1,41 \times 10^{22}} \quad IV.7$$

Os valores dos microparâmetros de interação bem como as concentrações críticas para as transferências de energia ressonante (migração de excitação) para os níveis laser superior e inferior do Ho^{3+} e Er^{3+} são apresentados na tabela IV.4.

Tabela IV.4. Valores dos microparâmetros de interação.

Transição	Nível	C_{D-D} (cm ⁶ /s)	R_C (Å)	$Conc_{crit}$ (mol%)
Ho → Ho	5I_6	$(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-39}$	$13,2 \pm 0,3$	$0,74 \pm 0,06$
	5I_7	$(5,8 \pm 0,9) \times 10^{-38}$	$31,0 \pm 0,8$	$0,057 \pm 0,004$
Er → Er	$^4I_{11/2}$	$(2,3 \pm 0,4) \times 10^{-40}$	$9,8 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$
	$^4I_{13/2}$	$(4,1 \pm 0,6) \times 10^{-39}$	$18,9 \pm 0,5$	$0,25 \pm 0,02$

IV.2.4.2. Transferências de energia de desativação (doador-aceitador)

Estudaremos agora os processos de transferências de energia de desativação dos níveis laser inferiores 5I_7 do Ho^{3+} e $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} e superiores 5I_6 do Ho^{3+} e $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} , para os primeiros estados excitados dos íons aceitadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+}). Nesse estudo foi utilizado o método integral de sobreposição para uma transferência de energia assistida por fônons (processos não ressonantes) através da translação do espectro de secção de choque de emissão do doador em direção do espectro de secção de choque de absorção do aceitador (método descrito pela equação III.23).

Para ser demonstrado esse método de integral de sobreposição, a critério de ilustração, utilizaremos dois processos de desativação. No primeiro caso apresentamos a transferência de energia $Ho(^5I_7) \rightarrow Nd(^4I_{13/2})$ e no segundo caso temos a transferência $Er(^4I_{13/2}) \rightarrow Nd(^4I_{15/2})$.

No primeiro exemplo, apresentado na figura IV.16, ilustraremos as sobreposições dos espectros de emissão $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ do Ho^{3+} e de absorção fundamental $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ do Nd^{3+} no cristal de YLF. Conforme podemos verificar na figura, para o caso ressonante, verifica-se que não há sobreposição entre os espectros logo, a integral de sobreposição é nula. Isso mostra que a integral será diferente de zero para uma certa translação do espectro de secção de choque de emissão do Ho^{3+} (equação III.25), cuja translação deverá ser um múltiplo da energia do fônon local da rede, ou seja, $N\hbar\omega_0$, onde $\hbar\omega_0 \cong 33 \text{ cm}^{-1}$ para o YLF⁶⁰. Mantendo fixo o espectro da secção de choque de absorção do Nd^{3+} e trasladando o espectro da secção de choque de emissão do doador em 3 fônons (993 cm^{-1}) pode-se verificar a sobreposição entre os espectros produzindo assim uma integral de sobreposição não nula, conforme é apresentada na figura IV.16.

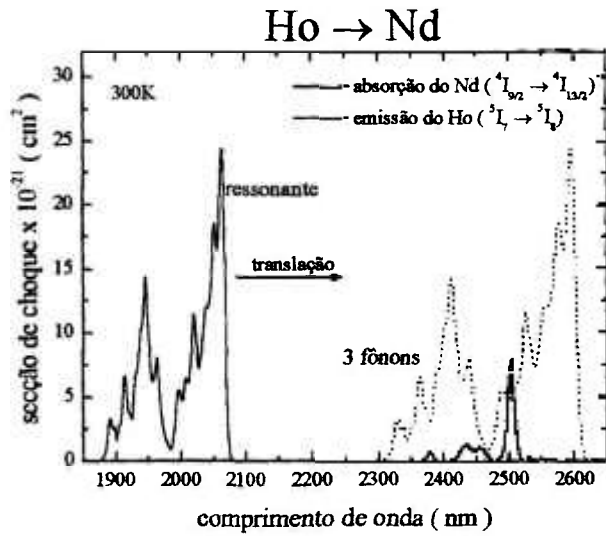


Figura IV.16. Sobreposições dos espectros de secção de choque entre a emissão $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ do íon de Ho^{3+} e absorção fundamental $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ do íon de Nd^{3+} no cristal de YLF à 300K.

No segundo exemplo (figura IV.17), apresentamos as sobreposições dos espectros de secção de choque entre a emissão $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon de Er^{3+} e absorção fundamental $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon de Nd^{3+} no cristal de YLF a 300K. Foi verificado uma sobreposição entre os espectros tanto para o caso ressonante como para a translação em 1 fônon do espectro de secção de choque de emissão. Portanto a integral de sobreposição não é nula em ambos os casos.

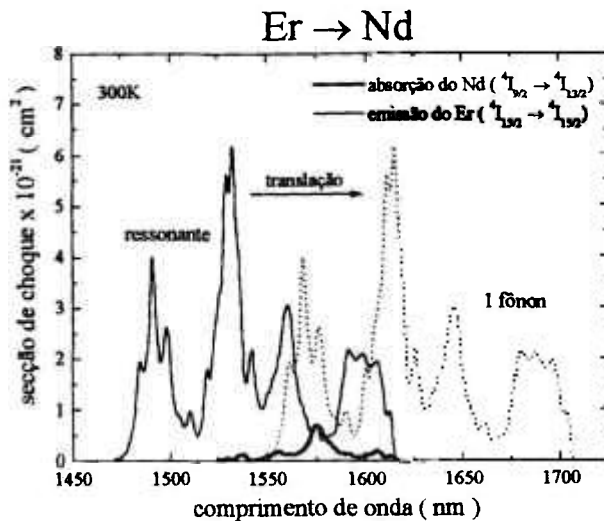


Figura IV.17. Sobreposições dos espectros de secção de choque entre a emissão $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon de Er^{3+} e absorção fundamental $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon de Nd^{3+} no cristal de YLF à 300K.

De modo análogo aos realizados nos processos acima, foram estudados as transferências de energia de desativação dos níveis laser inferiores e superiores dos íons de Ho^{3+} ($^5\text{I}_7$ e $^5\text{I}_6$) e de Er^{3+} ($^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$) para os primeiros estados excitados dos íons de Nd^{3+} ($^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$), Tb^{3+} ($^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$, $^7\text{F}_4$ e $^7\text{F}_5$) e Eu^{3+} ($^7\text{F}_6$, $^7\text{F}_5$, $^7\text{F}_4$ e $^7\text{F}_3$).

Os parâmetros microscópicos (R_C e C_{D-A}), para cada tipo de desativação, foram obtidos utilizando do método da integral de sobreposição que são dados pelas equações abaixo:

$$C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau_D} \quad R_C^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{\text{absorv}}^D}{g_{\text{emiss}}^D} \sum_{N=0}^{\infty} \left[\sigma_{\text{emiss}}^D(\lambda_N^*) \sigma_{\text{abs}}^A(\lambda) d\lambda \left(\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^* P_k P_k' \right) \right]$$

As constantes utilizadas no cálculo dos microparâmetros foram mostrados na tabela IV.3 e as probabilidades de emissão e absorção de fônons, bem como as integrais de sobreposição dos espectros de secção de choque são apresentadas nos Apêndices VII.3 e VII.4.

As tabelas IV.5 e IV.6 mostram os valores obtidos para os parâmetros microscópicos de desativação do primeiro e do segundo estado excitado do Ho^{3+} (níveis $^5\text{I}_7$ e $^5\text{I}_6$), respectivamente pelos íons de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} . As tabelas IV.7 e IV.8 apresentam os valores obtidos dos microparâmetros de transferência de energia dos níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} (níveis laser inferior e superior) para cada íon desativador. Nessas tabelas também são apresentadas as concentrações críticas dos íons desativadores ($\text{Conc}_{\text{crit}}$) que podem ser obtidas através do raio crítico de interação (R_C) conforme a equação IV.7. Nas tabelas são indicados também a contribuição percentual referente a cada processo de fônon na transferência de energia.

Os microparâmetros C_{D-A} foram determinados individualmente para cada processo de desativação do doador para os vários níveis aceitadores do íon desativador. A somatória $\sum C_{D-A}$ tem a finalidade de proporcionar o valor da constante de transferência total D→A. Através dessa constante de transferência total ($\sum C_{D-A}$) foi possível obter o raio crítico de interação (R_C) e a concentração crítica ($\text{Conc}_{\text{crit}}$) que são apresentados em negrito para cada desativador.

Tabela IV.5. Microparâmetros para a transferência de desativação do nível 5I_7 do Ho^{3+} para os ions de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no cristal de YLF a 300K.

Efeitos de desativação do nível 5I_7 do Ho^{3+}				
Transferência não radiativa	n° de fônons (% de cada fônons)	C_{D-A} (cm⁶/s) $\sum C_{D-A}$	R_C (Å)	Conc_{crit} (mol%)
Ho (5I_7)→Nd ($^4I_{13/2}$)	2, 3, 4 (58; 41,9; 0,1%)	$(8,3 \pm 1,2) \times 10^{-41}$		
Ho (5I_7)→Nd		$(8,3 \pm 1,2) \times 10^{-41}$	$10,4 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,1$
Ho (5I_7)→Tb (7F_0)	1, 2 (93; 7%)	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-40}$		
Tb (7F_1)	0, 1 (77; 23%)	$(3,5 \pm 0,5) \times 10^{-39}$		
Tb (7F_2)	0, 1 (94; 6%)	$(4,1 \pm 0,6) \times 10^{-39}$		
Tb (7F_3)	1, 2, 3 (60; 39,5; 0,5%)	$(6,7 \pm 1,0) \times 10^{-40}$		
Tb (7F_4)	4, 5, 6 (64; 35,5; 0,5%)	$(6,6 \pm 1,0) \times 10^{-42}$		
Tb (7F_5)	8, 9 (94; 6%)	$(5,7 \pm 0,9) \times 10^{-46}$		
Ho (5I_7)→Tb		$(8,5 \pm 1,3) \times 10^{-39}$	$22,5 \pm 0,6$	$0,14 \pm 0,01$
Ho (5I_7)→Eu (7F_6)	0, 1, 2 (78; 21; 1%)	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-38}$		
Eu (7F_5)	3, 4, 5 (5; 92; 3%)	$(5,3 \pm 0,8) \times 10^{-42}$		
Eu (7F_4)	6, 7 (97; 3%)	$(3,2 \pm 0,5) \times 10^{-43}$		
Eu (7F_3)	9, 10 (98; 2%)	$(6,3 \pm 0,9) \times 10^{-48}$		
Ho (5I_7)→Eu		$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-38}$	$25,0 \pm 0,6$	$0,12 \pm 0,01$

Tabela IV.6. Microparâmetros para a transferência de desativação do nível 5I_6 do Ho^{3+} para os ions de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no cristal de YLF a 300K.

Efeitos de desativação do nível 5I_6 do Ho^{3+}				
Transferência não radiativa	n° de fônons (% de cada fônons)	C_{D-A} (cm^6/s) $\sum C_{D-A}$	R_c (Å)	$Conc_{crit}$ (mol%)
$Ho (^5I_6) \rightarrow Nd (^4I_{15/2})$	8, 9 (67; 33%)	$(6,5 \pm 1,0) \times 10^{-55}$		
$Nd (^4I_{13/2})$	2 (100%)	$(4,7 \pm 0,7) \times 10^{-42}$		
$Ho (^5I_6) \rightarrow Nd$		$(4,7 \pm 0,7) \times 10^{-42}$	$4,9 \pm 0,1$	$14,0 \pm 1,1$
$Ho (^5I_6) \rightarrow Tb (^7F_0)$	6 (100%)	$(5,0 \pm 0,7) \times 10^{-49}$		
$Tb (^7F_1)$	5, 6 (97; 3%)	$(2,0 \pm 0,3) \times 10^{-47}$		
$Tb (^7F_2)$	4, 5 (90; 10%)	$(4,8 \pm 0,7) \times 10^{-46}$		
$Tb (^7F_3)$	2, 3 (18; 82%)	$(3,0 \pm 0,4) \times 10^{-43}$		
$Tb (^7F_4)$	0, 1 (95; 5%)	$(5,2 \pm 0,8) \times 10^{-39}$		
$Tb (^7F_5)$	3, 4 (32; 68%)	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-41}$		
$Ho (^5I_6) \rightarrow Tb$		$(5,2 \pm 0,8) \times 10^{-39}$	$15,9 \pm 0,4$	$0,42 \pm 0,03$
$Ho (^5I_6) \rightarrow Eu (^7F_6)$	3, 4 (97; 3%)	$(7,2 \pm 1,1) \times 10^{-44}$		
$Eu (^7F_5)$	0, 1 (83; 17%)	$(9,7 \pm 1,5) \times 10^{-40}$		
$Eu (^7F_4)$	1, 2 (78; 22%)	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-39}$		
$Eu (^7F_3)$	5 (100%)	$(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-44}$		
$Ho (^5I_6) \rightarrow Eu$		$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-39}$	$13,6 \pm 0,3$	$0,67 \pm 0,05$

Tabela IV.7. Microparâmetros para a transferência de desativação do nível ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} para os íons de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no cristal de YLF a 300K.

Efeitos de desativação do nível ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+}				
Transferência não radiativa	n° de fônons (% de cada fônons)	C_{D-A} (cm^6/s) $\sum C_{D-A}$	R_C (Å)	$Conc_{crit}$ (mol%)
Er (${}^4I_{13/2}$)→Nd (${}^4I_{15/2}$)	0, 1 (73; 27%)	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-40}$		
Nd (${}^4I_{13/2}$)	6, 7, 8 (13; 84; 3%)	$(3,4 \pm 0,5) \times 10^{-46}$		
Er (${}^4I_{13/2}$)→Nd		$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-40}$	$10,9 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$
Er (${}^4I_{13/2}$)→Tb (7F_0)	2, 3 (64; 36%)	$(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-41}$		
Tb (7F_1)	3, 4 (80; 20%)	$(8,8 \pm 1,3) \times 10^{-42}$		
Tb (7F_2)	4, 5 (88; 12%)	$(5,7 \pm 0,9) \times 10^{-43}$		
Tb (7F_3)	5, 6, 7 (24; 73; 3%)	$(7,7 \pm 1,2) \times 10^{-45}$		
Tb (7F_4)	8, 9, 10 (48; 49; 3%)	$(6,4 \pm 1,0) \times 10^{-48}$		
Tb (7F_5)	12, 13 (91; 9%)	$(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-52}$		
Er (${}^4I_{13/2}$)→Tb		$(2,7 \pm 0,4) \times 10^{-41}$	$8,2 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$
Er (${}^4I_{13/2}$)→Eu (7F_6)	3, 4, 5, 6 (2; 60; 36; 2%)	$(5,4 \pm 0,8) \times 10^{-43}$		
Eu (7F_5)	8, 9 (96; 4%)	$(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-47}$		
Eu (7F_4)	10, 11 (95; 5%)	$(2,6 \pm 0,4) \times 10^{-49}$		
Eu (7F_3)	9, 10 (98; 2%)	$(9,3 \pm 1,4) \times 10^{-55}$		
Er (${}^4I_{13/2}$)→Eu		$(5,4 \pm 0,8) \times 10^{-43}$	$4,3 \pm 0,1$	22 ± 2

Tabela IV.8. Microparâmetros para a transferência de desativação do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} para os ions de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no cristal de YLF a 300K.

Efeitos de desativação do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+}				
Transferência não radiativa	n° de fônons (% de cada fônon)	C_{D-A} (cm⁶/s) $\sum C_{D-A}$	R_C (Å)	Conc_{crit} (mol%)
$Er (^4I_{11/2}) \rightarrow Nd (^4I_{15/2})$	8 (100%)	$(3,1 \pm 0,5) \times 10^{-53}$		
$Nd (^4I_{13/2})$	1 (100%)	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-40}$		
$Er (^4I_{11/2}) \rightarrow Nd$		$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-40}$	$9,0 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$
$Er (^4I_{11/2}) \rightarrow Tb (^7F_0)$	5, 6 (79; 21%)	$(2,8 \pm 0,4) \times 10^{-48}$		
$Tb (^7F_1)$	5 (100%)	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-46}$		
$Tb (^7F_2)$	3, 4 (31; 69%)	$(6,0 \pm 0,9) \times 10^{-45}$		
$Tb (^7F_3)$	2 (100%)	$(6,8 \pm 1,0) \times 10^{-42}$		
$Tb (^7F_4)$	0, 1 (57; 43%)	$(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-39}$		
$Tb (^7F_5)$	4, 5 (91, 9%)	$(9,2 \pm 1,4) \times 10^{-42}$		
$Er (^4I_{11/2}) \rightarrow Tb$		$(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-39}$	$13,8 \pm 0,3$	$0,64 \pm 0,05$
$Er (^4I_{11/2}) \rightarrow Eu (^7F_6)$	2, 3 (79, 21%)	$(8,5 \pm 1,3) \times 10^{-43}$		
$Eu (^7F_5)$	0, 1 (98; 2%)	$(2,2 \pm 0,3) \times 10^{-39}$		
$Eu (^7F_4)$	2, 3 (98; 2%)	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-39}$		
$Eu (^7F_3)$	5 (100%)	$(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-43}$		
$Er (^4I_{11/2}) \rightarrow Eu$		$(3,4 \pm 0,5) \times 10^{-39}$	$15,4 \pm 0,4$	$0,46 \pm 0,04$

Através dos microparâmetros e das concentrações críticas de desativadores podemos obter conclusões importantes a respeito dos processos de desativação dos níveis laser superior e inferior dos íons de Ho^{3+} e de Er^{3+} .

Para o íon de Ho^{3+} os resultados mostraram que os íons de Eu^{3+} e de Tb^{3+} são os melhores íons desativadores do nível laser inferior $^5\text{I}_7$. Contudo, esses íons introduzem uma forte desativação na população do nível laser superior, sendo esse efeito não desejável ao laser devido a dificuldade de inversão da população. Por outro lado, o íon de Nd^{3+} mostrou-se como melhor desativador pois introduzir o menor efeito de diminuição na população do segundo estado excitado (nível laser superior) além de apresentar uma razoável desativação do nível laser inferior quando comparado relativamente com as constantes C_{D-A} dos outros íons desativadores. Verificando as concentrações críticas para o Nd^{3+} em ambos os efeitos de desativação, concluímos que concentrações de aproximadamente 1,5mol% de Nd^{3+} devem introduzir uma grande diminuição na população do nível $^5\text{I}_7$ (nível inferior) devido a diminuição do tempo de vida do nível através do caminho alternativo de desativação eficiente além de introduzir pequenas perdas na população do nível $^5\text{I}_6$ (nível superior) já que a concentração crítica de desativação do nível $^5\text{I}_6$ pelo Nd^{3+} é de aproximadamente 14mol%.

No sistema Er^{3+} , observamos que o Nd^{3+} é sem dúvida o melhor íon desativador. Primeiramente devido a ressonância existente entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} e $^4\text{I}_{15/2}$ do Nd^{3+} , facilitando desse modo a transferência de energia de desativação do nível laser inferior. Outro fator positivo, é que o íon de Nd^{3+} não introduz perdas consideráveis na população do nível laser superior para concentrações inferiores a 2mol%. Conforme pode ser verificado nas tabelas IV.7 e IV.8, a melhor concentração de Nd^{3+} deve ser menor que 2mol%.

Portanto, comparando os efeitos de desativação causados nos níveis laser superior e inferior, verificamos que em ambos os sistemas aqui estudados (Ho^{3+} e Er^{3+}), o desativador mais preeminente é o íon de Nd^{3+} introduzido na rede com uma concentração da ordem de 1,5mol%, para minimizar o efeito de depopulação do nível laser superior tanto do Ho^{3+} como do Er^{3+} , além de produzir um eficiente processo de desativação do nível laser inferior, como era desejado.

Capítulo

V

Resultados

Medidas da Evolução Temporal das
Emissões por Excitação Laser Pulsada

V.1. Materiais e métodos

V.1.1. Preparação das amostras

Através dos parâmetros microscópicos de interação, apresentados nas tabelas IV.5 a IV.8, foi possível observar que o melhor íon desativador é o Nd^{3+} tanto para a emissão em $2,9\mu\text{m}$ do Ho^{3+} como para a emissão em $2,75\mu\text{m}$ do Er^{3+} , sendo que sua concentração é da ordem de $1,5\text{mol}\%$ em ambos os sistemas.

Baseado nesses resultados, foram crescidos os cristais de Ho:Nd:YLF e Er:Nd:YLF , utilizando o método de Czochralski. As concentrações foram determinadas pela técnica de absorção ótica que consiste em comparar alguns picos de absorção ótica do cristal codopado com os cristais simplesmente dopado cujas concentrações foram determinadas anteriormente.

Ho:Nd:YLF : $[\text{Ho}^{3+}] = (1,5 \pm 0,1) \text{ mol}\%$ $[\text{Nd}^{3+}] = (1,2 \pm 0,1) \text{ mol}\%$	Er:Nd:YLF : $[\text{Er}^{3+}] = (1,7 \pm 0,1) \text{ mol}\%$ $[\text{Nd}^{3+}] = (1,2 \pm 0,1) \text{ mol}\%$
---	---

Essas amostras foram cortadas e polidas de tal forma que ficassem com boa qualidade ótica evitando o espalhamento da emissão. O eixo c está localizado perpendicular ao plano de incidência da luz e na direção vertical. As seguintes espessuras foram utilizadas:

$\text{Ho:Nd:YLF} : (3,20 \pm 0,05) \text{ mm}$	$\text{Er:Nd:YLF} : (2,90 \pm 0,05) \text{ mm}$
---	---

Com esses dois cristais codopados e com os cristais simplesmente dopados ($\text{Ho}(0,7\%):\text{YLF}$ e $\text{Er}(1,0\%):\text{YLF}$), efetuamos as medidas de tempos de vida da fluorescência dos níveis $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$ do Ho^{3+} e $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} . A finalidade dessas medidas é determinar a diminuição desses tempos na presença do íon de Nd^{3+} e avaliar a eficiência de transferência de energia nos processos de desativação do nível laser inferior do Ho^{3+} em $2,9\mu\text{m}$ e do Er^{3+} em $2,75\mu\text{m}$, e verificar os efeitos de depopulação do nível laser superior.

V.1.2. Sistema de emissão com resolução temporal

Utilizando um sistema de emissão com resolução temporal de $1\mu\text{s}$, descrito na figura V.1, é possível medir as curvas de decaimento luminescente dos níveis eletrônicos. Esse sistema é praticamente idêntico ao sistema de espectroscopia de emissão luminosa (seção IV.1.3), sendo constituído também por um laser pulsado de Nd:YAG (Brilhant B da Quantel) com gerador de segundo harmônico e um OPO sintonizável que é bombeado pelo segundo harmônico em 532nm com 5ns e 10Hz .

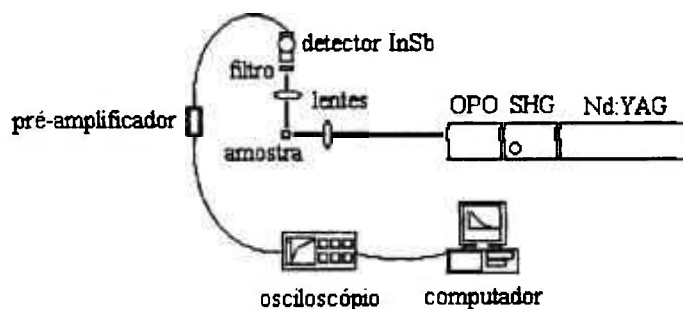


Figura V.1. Arranjo experimental para medidas de tempos de vida.

Neste sistema foi possível obter as curvas de decaimento luminescente dos níveis 5I_6 (com emissão em $2,9\mu\text{m}$) e 5I_7 ($2,0\mu\text{m}$) do Ho^{3+} , $^4I_{11/2}$ ($2,75\mu\text{m}$) e $^4I_{13/2}$ ($1,5\mu\text{m}$) do Er^{3+} e $^4F_{3/2}$ ($1,06\mu\text{m}$) do Nd^{3+} , tanto para as amostras simplesmente dopadas (Ho:YLF , Er:YLF e Nd:YLF) como nas codopadas com Nd^{3+} (Ho:Nd:YLF e Er:Nd:YLF). Foram utilizadas excitações laser seletivas em 982nm e 1502nm no caso do Er^{3+} , em 1151nm e 1948nm para o Ho^{3+} e em 864nm para o Nd^{3+} .

As energias de bombeamento foram de aproximadamente 15mJ , sendo que o feixe de bombeamento também foi focalizado na amostra. A emissão foi coletada perpendicularmente à excitação por uma lente de CaF_2 com distância focal de 10cm . Foram utilizados cinco filtros de banda passante estreita da Reynard Corporation para selecionar as emissões em 2900nm e 2000nm para as transições $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ e $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ do Ho^{3+} , em 2730nm e 1500nm para as transições $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} e em 1064nm para a transição do Nd^{3+} em $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. Esses filtros possuem largura típica de $\pm 20\text{nm}$ e foram colocados na entrada da janela do detector de InSb refrigerado a 77K . O sinal detectado foi amplificado por um pré amplificador rápido operando na faixa de 1MHz e registrado num osciloscópio digital de dois canais da Tecktronix (TDS-410A) com saída interfaceada num microcomputador PC pela porta GPIB.

V.2. Resultados e discussões

V.2.1. Obtenção das curvas de decaimento luminescente

Conforme descrevemos anteriormente, foram obtidas as curvas de decaimento dos níveis 5I_6 e 5I_7 do Ho^{3+} , $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} e $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} , cuja finalidade é a de verificar o efeito introduzido pelo Nd^{3+} nos níveis laser superior e inferior dos sistemas Ho^{3+} e Er^{3+} . Essas curvas de decaimento são apresentadas nas figuras V.2 e V.3. As amplitudes foram normalizadas de tal forma que o sinal possui intensidade 1 em $t=0$, assim os resultados obtidos para os diversos sistemas são comparáveis sendo que possamos observar visualmente a dependência no tempo.

Para verificarmos se os decaimentos obtidos apresentavam uma característica puramente exponencial, foram realizados ajustes com as funções exponenciais de primeira ordem, onde observamos que para os sistemas simplesmente dopados, como no caso do $Ho:YLF$, $Er:YLF$ e $Nd:YLF$, as curvas ajustadas passavam perfeitamente pelos pontos experimentais. Isso já era esperado pois esses sistemas não apresentam transferência de energia doador-aceitador pois os processos de desativação ocorrem no mesmo íon. Nos casos dos sistemas duplamente dopados ($Ho:Nd:YLF$ e $Er:Nd:YLF$) verificamos que as curvas exponenciais simples não mais ajustavam-se aos pontos experimentais devido ao processo de transferência de energia entre íons diferentes. Essas curvas de decaimento passam a ter uma dependência com outras ordens do tempo, principalmente o termo \sqrt{t} de acordo com as expressões de Inokuti-Hirayama (III.35), Yokota-Tanimoto (III.37) e Burshtein (III.39). Efetuando-se os ajustes utilizando essas expressões, poderemos estudar as transferências de energia dos íons ativadores (Ho^{3+} e Er^{3+}) para o íon aceitador Nd^{3+} , com e sem o auxílio da migração de excitação. Isso será discutido na seção V.2.4 onde iremos tratar sobre o assunto da migração de excitação no processo de transferência de energia.

As curvas de decaimento para os níveis do Ho^{3+} , Er^{3+} e Nd^{3+} são apresentados na figura V.2 e V.3, onde também foram determinados os tempos de vida desses níveis utilizando ajustes exponenciais. Esses tempos de vida representam uma média nas transições envolvidas do sistema já que as curvas exponenciais não ajustam perfeitamente os pontos experimentais para os sistemas codopados.

Figura V.2. Curvas de decaimento dos níveis 5I_6 e 5I_7 do Ho^{3+} ajustados por exponenciais com os respectivos tempos de vida nos sistemas $\text{Ho}(0,7\% \text{Ho}(1,5\%):\text{Nd}(1,2\%):\text{YLF}$ com excitação em 1151nm e 1948nm, bem como para o nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} no sistema $\text{Nd}(1,3\%):\text{YLF}$ com excitação em 1064nm

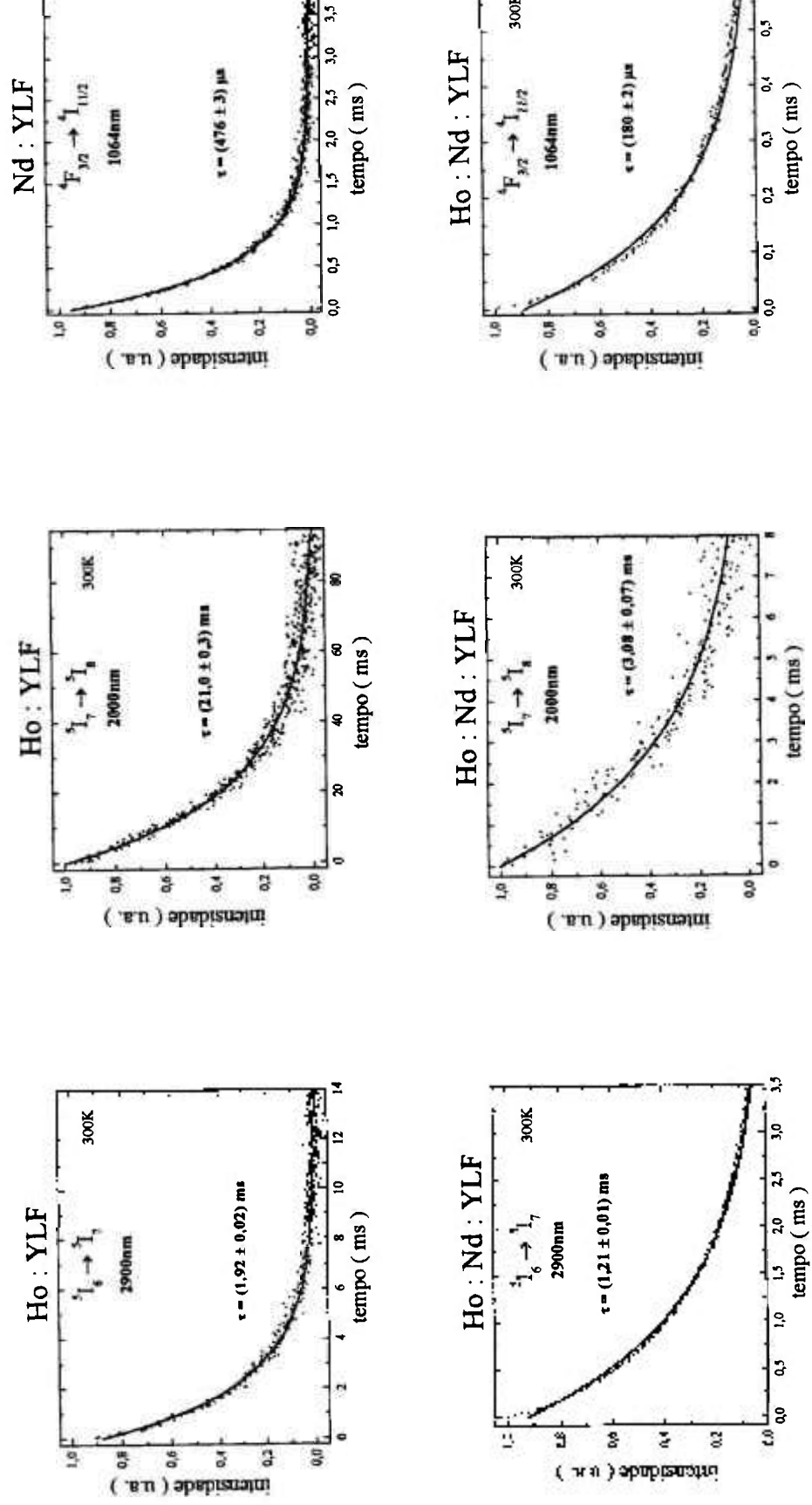
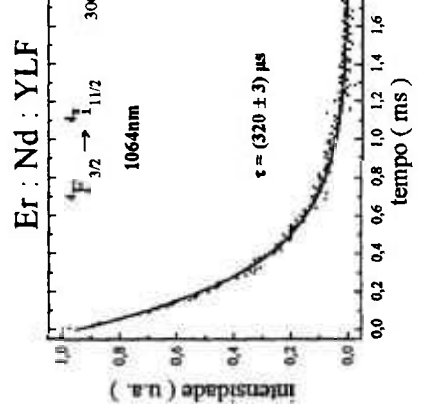
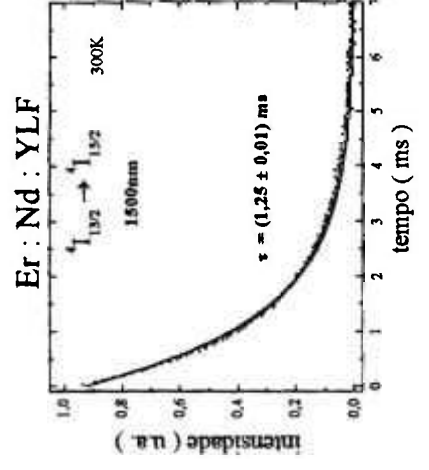
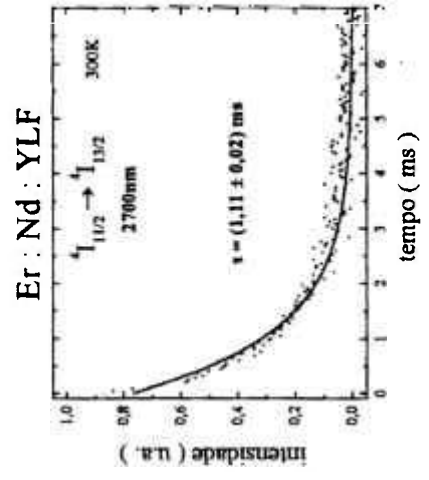
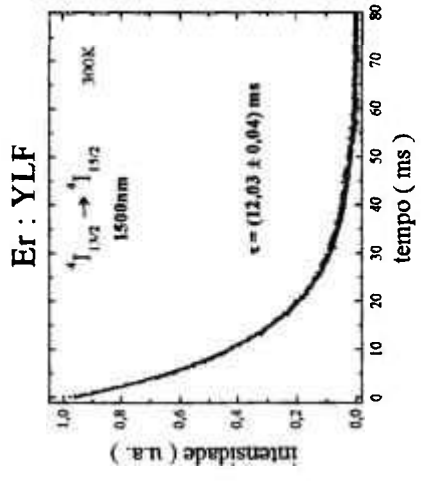
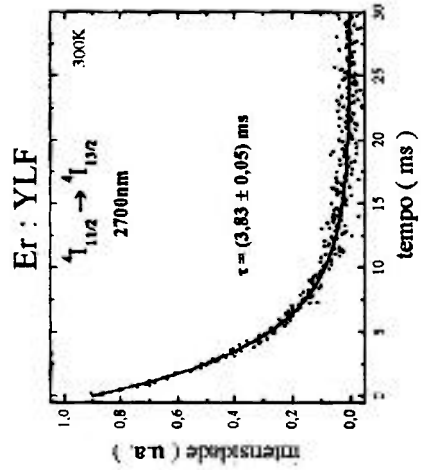


Figura V.3. Curvas de decaimento dos níveis ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} e ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} ajustados por exponenciais com os respectivos tempos de vida nos $\text{Er}(1,0\%):\text{YLF}$, $\text{Er}(1,7\%):\text{Nd}(1,2\%):\text{YLF}$ e $\text{Nd}(1,3\%):\text{YLF}$, com excitação em 982nm (${}^4I_{11/2}$), 1502nm (${}^4I_{13/2}$) e 864nm (${}^4F_{3/2}$).



V.2.2. Eficiência de transferência de energia

Conforme vimos anteriormente, os decaimentos luminescentes para os sistemas duplamente dopados envolvem processos de transferência de energia por migração de excitação e que teoricamente são descritos por funções não exponenciais. Experimentalmente verificamos que as curvas de decaimento também apresentaram uma característica não exponencial, sendo necessário um estudo dos processos de migração para esses sistemas (será apresentado na secção V.2.4). Contudo, os valores médios obtidos para os tempos de vida dos níveis servem para verificarmos o efeito causado pelo Nd^{3+} nos sistemas Er^{3+} e Ho^{3+} .

Para obtermos a eficiência de transferência de energia doador-aceitador dos níveis $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$ do Ho^{3+} e $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} para o Nd^{3+} , devemos determinar a razão das áreas sob as curvas experimentais do decaimento da fluorescência. Sabemos que a eficiência relativa de luminescência do doador η/η_0 representa uma eficiência na qual a excitação é desativada através dos caminhos radiativo e não radiativo do próprio doador sem incluir a desativação por transferência de energia para o aceitador. Essa eficiência está relacionada com a razão entre as áreas das curvas normalizadas de decaimento nos sistemas com aceitador e sem aceitador. Os valores obtidos para as áreas sob as curvas de decaimento fluorescente representam os tempos de decaimento dos níveis do doador, sendo que, nos sistemas sem aceitador essa área é igual ao tempo de vida do doador cujo valor deve ser próximo ao obtido pelo ajuste exponencial apresentado nas figuras V.2 e V.3. Para o sistema com aceitador essa área é um tempo característico de desativação que é diferente do tempo ajustado pela exponencial simples. Logo, a eficiência relativa de luminescência é dada por:

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

onde η_0 é a eficiência de luminescência do nível doador sem o aceitador dado pela expressão $\eta_0 = \frac{1}{\tau_D} + W_m$ sendo que $\eta_0 < 1$. $I_{D-A}(t)$ é a intensidade de fluorescência do nível doador na presença do aceitador e $I_D(t)$ é a intensidade de fluorescência do mesmo nível, porém sem o aceitador.

Através da eficiência relativa de luminescência é possível determinar a eficiência relativa de transferência do doador para o aceitador (η_t/η_0), sendo dada por:

$$\frac{\eta_t}{\eta_0} = 1 - \frac{\eta}{\eta_0} \quad \text{V.2}$$

Portanto através das curvas experimentais dos níveis laser superior e inferior dos íons de Ho^{3+} e Er^{3+} apresentadas nas figuras V.2 e V.3, foi possível determinar a eficiência relativa de luminescência do doador e conseqüentemente a eficiência relativa de transferência de energia experimental. Esses resultados são apresentados nas tabelas V.1 e V.2.

Tabela V.1. Áreas sob as curvas de decaimento dos níveis $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$ do Ho^{3+} e $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} e valores das eficiências relativa de luminescência e de transferência de energia.

Sistemas	Transições	Área (ms)
Ho(0,7%):YLF	$^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ (2900nm)	$1,94 \pm 0,04$
	$^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (2000nm)	$20,2 \pm 0,4$
Nd(1,3%):YLF	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (1064nm)	$0,48 \pm 0,01$
Ho(1,5%):Nd(1,2%):YLF	$^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ (2900nm)	$1,12 \pm 0,02$
	$^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (2000nm)	$3,09 \pm 0,06$
	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (1064nm)	$0,175 \pm 0,003$
Níveis	η/η_0	η_t
$^5\text{I}_6$	$0,58 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,01$
$^5\text{I}_7$	$0,153 \pm 0,004$	$0,85 \pm 0,02$
$^4\text{F}_{3/2}$	$0,35 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,02$

Tabela V.2. Áreas sob as curvas de decaimento dos níveis $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} e $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} e valores das eficiências relativa de luminescência e de transferência de energia.

Sistemas	Transições	Área (ms)
Er(1,0%):YLF	$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (2700nm)	$3,85 \pm 0,08$
	$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1500nm)	$12,0 \pm 0,2$
Nd(1,3%):YLF	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (1064nm)	$0,48 \pm 0,01$
Er(1,7%):Nd(1,2%):YLF	$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (2700nm)	$0,84 \pm 0,02$
	$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1500nm)	$1,16 \pm 0,02$
	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (1064nm)	$0,31 \pm 0,01$
Níveis	η/η_0	η_t
$^4\text{I}_{11/2}$	$0,22 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,02$
$^4\text{I}_{13/2}$	$0,097 \pm 0,003$	$0,90 \pm 0,03$
$^4\text{F}_{3/2}$	$0,64 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,01$

Nas figuras abaixo estão ilustrados esquematicamente as eficiências de transferências de energias envolvidas nos sistemas Ho:Nd e Er:Nd.

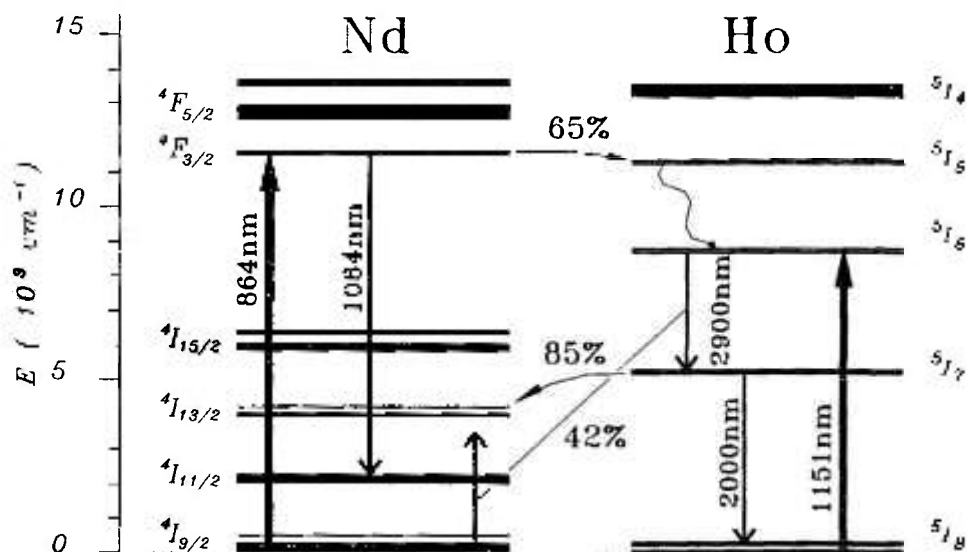


Figura V.4. Diagrama dos processos de transferência de energia que ocorrem no sistema Ho(1,5%):Nd(1,2%):YLF com as respectivas eficiências de transferência.

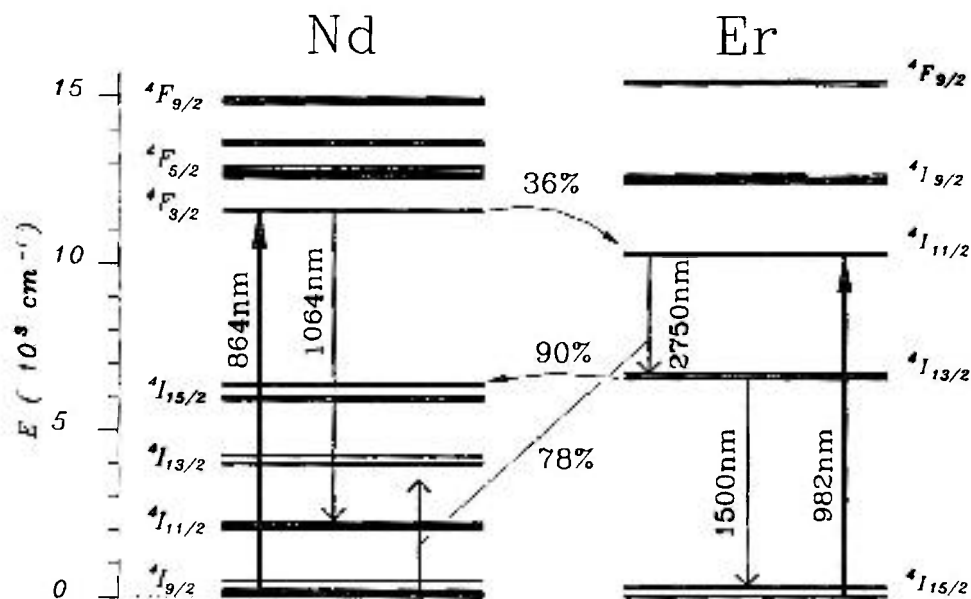


Figura V.5. Diagrama dos processos de transferência de energia que ocorrem no sistema Er(1,7%):Nd(1,2%):YLF com as respectivas eficiências de transferência.

Nas figuras V.4 e V.5 pode-se observar os efeitos causados pelo Nd^{3+} nos sistemas Ho:Nd e Er:Nd. Para o sistema com Ho^{3+} , verificou-se que embora o Nd^{3+} introduza uma desativação ou depopulação por relaxação cruzada não desejável no nível laser superior de 42%, observa-se que sua presença aumenta a eficiência de desativação do nível laser inferior para 85% diminuindo o tempo de vida deste nível de 20ms para 3ms. Isto é favorável ao sistema laser do Ho^{3+} em $2,9\mu\text{m}$. Outro fato importante é que o Nd^{3+} (1,2mol%) apresenta uma eficiência de transferência do nível $^4\text{F}_{3/2}$ para o nível $^5\text{I}_5$ do Ho^{3+} de 65% mostrando que o Nd^{3+} além de ser um bom desativador do nível laser inferior também apresenta-se como um ótimo sensibilizador transferindo eficientemente sua energia aos níveis superiores do Ho^{3+} e dessa forma contribuindo para a ação laser.

Já no sistema Er:Nd observa-se que a desativação do nível laser inferior apresenta uma eficiência de 90%, isso ocorre devido a ressonância entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} e $^4\text{I}_{15/2}$ do Nd^{3+} facilitando a transferência de energia de desativação deste nível. Por outro lado, a presença do Nd^{3+} (1,2mol%) também introduz o efeito de depopulação de 78% do nível laser superior do Er^{3+} por relaxação cruzada sendo este um efeito não favorável à ação laser. Outro fato não favorável está relacionado com a baixa eficiência de transferência de sensibilização do nível $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} para o nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} em apenas 36% se quisermos utilizá-lo como ion sensibilizador do Er^{3+} .

Comparando os dois sistemas verificamos que o sistema Ho:Nd é mais favorável para testes de ação laser pulsado. Comparando-se a razão entre a eficiência de desativação do nível laser inferior com o efeito de depopulação do nível laser superior verifica-se que o efeito líquido do Nd^{3+} no Ho^{3+} é duas vezes maior do que no Er^{3+} conforme os resultados abaixo:

$$\text{Sistema Ho:Nd: } R = \frac{\eta_{\text{inf.}}}{\eta_{\text{sup.}}} = \frac{85}{42} = 2,02 \quad \text{Sistema Er:Nd: } R = \frac{\eta_{\text{inf.}}}{\eta_{\text{sup.}}} = \frac{90}{78} = 1,15$$

V.2.3. Estudo da conversão ascendente

Um dos processos que introduz perdas para a ação laser nos sistemas com Nd^{3+} é a relaxação cruzada ou “quenching” que, como vimos, é uma transferência de energia que ocorre entre o nível laser superior e os primeiros estados excitados do íon de Nd^{3+} . Além desse, existem outros processos que depopulam os níveis laser do sistema. Os mais importantes são produzidos por conversão ascendente da excitação e estão relacionados com as absorções dos estados excitados “excited state absorption of pumping radiation” (ESAPR) ou com a conversão ascendente por transferência de energia cooperativa “energy-transfer up-conversion” (ETU). Como vimos na seção III.2.1.3, o ESAPR está relacionado com a absorção seqüencial de dois fótons de bombeamento, sendo que o primeiro fóton popula um estado intermediário e o segundo fóton promove o íon a um estado mais excitado gerando uma fluorescência no visível. Já o ETU envolve uma transferência de energia entre dois íons distintos, sendo que cada um absorve um fóton do bombeamento populando o estado metaestável.

Ambos processos causam efeitos não desejáveis no desempenho dos meios laser, devendo ser minimizados, uma vez compreendidos seus mecanismos de atuação. Algumas características deixam clara a diferença entre os processos de ESAPR e de ETU. Entre elas podemos destacar que no ESAPR, o tempo de excitação ou tempo de subida é instantâneo ocorrendo numa escala da ordem da largura do pulso de bombeamento que é de alguns ns no nosso caso. Esse processo é ilustrado na figura V.6 (ESAPR). No ETU o tempo de excitação ocorre em escalas mais longas, da ordem de μs , pois o processo consiste em uma transferência de energia entre dois íons no estado excitado, conforme a figura abaixo. Dessa forma a compreensão dos processos de ESAPR e ETU, complementarará os estudos até agora efetuados, aumentando o conhecimento dos processos de transferência de energia envolvidos, conferindo um nível de entendimento maior dos sistemas.

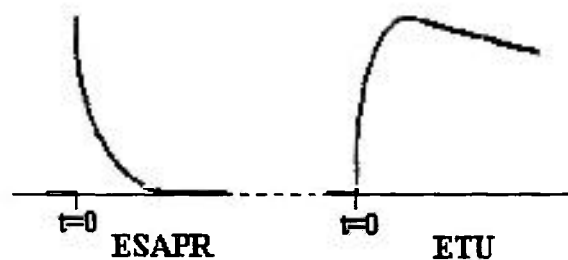


Figura V.6. Processos de ESAPR e ETU: diferença no tempo de excitação.

A investigação dos processos de conversão ascendente foram efetuadas nos sistemas Er:YLF, Er:Nd:YLF, Ho:YLF e Ho:Nd:YLF, utilizando o arranjo experimental descrito na seção V.1.2 com excitações laser pulsadas em 982nm para os sistemas com Er^{3+} e 1151nm para os sistemas com Ho^{3+} .

Após o bombeamento, observou-se as emissões luminosas na região do visível confirmando a existência dos processos de conversão ascendente nesses sistemas. A principal emissão no sistema Er:YLF ocorreu na região do verde em 555nm. Outras emissões em 526nm, 670nm e 851nm também foram observadas. No sistema Ho:YLF foi verificado apenas uma única emissão com pico em 655nm (região do vermelho).

Com o objetivo de identificar qual o tipo de processo de conversão ascendente que estava ocorrendo nas amostras, medimos as curvas de luminescência das principais emissões dos sistemas Er:YLF e Ho:YLF, com um sistema de discriminação temporal com resolução de 20ns. A figura V.7 mostra os resultados obtidos.

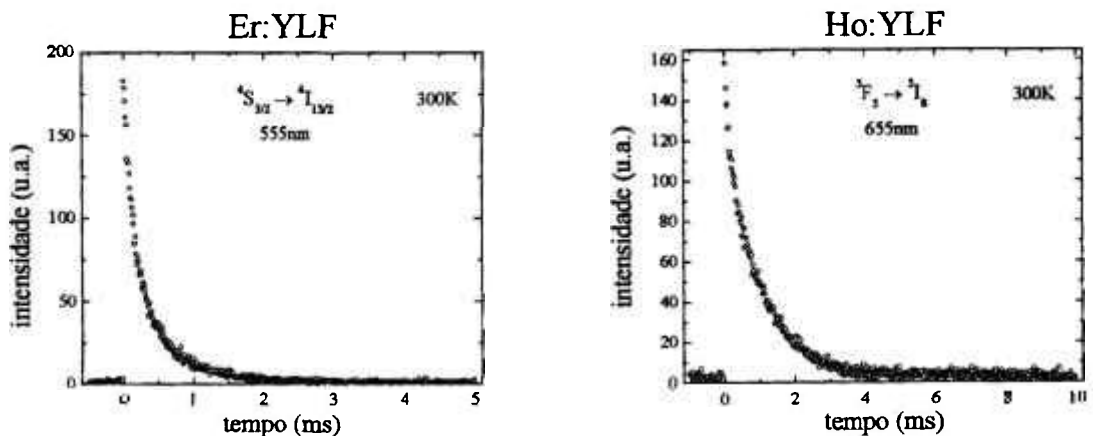


Figura V.7. Intensidade de luminescência devido ao processo de conversão ascendente nos sistemas Er:YLF e Ho:YLF. Foi verificado somente o processo de ESAPR em ambos sistemas (resolução temporal de 20ns).

Observando as curvas de decaimento da fluorescência da figura V.7 concluímos que nos sistemas Er:YLF e Ho:YLF com concentração baixa de ativadores, o tempo de excitação é instantâneo (tempo de subida da fluorescência), compatível com o processo de ESAPR. Na seção III.2.1.3, onde são discutidos os processos de conversão ascendente, vimos que o processo de ESAPR é mais comum em sistemas com baixa concentração de ativadores. Assim, já era esperado que nesses sistemas somente ocorresse ESAPR, sendo que o processo de ETU ocorrerá em sistemas com concentrações maiores de Er^{3+} ou de Ho^{3+} ($> 5\text{mol}\%$).

Após verificarmos a existência das emissões por conversão ascendente, utilizamos o arranjo experimental descrito na seção IV.1.3 e medimos os respectivos espectros de luminescência para a região do visível. As amostras foram excitadas com uma energia de aproximadamente 15mJ e o sinal luminoso emitido foi selecionado pelo monocromador com grades de difração com blaze em 240nm e 1000nm, conforme a região de interesse da medida. Os espectros foram posteriormente corrigidos pela eficiência da grade utilizada.

Os espectros de emissão por conversão ascendente para os cristais de Er:YLF e Er:Nd:YF são apresentados na figura V.8 e para os cristais Ho:YLF e Ho:Nd:YLF na figura V.10.

Para uma melhor compreensão dos sistemas estudados, elaboramos dois diagramas esquemáticos representados nas figuras V.9 para o sistema Er:Nd e na figura V.11 para o sistema Ho:Nd onde são apresentados os possíveis mecanismos de transferências de energia envolvidos entre os íons do sistema capazes de explicar as mudanças ocorridas nos espectros da fluorescência por conversão ascendente.

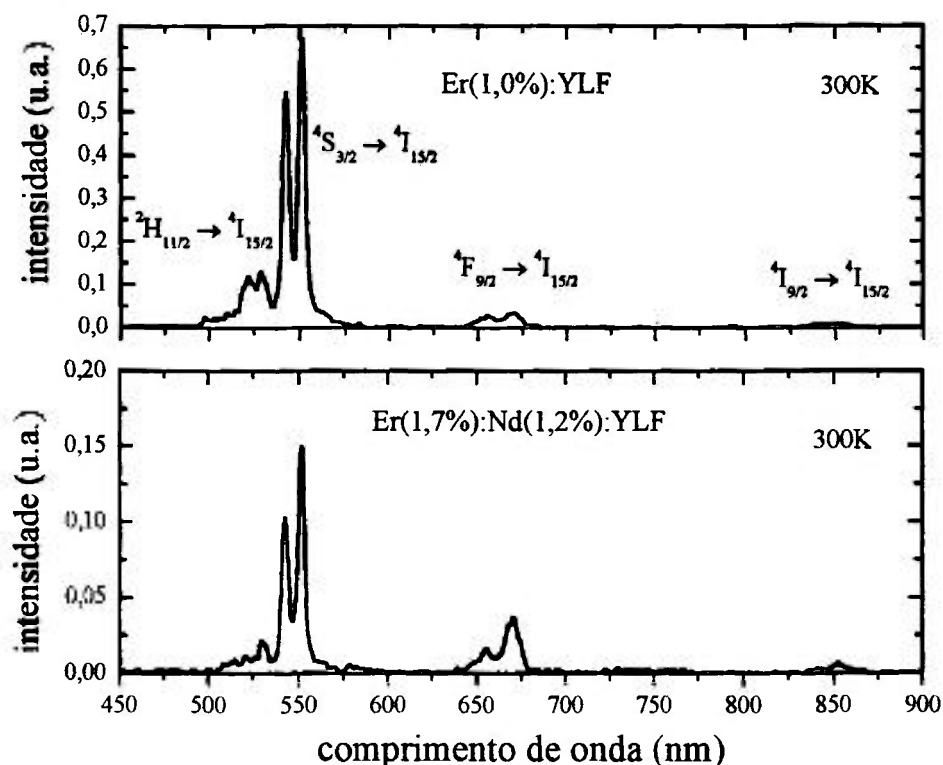


Figura V.8. Espectro de emissão do Er:YLF e Er:Nd:YLF, obtido através do processo de conversão ascendente, sendo bombeados em 982nm (15mJ).

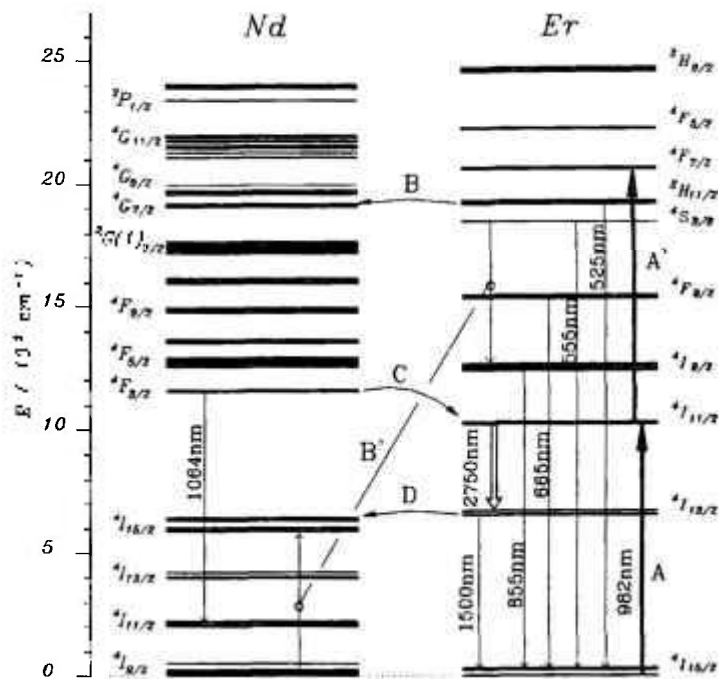


Figura V.9. Diagrama esquemático dos níveis de energia para o sistema Er:Nd onde são apresentadas as emissões devido ao processo de conversão ascendente e as respectivas transferências de energia verificadas pelos espectros de emissões correspondentes.

Analisando primeiramente o sistema Er:Nd:YLF, após o bombeamento em 982nm (seta A), a energia é transferida para o nível $^4I_{11/2}$ que pode absorver outro fóton pelo processo de absorção de estado excitado (ESAPR) transferindo o íon para o estado $^4F_{7/2}$ (seta A'). Verificou-se a existência de várias emissões luminosas na região do visível sendo a principal delas em 555nm, conforme mostra a figura V.8. Esse processo de conversão ascendente produz uma diminuição na população do nível laser superior ($^4I_{11/2}$), já que parte da energia é transferida para os níveis mais altos que decaem para o estado fundamental através da emissão de fótons.

Com a introdução do Nd^{3+} no sistema, verificou-se uma diminuição na intensidade de emissão na região do visível, devido a eficiente transferência de energia que ocorre entre os níveis $^2H_{11/2}$ do Er^{3+} e $^4G_{7/2}$ do Nd^{3+} (seta B) ou pela possível relaxação cruzada indicada pela seta B'. Isso pode ser observado através de dois modos distintos nos espectros de emissão. Em primeiro lugar, verificamos que a emissão em 525nm no sistema Er:Nd praticamente desaparece, fato que caracteriza uma eficiente transferência de energia Er:Nd por processo radiativo. Em segundo lugar, é possível determinar a eficiência de transferência pelo caminho B e B' através do conhecimento das áreas sob as emissões dos dois sistemas. Abaixo são apresentados os valores obtidos para as áreas sob os espectros de emissão dos sistemas Er:YLF e Er:Nd:YLF.

$$\text{Sistema Er: } \int I(\lambda) d\lambda = 10,8 \text{ nm}$$

$$\text{Sistema Er:Nd: } \int I(\lambda) d\lambda = 2,8 \text{ nm}$$

Através da razão entre as áreas, determinamos a eficiência de transferência de energia entre os níveis $^2H_{11/2}$ do Er^{3+} e $^4G_{7/2}$ do Nd^{3+} (seta B) ou pelo processo B' como:

$$\eta_i = 1 - \frac{2,8}{10,8} = 0,74$$

Após essa transferência B, o Nd^{3+} decai não radiativamente até o nível metaestável $^4F_{3/2}$, podendo emitir a radiação em 1064nm ou transferir a energia novamente para o Er^{3+} (seta C), que como vimos na seção V.2.2 é pouco eficiente (apenas 36%). O último processo de transferência de energia que ocorre no sistema está relacionado com a depopulação do nível laser inferior do Er ($^4I_{13/2}$) (seta D) e como vimos na seção V.2.2 é bastante eficiente correspondendo a 90%.

Portanto verificamos que a energia retirada pelo processo de ESAPR praticamente não retorna ao nível laser superior do Er^{3+} ($^4I_{11/2}$), sendo que essa energia é perdida no sistema através dos processos não radiativos ou por emissões radiativas, principalmente em 555nm (Er^{3+}) e 1064nm (Nd^{3+}).

Para os sistemas Ho:YLF e Ho:Nd:YLF obtivemos os espectros de emissão apresentado na figura abaixo.

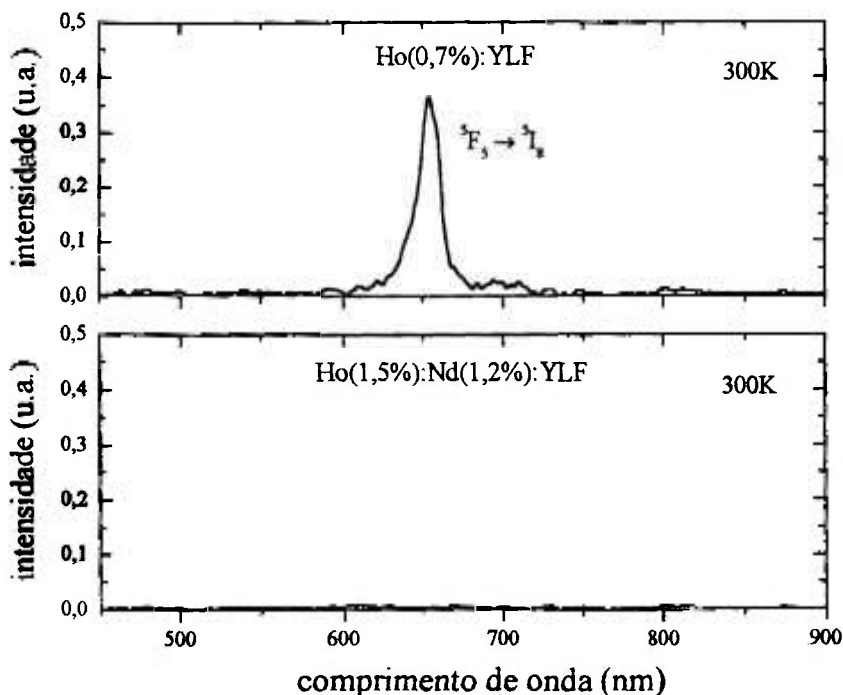


Figura V.10. Espectro de emissão do Ho:YLF e Ho:Nd:YLF, obtido através do processo de conversão ascendente, sendo bombeados em 1151nm (15mJ).

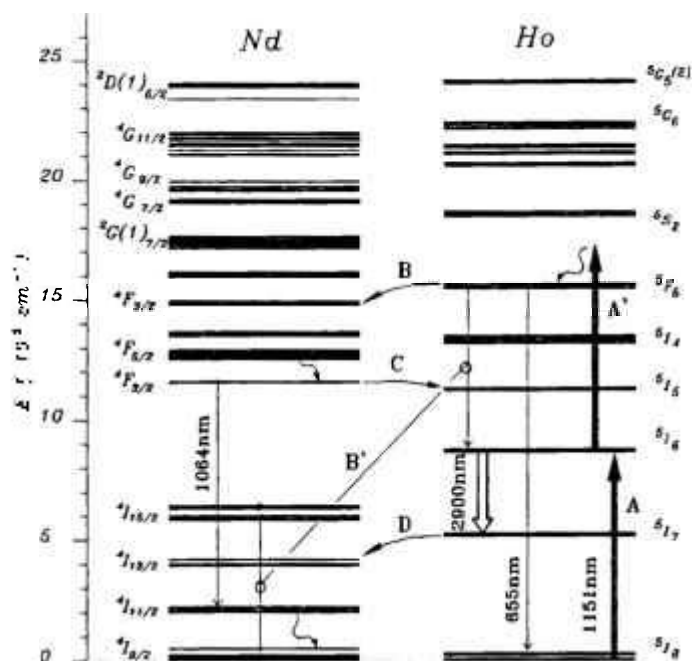


Figura V.11. Diagrama esquemático dos níveis de energia para o sistema Ho:Nd onde é apresentada a emissão devido ao processo de conversão ascendente e as respectivas transferências de energia verificadas pelos espectros de emissões correspondentes.

Utilizando uma excitação em 1151nm ressonante com o nível 5I_6 do Ho^{3+} , foi verificado a existência do processo de conversão ascendente por ESAPR, sendo que o segundo fóton atinge o nível 5F_5 de forma não ressonante. No sistema Ho:YLF observa-se somente uma emissão na região do visível correspondendo a transição $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ cujo comprimento de onda máximo encontra-se em 655nm, conforme é apresentado no espectro de emissão da figura V.10.

Já no sistema Ho:Nd não se observa a emissão em 655nm, como pode ser visto no espectro de emissão. Deste modo a transferência de energia entre os níveis 5F_5 do Ho^{3+} e $^4F_{9/2}$ do Nd^{3+} (seta B) ou B' é muito eficiente, sendo aproximadamente 100%.

Após essa transferência, a energia é transferida não radiativamente para o nível $^4F_{3/2}$ metaestável do Nd^{3+} . O íon pode decair através da emissão radiativa em 1064nm ou transferir a excitação para o nível 5I_5 (Ho^{3+}) (seta C) com eficiência de 65%. Logo, grande parte da energia perdida por conversão ascendente retorna ao nível laser superior (5I_6) do Ho^{3+} com a introdução do Nd^{3+} , facilitando a inversão de população entre os níveis laser. Além desse fato, a presença do Nd^{3+} facilita a desativação do nível laser inferior (5I_7) pela eficiente transferência de energia para o nível $^4I_{13/2}$ (seta D) de 85%.

V.2.4. Estudos da migração de energia nos processos de transferência D→A

Além dos processos de conversão ascendente, outro efeito de fundamental importância para os processos de transferências de energia nesses sistemas é a investigação dos mecanismos de migração de energia entre os íons doadores (Ho^{3+} e Er^{3+}). Esses mecanismos de migração modificam o processo de transferência de energia doador-aceitador (D-A), alterando o tempo de vida dos níveis laser inferior e superior de forma não prevista pelo modelo de transferência de energia sem migração, correspondendo ao método de Inokuti-Hirayama, conforme vimos na seção III.2.2.

Atualmente existem dois modelos distintos para o tratamento da migração de energia no processo de transferência. O primeiro modelo, descrito por Yokota-Tanimoto, consiste em considerar a migração como um processo de difusão de energia contínuo entre os estados do doador. O outro modelo, introduzido por Burshtein, trata a migração de forma discreta, como sendo em saltos entre os íons doadores, também chamado de “hopping model”. Esses processos apresentam critérios de validade e dessa forma devem ser investigados com relação aos resultados obtidos experimentalmente.

Iniciaremos nossos estudos aplicando o modelo de Inokuti-Hirayama que considera apenas o processo de transferência de energia D-A sem incluir a migração de excitação, a fim de verificar o comportamento desse mecanismo nos resultados experimentais. Após esses estudos, utilizaremos os modelos que levam em conta a migração de excitação (Yokota-Tanimoto e Burshtein) para podermos verificar o efeito da migração de energia nos sistemas $\text{Ho}:\text{Nd}$ e $\text{Er}:\text{Nd}$ em baixa concentração.

Baseados nesses estudos podemos entender melhor o papel da migração de energia na transferência direta entre doador-aceitador, possibilitando uma melhor avaliação da utilização de cristais de Er^{3+} e de Ho^{3+} com concentrações maiores para uma mesma concentração de Nd^{3+} (1,2mol%).

V.2.4.1. Modelo de Inokuti-Hirayama

O modelo de Inokuti-Hirayama considera uma transferência de energia D→A sem incluir o mecanismo de migração de energia entre os íons doadores. A intensidade de luminescência do doador para uma interação dipolo-dipolo foi descrita como:

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

onde $\Gamma(1/2)$ é $\sqrt{\pi}$, τ_D é o tempo de vida do nível doador na ausência do aceitador, c_A é a concentração de aceitadores e $c_0^{-1} = 4\pi R_c^3 / 3$ é a concentração crítica de aceitadores.

Para verificarmos a aplicabilidade desse modelo nos sistemas Ho^{3+} e Er^{3+} , utilizamos a expressão acima substituindo as respectivas constantes para os níveis laser superior e inferior. As curvas teóricas e experimentais são apresentadas na figura V.12.

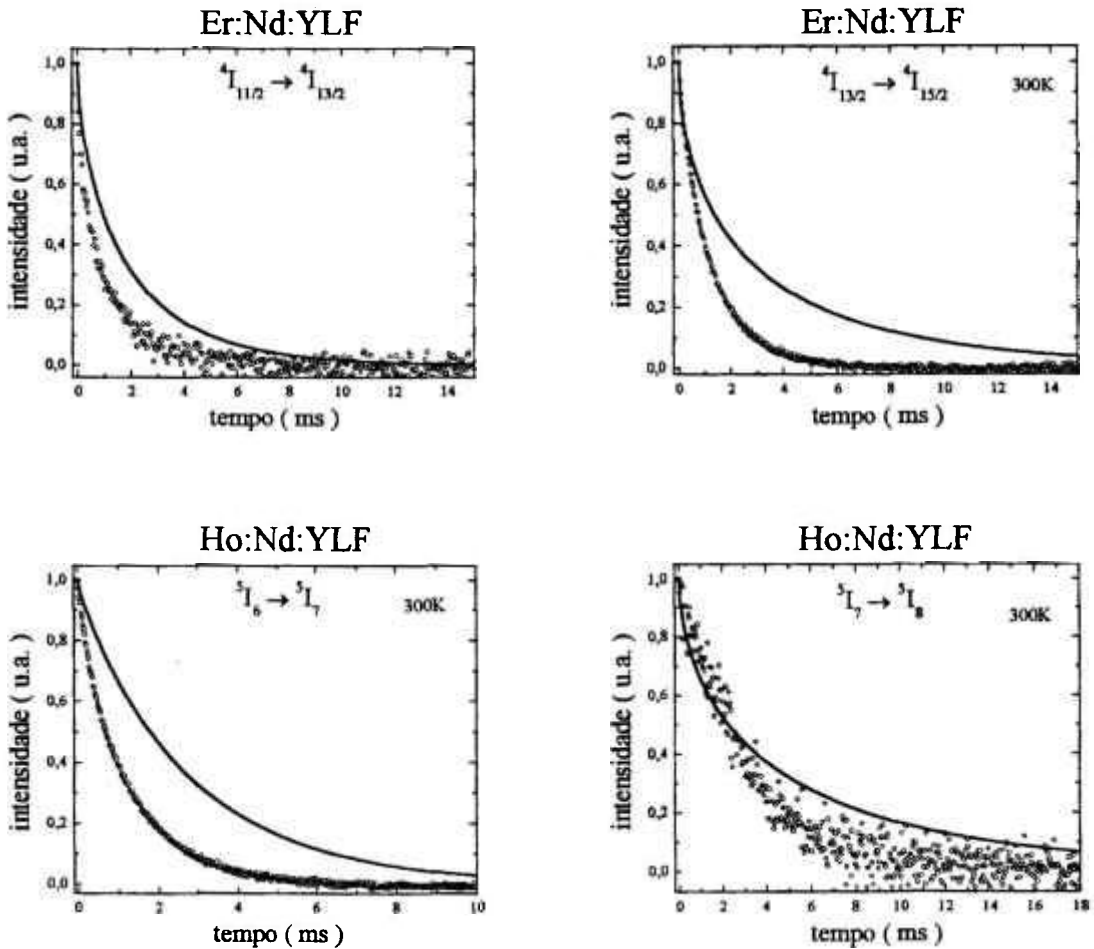


Figura V.12. Utilização do modelo de Inokuti-Hirayama nos sistemas Ho^{3+} e Er^{3+} . A linha sólida corresponde à curva teórica esperada para cada sistema de acordo com τ_D , c_A e c_0 obtidos.

Conforme podemos observar na figura V.12, o nível 5I_7 é o único que apresenta uma curva de decaimento mais próximo ao obtido pelo modelo de Inokuti-Hirayama. Isso significa que a transferência de energia Ho→Nd, para esse nível, envolve uma migração de energia rápida entre os íons de Ho³⁺.

Nos outros casos a curva teórica passa longe dos pontos experimentais, concluindo-se que as transferências de energia para esses níveis são auxiliadas pela migração de energia, sendo, dessa forma, necessário a utilização de modelos que incluem a migração, tais como os modelos de Yokota-Tanimoto e de Burshtein.

V.2.4.2. Modelo de Yokota-Tanimoto

Conforme vimos, existe a necessidade da utilização do modelo de Yokota-Tanimoto para estudarmos os efeitos da migração de energia nos sistemas Ho:Nd e Er:Nd. Nesses casos não é possível ajustar os decaimentos experimentais dos níveis laser superior e inferior utilizando o modelo de Inokuti-Hirayama.

O modelo de Yokota-Tanimoto trata a migração de forma contínua como uma difusão de energia de excitação entre os íons doadores. A intensidade de luminescência para uma interação dipolo-dipolo é dada por:

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

onde $y = D\tau_D R_C^{-2} (t/\tau_D)^{\frac{2}{3}}$ e D , a constante de difusão, é dada por:

$$D = \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}} c_D^{\frac{2}{3}} C_{D-D}$$

Substituindo os parâmetros correspondentes aos níveis 5I_6 e 5I_7 do Ho³⁺ e $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ do Er³⁺ na expressão acima, foi possível determinar a intensidade de luminescência teórica ϕ_{dif} , bem como as respectivas constantes de difusão teórica $D_{teórico}$ para cada nível, conforme é apresentado nos resultados da figura V.13.

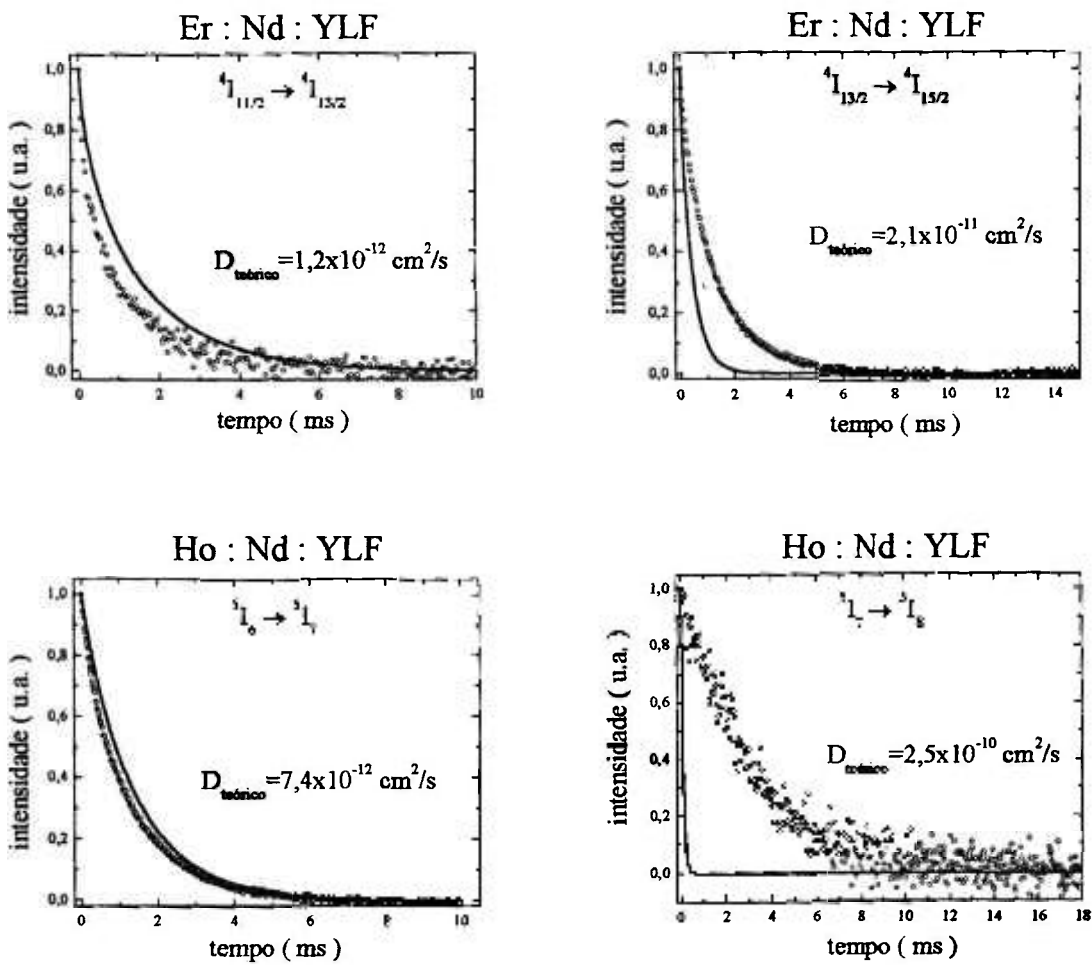


Figura V.13. Utilização do modelo de Yokota-Tanimoto no decaimento da fluorescência nos sistemas Ho^{3+} e Er^{3+} na presença do Nd^{3+} . As respectivas constantes de difusão teóricas $D_{teórico}$ também são indicadas.

Conforme podemos observar na figura acima, as curvas teóricas obtidas pelo modelo de Yokota-Tanimoto também não descrevem os resultados experimentais. Contudo, se forem ajustadas as curvas utilizando esse mesmo modelo de tal forma que passem pelos pontos experimentais, encontraremos as constantes de difusão ajustadas ($D_{ajustado}$) que descreverão os processos de migração de energia nos sistemas laser. Essas curvas ajustadas são apresentadas na figura V.14 onde indicamos as respectivas constantes de difusão ajustadas para os dois primeiros estados excitados do Ho^{3+} e do Er^{3+} na presença do Nd^{3+} .

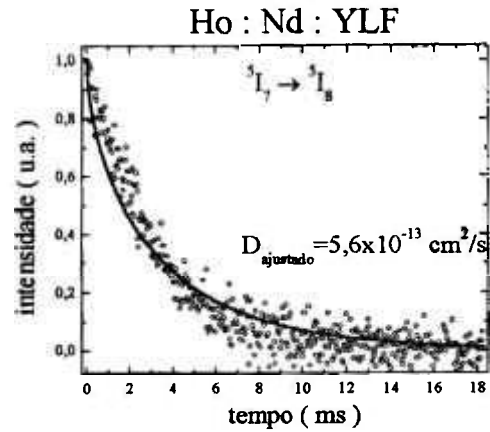
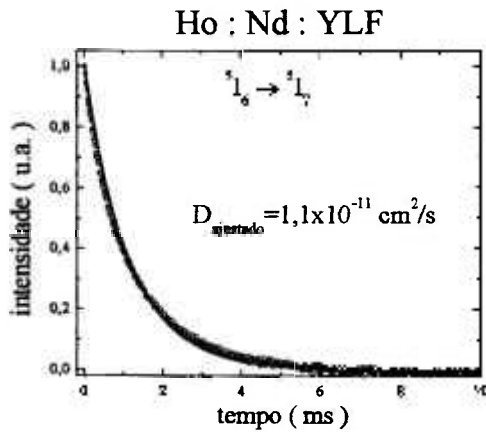
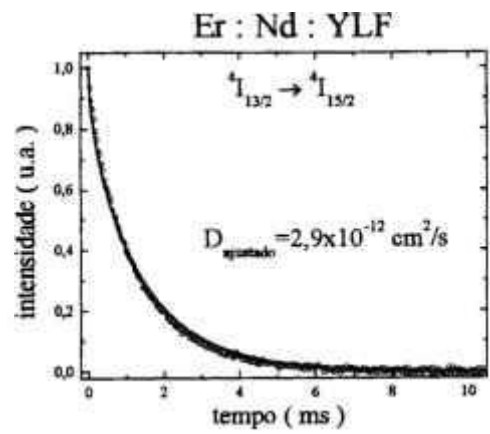
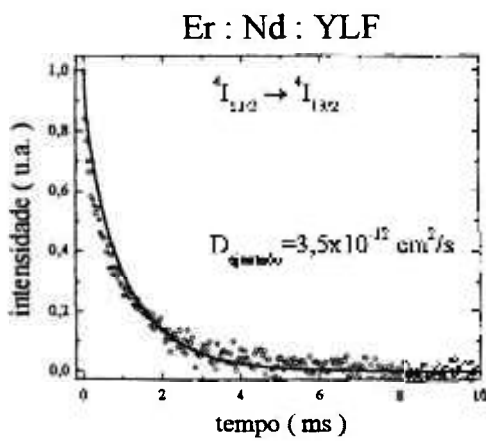


Figura V.14. Curvas ajustadas utilizando o modelo de Yokota-Tanimoto nos sistemas Ho^{3+} e Er^{3+} , com os respectivos valores ajustados da constante de difusão $D_{ajustado}$.

V.2.4.3. Modelo de Burshtein

O outro modelo de transferência de energia que considera os processos de migração de energia foi introduzido por Burshtein e trata a migração por saltos entre os íons doadores. A intensidade de luminescência do doador é obtida pela equação:

$$\phi_{salto}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - \gamma\sqrt{t} - \overline{W}t\right)$$

onde τ_D é o tempo de vida do doador sem a presença do aceitador, \overline{W} é a taxa de transferência D→A devido a migração por saltos entre os íons doadores e γ refere-se ao termo da transferência de energia D→A que não inclui a migração de energia.

Como vimos na seção III.2.2, os parâmetros \overline{W} e γ estão relacionados com os parâmetros microscópicos (R_C e C_{D-A}) conforme as expressões abaixo:

$$\gamma = \frac{4\pi^{3/2}}{3} c_A R_{D-A}^3 \frac{1}{\sqrt{\tau_D}} \qquad \overline{W} = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{3/2} \pi R_{D-A}^3 R_{D-D}^3 c_D c_A \frac{1}{\tau_D}$$

onde c_D e c_A são as concentrações de doadores e aceitadores, respectivamente, R_{D-D} e R_{D-A} são os raios críticos para as transferências doador-doador e doador-aceitador.

Utilizando os parâmetros microscópicos obtidos anteriormente para os dois primeiros estados excitados do Ho^{3+} e do Er^{3+} , determinamos os valores teóricos esperados de $\overline{W}_{\text{teórico}}$ e $\gamma_{\text{teórico}}$. A partir deles obtivemos a intensidade de luminescência descrita por ϕ_{salto} descrito pela equação de Burshtein. Analisando esses resultados teóricos (linhas sólidas), foi possível compará-los com as curvas de decaimento experimentais, conforme é apresentado na figura V.15.

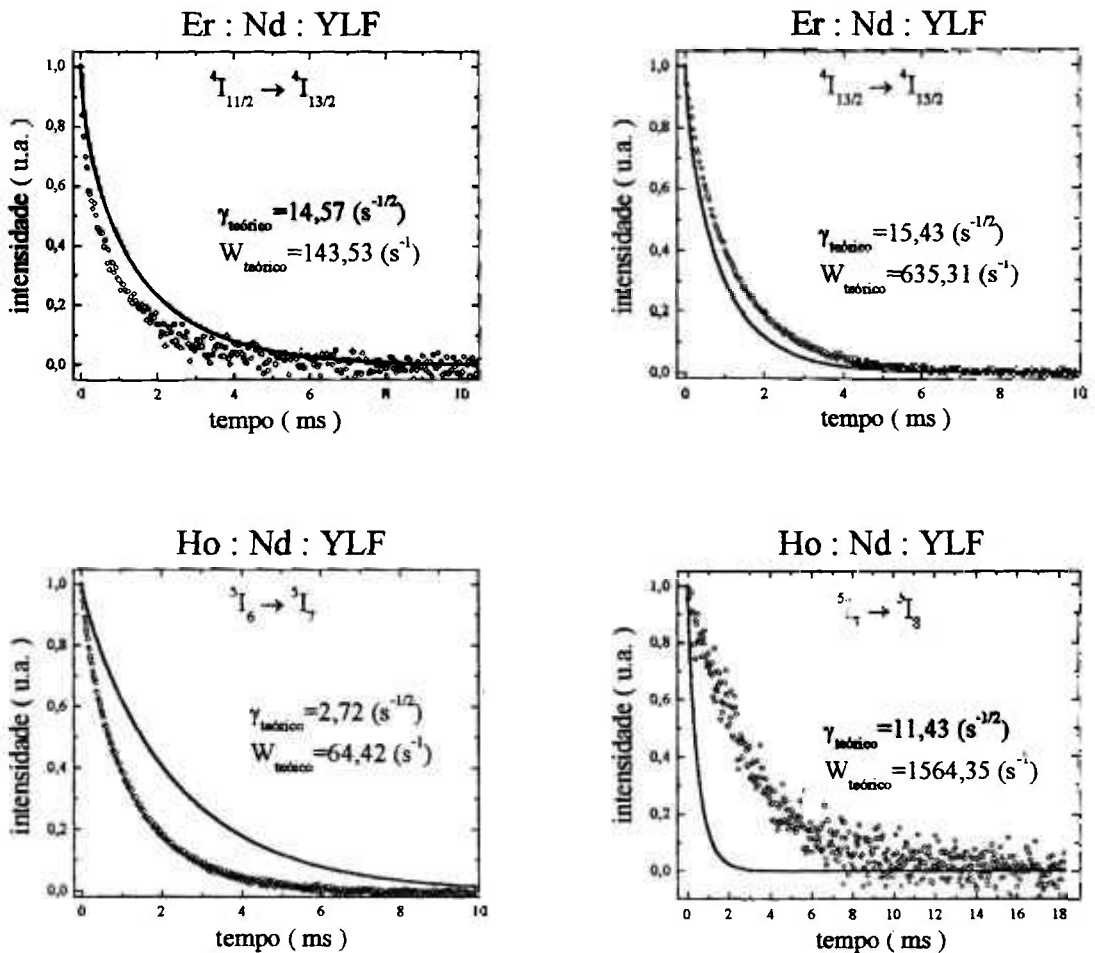


Figura V.15. Utilização do método de Burshtein nos sistemas Ho^{3+} e Er^{3+} com os respectivos parâmetros teóricos de $\overline{W}_{\text{teórico}}$ e $\gamma_{\text{teórico}}$ (linhas sólidas).

Conforme podemos observar os resultados na figura V.15, as curvas teóricas obtidas pelo modelo de Burshtein também não descrevem os resultados experimentais (pontos vazios). Contudo, se utilizarmos o mesmo critério adotado no modelo de Yokota-Tanimoto, poderemos ajustar a curva de Burshtein de tal forma que passem pelos pontos experimentais, e assim encontraremos os parâmetros ajustados \overline{W} ajustado e γ ajustado que descreverão os processos de migração de energia no sistema. Essas curvas ajustadas são apresentadas na figura V.16 com seus respectivos parâmetros ajustados para os sistemas Ho^{3+} e Er^{3+} com Nd^{3+} .

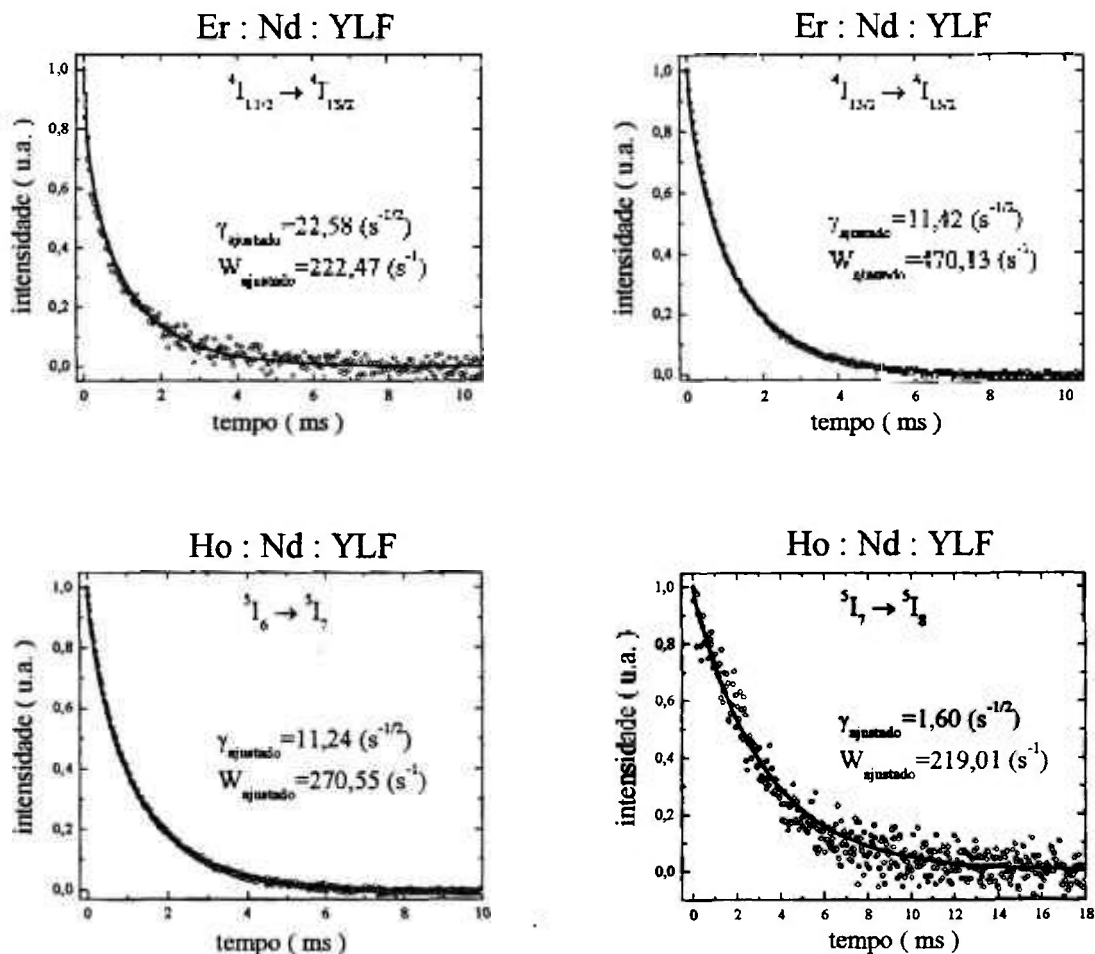


Figura V.16 Curvas ajustadas utilizando o método de Burshtein nos sistemas Ho^{3+} e Er^{3+} , com os respectivos parâmetros ajustados \overline{W} ajustado e γ ajustado.

A linha sólida corresponde aos ajustes efetuados.

V.2.4.4 Comparações entre os modelos de transferência de energia

Os três modelos de transferência de energia utilizados nos sistemas de Er:Nd e de Ho:Nd são amplamente conhecidos na literatura sendo aplicados por diversos grupos de pesquisas. Embora pareçam independentes, esses modelos apresentam características em comum, seja nas interpretações físicas ou mesmo nas relações existentes entre os parâmetros de interação. Algumas dessas características serão apresentadas nesse item, onde também será verificado a validade dos modelos para que seja discutido qual o modelo que melhor descreve uma determinada interação para cada sistema utilizado.

Inicialmente descreveremos as relações existentes entre o modelo de Inokuti-Hirayama e os modelos de Yokota-Tanimoto e Burshtein. Como o modelo de Inokuti-Hirayama trata de uma transferência de energia $D \rightarrow A$ sem incluir a migração de energia, podemos relacioná-la com os modelos de Yokota-Tanimoto e Burshtein excluindo-se os termos relacionados com a migração. Fazendo-se $D = 0$ ($y = 0$) na expressão de Yokota-Tanimoto e $\bar{W} = 0$ na expressão de Burshtein, encontraremos a expressão de Inokuti-Hirayama conforme as relações abaixo:

$$\text{Inokuti-Hirayama: } \phi(t) = \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - \left(\frac{c_A}{c_0} \right) \Gamma \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

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

onde $y = D\tau_D R_C^{-2} (t/\tau_D)^{\frac{2}{3}}$. Fazendo-se $D = 0$ teremos que $\phi(t) = \phi_{dif}(t)$.

$$\text{Burshtein: } \phi_{salto}(t) = \exp \left(-\frac{t}{\tau_D} - \gamma \sqrt{t} - \bar{W}t \right)$$

$$\text{onde } \bar{W} = \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{\frac{3}{2}} \pi R_{D-A}^3 R_{D-D}^3 c_D c_A \frac{1}{\tau_D} \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{4\pi^{\frac{3}{2}}}{3} c_A R_{D-A}^3 \frac{1}{\sqrt{\tau_D}} = \left(\frac{c_A}{c_0} \right) \Gamma \left(\frac{1}{2} \right) \frac{1}{\sqrt{\tau_D}},$$

logo quando $\bar{W} = 0$ teremos $\phi(t) = \phi_{salto}(t)$.

Portanto verificamos que as expressões de Yokota-Tanimoto e de Burshtein reduzem à expressão de Inokuti-Hirayama quando não são incluídos os termos da migração de energia de excitação.

Para o entendimento dos processos de transferência de energia entre doadores e aceitadores nos sistemas estudados, devemos também observar as relações existentes entre os modelos que caracterizam o mecanismo de migração. Logo, é necessário a compreensão dos aspectos físicos que estão relacionados com os modelos de Yokota-Tanimoto e Burshtein a fim de sabermos quais são os critérios de validade de cada modelo e quais dos dois modelos descrevem melhor aos resultados experimentais de transferência de energia.

Conforme vimos na seção III.2.2, no modelo de Yokota-Tanimoto a migração de energia é considerada como uma difusão entre os íons doadores, sendo que o doador excitado está centrado em uma esfera de interação cujo raio R_{dif} é inversamente proporcional à constante de difusão, dado por:

$$R_{dif} = 0,676(C_{D-A} / D)^{1/4}$$

A taxa com que a excitação do doador é transferida para um íon aceitador incluindo o processo de migração é dado por:

$$K_m(dif) = 4\pi D c_A R_{dif}$$

Essa taxa K_m (s^{-1}) também pode ser interpretada como sendo a taxa com que os íons aceitadores entram na esfera de raio R_{dif} no processo de difusão.

Através dessas equações podemos observar que para um sistema onde a constante de difusão D é grande, o raio de interação será pequeno. Isso significa que o aumento da constante de difusão faz com que o raio de interação seja menor, contudo, a taxa K_m com que os íons aceitadores entram nessa esfera de raio R_{dif} aumentará, e como essa taxa está relacionada com a transferência de energia $D \rightarrow A$, concluímos que os mecanismos de migração de energia auxiliam os processos de transferência doador-aceitador. Em outras palavras, verificamos que embora o raio de difusão seja pequeno quando D cresce, a taxa de transferência de energia aumentará pois o número de íons aceitadores que entram na esfera de interação por unidade de tempo será maior.

Já no modelo de Burshtein, ou modelo de migração por saltos, o doador excitado também está centrado em uma esfera de interação cujo raio, R_{salto} , é proporcional ao tempo de salto τ_0 do doador. Esse raio de interação é descrito por:

$$R_{salto} = R_C \left(\frac{\tau_0}{\tau_D} \right)^{1/6}$$

onde R_C é o raio crítico da interação doador-aceitador e τ_D é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador.

O tempo de salto τ_0 corresponde ao tempo em que a excitação permanece no doador, sendo menor que o tempo de vida do nível doador τ_D . τ_0 é dado por:

$$\tau_0 \cong \left(\frac{27}{8\pi^3} \right) (C_{D-A} C_D^2)^{-1}$$

A taxa com que a energia do doador é transferida para um aceitador, também está relacionada com a taxa com que os íons aceitadores entram na esfera de interação e é dada por:

$$K_m(\text{salto}) = \left(\frac{\pi}{2} \right) \left(\frac{C_A}{\tau_0} \right) \left(\frac{4\pi R_{\text{salto}}^3}{3} \right) = \overline{W}$$

Logo, podemos verificar que a taxa de transferência de energia D→A será maior quando o tempo de salto for menor. Embora o raio de interação diminua, a taxa de transferência $K_m(\text{salto})$ aumenta pois a frequência de salto aumenta. É interessante notar que o tempo de salto é inversamente proporcional à concentração de íons doadores, e portanto o aumento dessa concentração facilitará a transferência de energia doador-aceitador, como era de se esperar.

Portanto a determinação dos valores das taxas de transferência de energia D→A através dos modelos de difusão $K_m(\text{dif})$ e de salto $K_m(\text{salto}) = \overline{W}$ serão úteis nas comparações entre os modelos de Yokota-Tanimoto e Burshtein.

Utilizando os parâmetros teóricos e ajustados para as curvas de decaimento dos níveis laser superior e inferior dos íons de Ho^{3+} e de Er^{3+} , determinamos as taxas de transferência de energia K_m para ambos os modelos, conforme são apresentados nas tabelas V.4 e V.5.

Tabela V.3. Parâmetros relevantes para o cálculo das taxas de transferência de energia.

Níveis	τ_D (ms)	$C_{D-D} \times 10^{-40}$ (cm ⁶ /s)	$C_{D-A} \times 10^{-40}$ (cm ⁶ /s)	$R_C \times 10^{-8}$ (cm)
⁴ I _{11/2}	3,9	2,348	1,345	8,98
⁴ I _{13/2}	11	40,93	1,511	10,88
⁵ I ₆	3,1	17,4	0,04686	4,94
⁵ I ₇	15,2	580,5	0,8286	10,39
Íons		Concentração (íons/cm ³)		
Er (1,7%)		$c_D = 2,40 \times 10^{20}$		
Ho (1,5%)		$c_D = 2,12 \times 10^{20}$		
Nd (1,2%)		$c_A = 1,69 \times 10^{20}$		

Tabela V.4. Parâmetros relevantes no modelo de Yokota-Tanimoto.

Níveis	$D_{dif}^{teórico}$ (cm ² /s)	$D_{dif}^{ajustado}$ (cm ² /s)	$R_{dif}^{teórico}$ x 10 ⁻⁸ (cm)	$R_{dif}^{ajustado}$ x 10 ⁻⁸ (cm)	$K_m^{teórico}$ (s ⁻¹)	$K_m^{ajustado}$ (s ⁻¹)
⁴ I _{11/2}	$1,2 \times 10^{-12}$	$3,5 \times 10^{-12}$	7,0	5,3	177,5	396,1
⁴ I _{13/2}	$2,1 \times 10^{-11}$	$2,9 \times 10^{-12}$	3,5	5,7	1563,3	354,1
⁵ I ₆	$7,4 \times 10^{-12}$	$1,1 \times 10^{-11}$	1,9	1,7	300,1	403,9
⁵ I ₇	$2,5 \times 10^{-10}$	$5,6 \times 10^{-13}$	1,6	7,5	8621,8	88,8

Tabela V.5. Parâmetros relevantes no modelo de Burshtein.

Níveis	τ_0 (ms)	R_{salto} 10 ⁻⁸ (cm)	$\gamma_{teórico}$ (s ^{-1/2})	$\gamma_{ajustado}$ (s ^{-1/2})	$\bar{W}_{teórico}$ (s ⁻¹)	$\bar{W}_{ajustado}$ (s ⁻¹)
⁴ I _{11/2}	8,17	10,14	14,6	22,6	143,5	222,5
⁴ I _{13/2}	0,46	6,42	15,4	11,4	635,3	470,1
⁵ I ₆	1,40	4,33	2,7	11,2	64,4	270,6
⁵ I ₇	0,042	3,89	11,4	1,6	1564,4	219,0

Utilizando os valores teóricos e ajustados das taxas de transferência de energia obtidos através dos métodos de difusão e salto, criamos os gráficos das figuras V.17 e V.18, onde pode-se observar as diferenças existentes entre os modelos teóricos e os resultados experimentais.

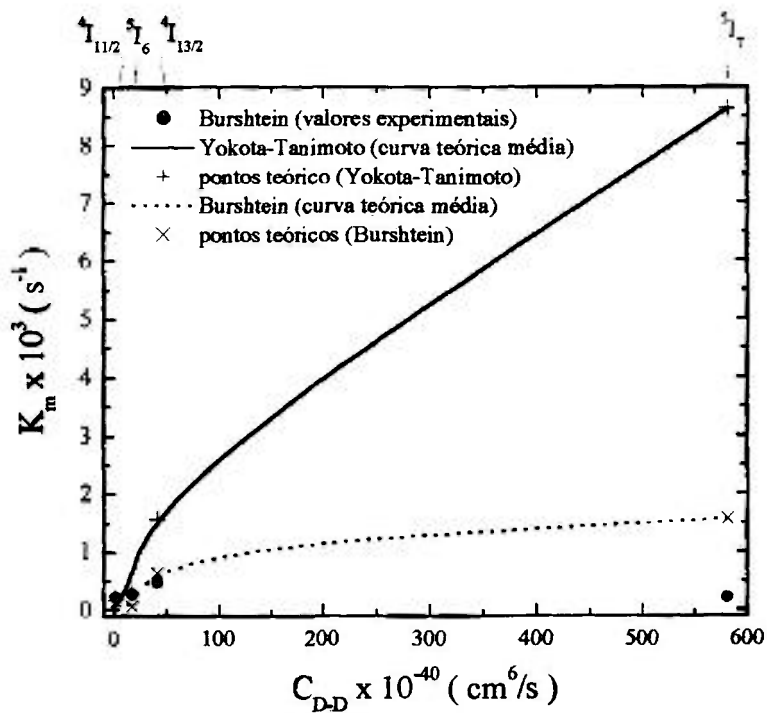


Figura V.17. Resultados obtidos para as taxas de transferência de energia teóricas (calculada utilizando os microparâmetros de interação) e ajustadas (experimentais) obtidas através dos modelos de Yokota-Tanimoto (difusão) e Burshtein (salto).

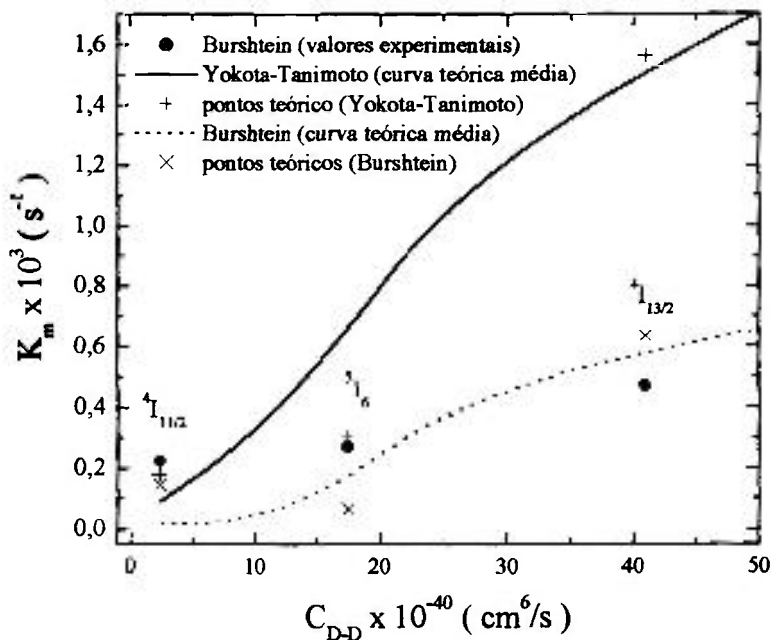


Figura V.18. Detalhes das diferenças entre as curvas teóricas obtidas pelos modelos de Yokota-Tanimoto e de salto Burshtein.

As figuras V.17 e V.18 são importantes para compararmos os resultados teóricos obtidos pelos modelos de Yokota-Tanimoto e de Burshtein com os resultados experimentais. Essa comparação permite avaliar o comportamento da migração no processo de transferência de energia $D \rightarrow A$.

Verificamos que o modelo de Yokota-Tanimoto apresenta uma grande variação na taxa de transferência de energia teórica (K_m) comparada com os resultados experimentais em função do aumento da constante C_{D-D} . Porém quando C_{D-D} é pequeno, da ordem de $2 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$, o modelo de migração por difusão (Yokota-Tanimoto) se ajusta melhor ao valor experimental, sendo que este caso ocorre no processo de transferência do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} .

Com o modelo de Burshtein (migração por salto) verificamos que este modelo ajusta-se ao comportamento experimental observado para os níveis doadores 5I_6 e $^4I_{13/2}$ onde $C_{D-D} \approx (15 \text{ a } 40) \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$.

Para o nível 5I_7 do Ho^{3+} entretanto verificamos que nenhum dos modelos ajusta-se ao resultado experimental. Os valores teóricos apresentam uma taxa de transferência de energia muito maior do que o valor ajustado experimentalmente. Isso deve ser uma consequência do alto valor de C_{D-D} sendo nesse caso da ordem de $580 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$. Experimentalmente observamos que ocorre uma saturação no aumento da taxa de transferência assistida por migração da excitação com relação ao aumento de C_{D-D} . Essa saturação começa a ocorrer por volta de $C_{D-D} \approx 100 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$.

Portanto podemos concluir que os níveis laser superior e inferior do Ho^{3+} e do Er^{3+} seguem os modelos de migração de energia conforme descrito abaixo:

$^4I_{11,2}$: Modelo de Yokota-Tanimoto (difusão)	5I_6 : Modelo de Burshtein (salto)
$^4I_{13,2}$: Modelo de Burshtein (salto)	5I_7 : Não segue nenhum modelo de migração (saturação)

Após determinado a validade de cada modelo de migração para cada nível do Ho^{3+} e do Er^{3+} podemos estimar os efeitos da migração nos processos de transferência de energia variando-se a concentração dos íons ativadores, utilizando-se as seguintes expressões para cada taxa de transferência de energia associado aos modelos de difusão e de salto:

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

$$K_m(\text{salto}) = \bar{W} = 20c_A c_D (C_{D-D} C_{D-A})^{1/2}$$

Variando a concentração de doadores c_D nas expressões acima e mantendo fixo a concentração de aceitadores c_A de Nd em 1,2 mol%, foi possível determinar as curvas de decaimento luminescente para cada concentração utilizando-se as expressões de Yokota-Tanimoto (equação III.37) para o nível ${}^4I_{11/2}$ e de Burshtein (equação III.39) para os níveis ${}^4I_{13/2}$ e 5I_6 , e com isso obter as eficiências de luminescência para cada caso. O tempo característico de decaimento da fluorescência τ está relacionado com o valor da integração da intensidade versus o tempo.

A figura V.19 ilustra os valores calculados de τ em função da concentração de ativadores para os níveis do Er^{3+} , bem como para o nível 5I_6 do Ho^{3+} .

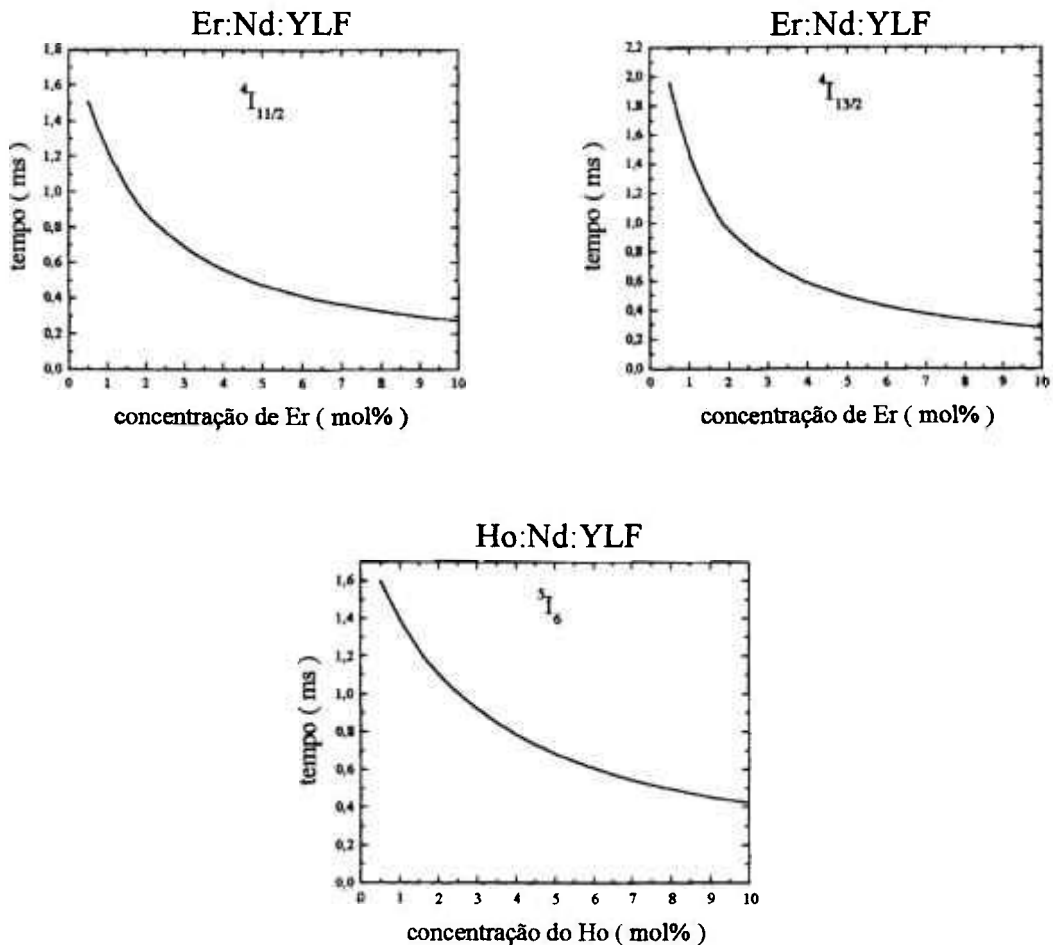


Figura V.19. Tempos de decaimento variando a concentração dos íon ativadores obtidos através das áreas sob as curvas de luminescência pelos modelos de Yokota-Tanimoto (${}^4I_{11/2}$) e de Burshtein (${}^4I_{13/2}$ e 5I_6).

A curva do tempo de vida para o nível 5I_7 do Ho^{3+} não foi determinada pois nenhum dos modelos de migração ajustou com o valor experimental encontrado, conforme a figura V.17. Contudo, o tempo de vida deste nível diminuiu de 21ms para 3ms no cristal de $\text{Ho}(1,5\text{mol}\%):\text{Nd}(1,2\text{mol}\%):\text{YLF}$. Nesse caso, o efeito do Nd^{3+} já é muito grande, diminuindo a eficiência de luminescência para 0,14.

Podemos determinar a eficiência relativa de luminescência e a eficiência relativa de transferência conforme as expressões V.1 e V.2:

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

onde η_0 é a eficiência de luminescência do nível doador sem a presença do Nd^{3+} .

Na figura V.20 são apresentadas as curvas da eficiência relativa calculadas para os níveis do Ho^{3+} e do Er^{3+} variando a concentração de ativadores entre 0,5 e 10mol%.

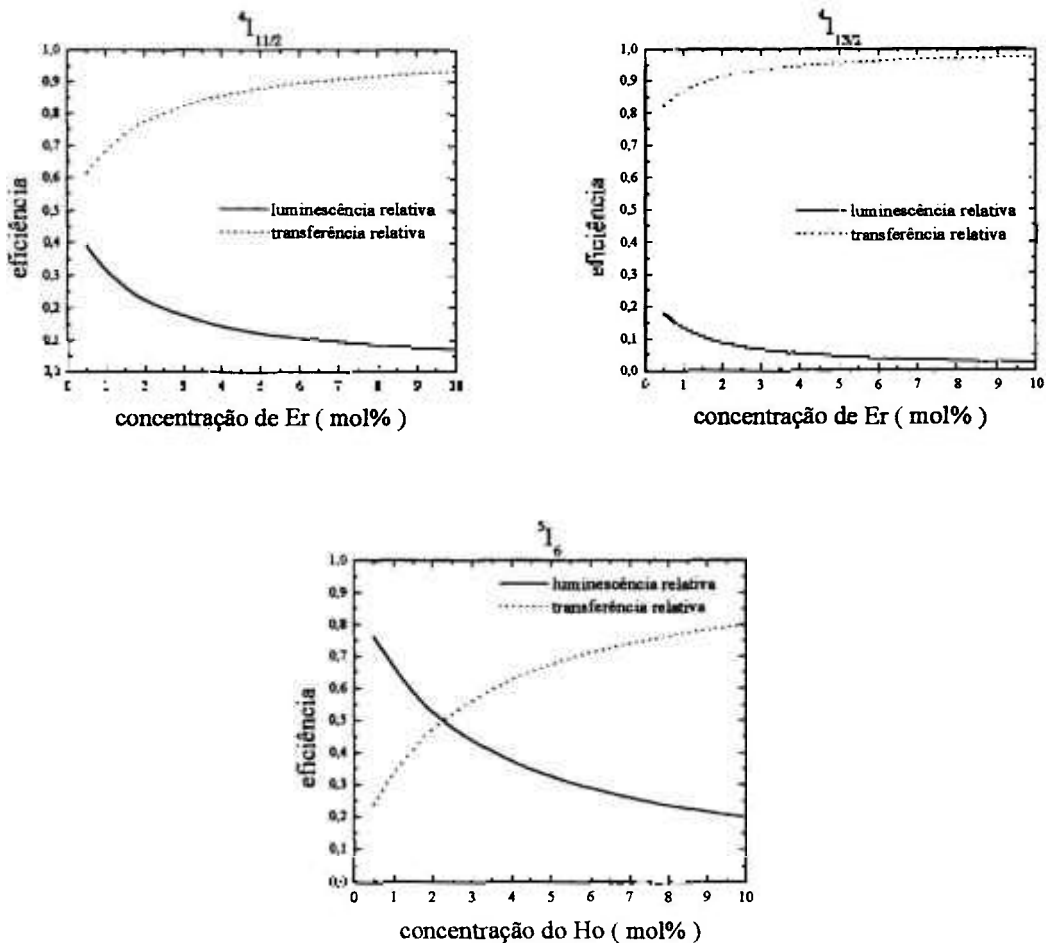


Figura V.20. Eficiências relativas de luminescência e de transferência calculadas variando a concentração de íons ativadores e mantendo fixa a concentração do aceitador (Nd^{3+} em 1,2mol%).

Analisando as curvas da figura V.20 podemos avaliar os efeitos na luminescência dos sistemas Ho:Nd e Er:Nd para uma dada concentração de ativadores mantendo fixa a concentração de Nd em 1,2mol%.

Verifica-se que o aumento da concentração do íon ativador faz com que ocorra uma diminuição na eficiência relativa de luminescência tanto do primeiro como para o segundo estado excitado. Esse efeito não é desejado para os níveis ${}^4I_{11/2}$ do Er^{3+} e 5I_6 do Ho^{3+} já que correspondem aos níveis laser superiores do sistema. Contudo, o aumento na concentração de ativador também acarreta em uma diminuição no tempo de vida do nível laser inferior que é importante para a melhora do desempenho do meio laser ativo.

Portanto os gráficos da figura V.20 servem para verificarmos antecipadamente qual seria a concentração mais favorável do ativador para a ação laser nos sistemas Ho:Nd e Er:Nd, levando-se em conta tanto os efeitos desejáveis de diminuição no tempo de vida do nível laser inferior como a depopulação do nível laser superior.

Outro resultado importante que podemos calcular utilizando os tempos de vida dos níveis descritos na figura V.19 está relacionado com a frequência limite de bombeamento do meio para que não ocorra um acúmulo de população no nível laser inferior capaz de extinguir a ação laser pela diminuição da inversão de população do meio.

Nas curvas de decaimento da figura V.12 e V.13 podemos verificar que para um tempo $t = 4\tau$ temos que a intensidade de luminescência é praticamente extinta, ou seja, não há quase população no primeiro estado excitado. Verifica-se neste caso, que apenas 2% dos íons excitados ainda não retornaram ao estado fundamental, ou seja:

$$e^{-\frac{t}{\tau}} = e^{-\frac{4\tau}{\tau}} = 0,02$$

Com isso podemos determinar a frequência limite de bombeamento para que não acumule população no nível laser inferior tal que:

$$f_{\text{lim.}} (\text{Hz}) = \frac{1}{4\tau}$$

Como o nível 5I_7 não se ajustou a nenhum modelo de migração, não determinamos a frequência limite de bombeamento para o sistema Ho:Nd variando-se a concentração de Ho^{3+} . Porém efetuamos esse estudo para o sistema Er:Nd utilizando-se τ do nível ${}^4I_{13/2}$.

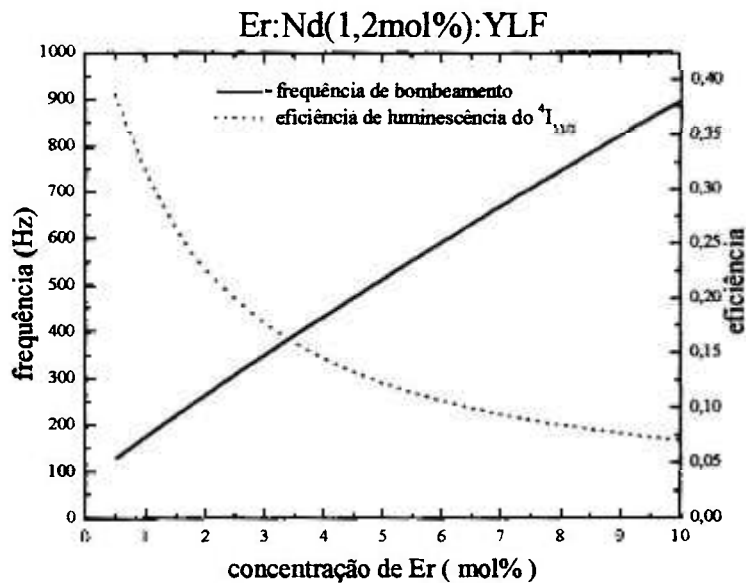


Figura V.21. Frequência limite de bombeamento para o sistema Er:Nd e a respectiva eficiência de luminescência para o nível laser superior ($^4I_{11/2}$) no YLF em função da concentração de Er^{3+} .

Observamos que embora o aumento da concentração diminua o tempo de vida do nível laser inferior ($^4I_{13/2}$) facilitando um aumento na frequência limite de bombeamento do sistema, esse aumento também introduz uma diminuição na eficiência relativa de luminescência do nível laser superior ($^4I_{11/2}$) diminuindo assim a eficiência da ação laser e consequentemente a inversão de população do meio.

No sistema simplesmente dopado Er(1,0mol%):YLF, verificamos que o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ é de aproximadamente 12ms correspondendo a uma frequência limite de bombeamento de 21Hz. Logo com a introdução do Nd(1,2mol%) verifica-se um aumento da frequência limite para 175Hz, e uma diminuição da eficiência relativa de luminescência do nível superior para 0,35.

Para o sistema Ho:Nd, não foi possível determinar a frequência limite de bombeamento variando a concentração de Ho^{3+} , porém podemos determinar a frequência limite para as concentrações utilizadas. No sistema simplesmente dopado de Ho(0,7mol%) no YLF obtivemos um tempo de vida do nível 5I_7 de 21ms, logo a frequência limite de bombeamento para esse sistema será de 12Hz. Já no sistema Ho(1,5mol%) codopado com 1,2mol% de Nd^{3+} obtivemos um tempo de vida para o nível 5I_7 de 3ms, o que implica numa frequência limite de bombeamento de 83Hz.

Capítulo

VI

Conclusões

VI.1. Conclusões

Neste trabalho foram investigados os mecanismos de transferência de energia de desativação dos níveis laser superiores (${}^4I_{11/2}$; 5I_6) e inferiores (${}^4I_{13/2}$; 5I_7) dos íons ativadores de Er^{3+} e Ho^{3+} na presença dos íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} em cristais de $LiYF_4$ (YLF) presentes em pequenas concentrações.

A partir do estudo microscópico correspondente a uma interação entre dois íons, foi possível determinar os parâmetros microscópicos de interação relevantes nos mecanismos de transferência de energia entre íons de mesma espécie (Ho-Ho e Er-Er) e entre espécies diferentes (Ho-Nd, Ho-Tb, Ho-Eu, Er-Nd, Er-Tb e Er-Eu). Foram considerados no cálculo dos microparâmetros os processos de transferência de energia ressonante e os assistidos por fônons.

Através desses parâmetros microscópicos de interação (raio crítico, constante de transferência C_{DA} e concentração crítica de desativadores), obtivemos conclusões importantes a respeito dos processos de transferência de energia de desativação dos níveis laser inferior bem como dos processos de depopulação do nível superior por relaxação cruzada com os níveis excitados mais baixos dos íons desativadores, produzindo o efeito não desejado.

Para o íon de Er^{3+} , os resultados mostraram que o Nd^{3+} é o melhor íon desativador devido a facilidade com que ocorre a transferência de energia entre o nível ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} e o nível ${}^4I_{15/2}$ do Nd^{3+} já que esses são ressonantes. Apesar desse efeito esperado, o íon de Nd^{3+} introduz perdas de população do nível laser superior (${}^4I_{11/2}$) que são minimizados para concentrações inferiores a 2mol%. Verificamos que a melhor concentração de Nd^{3+} deve ser da ordem de 1,3mol% para operar no Er:YLF.

Para o íon de Ho^{3+} , observamos que os melhores desativadores do nível laser inferior 5I_7 são os íons de Eu^{3+} e de Tb^{3+} . Contudo esses íons introduzem uma forte desativação da população do nível laser superior 5I_6 , dificultando a inversão da população do meio. Por outro lado, verificamos que o íon de Nd^{3+} mostrou-se como o melhor desativador do Ho^{3+} pois introduz o menor efeito de depopulação do nível 5I_6 , além de produzir uma eficiente desativação do nível laser inferior. O efeito de depopulação do nível 5I_6 do Ho^{3+} introduzido pelo Nd^{3+} é pequeno já que a concentração crítica desse processo é de aproximadamente 14mol%.

Assim, concluímos que o melhor íon desativador do Er^{3+} e do Ho^{3+} é o Nd^{3+} presente em concentrações da ordem de 1,5mol%.

Baseado nesses resultados verificamos a dependência temporal da fluorescência dos níveis $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$ do Ho^{3+} e $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} nos cristais de Ho:Nd:YLF e de Er:Nd:YLF . A partir dessas curvas de decaimento foi possível determinar as eficiências relativas de luminescência e de transferência para cada caso.

Verificamos experimentalmente que apesar do Nd^{3+} introduzir uma depopulação não desejável do nível laser superior ($^5\text{I}_6$) por relaxação cruzada de 42%, o seu efeito diminui o tempo de vida do nível $^5\text{I}_7$ de 20ms para 3ms sendo favorável ao sistema laser do Ho^{3+} em 2,9 μm . Verificamos também que o nível $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} pode ser considerado como um nível sensibilizador do Ho^{3+} ($^5\text{I}_5$) com eficiência de transferência de 65%, mostrando que o Nd^{3+} além de ser um bom desativador do nível $^5\text{I}_7$ apresenta-se também como um bom sensibilizador do Ho^{3+} .

Para o sistema Er:Nd observamos que a desativação do nível laser inferior $^4\text{I}_{13/2}$ apresenta uma eficiência de 90%, devido a ressonância entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} e $^4\text{I}_{15/2}$ do Nd^{3+} , tornando mais efetiva a transferência de energia neste caso. Por outro lado, a presença do Nd^{3+} (1,2mol%) também introduz o efeito de depopulação de 78% do nível laser superior ($^4\text{I}_{11/2}$) do Er^{3+} por relaxação cruzada, sendo este um efeito não favorável à ação laser do Er^{3+} em 2,75 μm .

A investigação dos processos de conversão ascendente nos cristais simplesmente dopados de Ho:YLF e Er:YLF comparados com os codopados com Nd^{3+} mostrou que o efeito de conversão ascendente no Er^{3+} apresenta intensidade de luminescência parcialmente reduzida na presença do Nd^{3+} . Já no caso do Ho^{3+} , a presença do Nd^{3+} faz com que haja uma transferência de energia não radiativa do nível $^5\text{F}_5$ (Ho^{3+}) para o $^4\text{F}_{9/2}$ (Nd^{3+}) que por sua vez transfere a excitação do estado $^4\text{F}_{3/2}$ para o estado $^5\text{I}_5$ (Ho^{3+}). Assim grande parte da energia utilizada para a conversão ascendente retorna ao nível laser superior ($^5\text{I}_6$) do Ho^{3+} com a introdução do Nd^{3+} , facilitando a inversão de população entre os níveis laser.

Outro processo de fundamental importância para o entendimento dos processos de transferência de energia estudados foram os mecanismos de migração de excitação utilizando os modelos de Inokuti-Hirayama (transferência de energia sem migração), Yokota-Tanimoto (migração com difusão) e Burshtein (migração por saltos entre os

doadores). Foi estabelecido o valor experimental da constante de difusão ou de migração por saltos para as curvas de decaimento luminescente dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} e 5I_6 e 5I_7 do Ho^{3+} .

Verificamos que o modelo de Yokota-Tanimoto (migração por difusão) ajusta-se melhor ao resultado experimental quando C_{D-D} é da ordem de $2 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$, sendo ideal para o nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} . Já o modelo de Burshtein (migração por salto) apresenta-se ideal nos casos onde C_{D-D} é da ordem de $30 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$, ajustando-se melhor para as transferências dos níveis $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} e 5I_6 do Ho^{3+} . Quando C_{D-D} é da ordem de $580 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ nenhum dos modelos descrevem os valores experimentais. Esse é o caso observado para a constante de transferência K_m do nível 5I_7 , onde a contribuição do processo de migração apresenta uma saturação.

Sabendo sobre a validade dos modelos para cada nível do Ho^{3+} e do Er^{3+} determinamos teoricamente as eficiências relativas de luminescência e de transferência nos sistemas $Er:Nd$ e $Ho:Nd$ para uma concentração de Nd^{3+} fixa de 1,2mol%.

Determinamos também as frequências limites de bombeamento de cada meio laser variando a concentração de Er^{3+} . Observamos que no sistema $Er(1,0\text{mol\%}):YLF$ a frequência limite de bombeamento é de 21Hz, sendo muito menor quando comparada com o sistema $Er(1,0\text{mol\%}):Nd(1,2\text{mol\%}):YLF$ que é de 175Hz. Porém, a eficiência de luminescência relativa em $2,75\mu\text{m}$ nesse sistema com Nd^{3+} decai para 0,3.

Estabelecemos que existe um compromisso no aumento da frequência de bombeamento com o aumento da concentração de Er^{3+} e a perda de eficiência de luminescência em $2,75\mu\text{m}$.

Para o sistema $Ho:Nd$, não foi possível determinar a frequência limite de bombeamento em função da concentração de Ho^{3+} , já que os modelos de migração não ajustam o resultado experimental para nível 5I_7 . Porém, a presença de 1,2mol% de Nd^{3+} no sistema $Ho:Nd:YLF$ aumenta a frequência de bombeamento limite de 12Hz para 83Hz introduzindo uma diminuição da eficiência de luminescência em $2,9\mu\text{m}$ de 0,4.

Comparando esses dois sistemas verificamos que o sistema $Ho:YLF$ é o mais indicado para os estudos de ação laser sob o efeito do Nd^{3+} . A variação da concentração de Er^{3+} e de Ho^{3+} nos cristais de YLF é necessária a fim de compararmos os resultados teóricos obtidos pelos modelos de migração de energia com os resultados experimentais.

Capítulo

VII

Apêndices

VII.1. Método de McCumber

McCumber ⁹⁷ desenvolveu uma das generalizações mais aceitas das equações de Einstein para a determinação da secção de choque de emissão de uma determinada transição, desde que não haja campo radiativo externo atuando no sistema. Como as equações de Einstein permitem uma relação das taxas de absorção e emissão de uma transição, basta conhecer a secção de choque de absorção (σ_a) e utilizar a expressão de McCumber (equação VII.1) para obter a secção de choque de emissão (σ_e). O método de McCumber foi aplicado aos íons de terras raras por Kushida ⁷⁴ e demonstrado em sólidos cristalinos por Payne ⁹⁸. Verificou-se que esta expressão é válida para um sistema de íon onde o fator de Huang-Rhys é pequeno, isto é, $S_0 < 1$, esta condição é bem satisfeita para transições entre íons de terras raras (3+) em sólidos, logo:

$$\sigma_e = \sigma_a \frac{N_1}{N_2} \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{kT}\right) \quad \text{VII.1}$$

onde é feita uma razão entre as populações de equilíbrio térmico do estado fundamental N_1 e excitado N_2 a uma temperatura T , $\hbar\omega$ é a energia de absorção que está relacionada ao comprimento de onda da radiação e k é a constante de Boltzmann.

As populações de equilíbrio (N_1 e N_2) são obtidas utilizando a distribuição de Boltzmann ⁹⁹ aplicada aos níveis Stark dos estados fundamentais e excitado, dados por:

$$N_1 = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad \text{VII.2}$$

$$N_2 = \sum_j g_j \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right)$$

onde g_i e g_j representam as degenerescências dos subníveis, isto é, i para o estado fundamental e j para o estado excitado.

Portanto para a obtenção da secção de choque de emissão através do método de McCumber é necessário a determinação da fração entre as populações de equilíbrio do estado fundamental N_1 e excitado N_2 . Logo, existe a necessidade de se conhecer a posição em energia dos subníveis eletrônicos e suas degenerescências. Na tabela VII.1 são apresentadas as energias dos estados fundamental (5I_8 do Ho^{3+} e $^4I_{15/2}$ do Er^{3+}) e excitado (5I_6 e 5I_7 do Ho^{3+} e $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ do Er^{3+}) no cristal de YLF e as suas respectivas degenerescências.

Aplicando os valores da tabela VII.1 nas expressões das populações dos níveis (expressão VII.2), e sabendo que para $T=300K$ temos $kT=208,56cm^{-1}$ (pois $kT=hc/\lambda$), calculamos as populações N_1 e N_2 para os íons de Ho^{3+} e Er^{3+} , apresentadas na tabela VII.2.

Tabela VII.1. Posições dos subníveis para os íons de Ho^{3+} e Er^{3+} no YLF a 300K.

	Ho:YLF (cm^{-1})	Er:YLF (cm^{-1})
fundamental	5I_8 0*, 7, 23, 48, 56, 72*, 217, 270, 276*, 283, 290, 303*, 315	$^4I_{15/2}$ 0*, 17*, 29*, 56*, 252*, 291*, 320*, 347*
excitado	5I_7 5153, 5157*, 5164*, 5185*, 5207, 5229, 5233, 5291, 5293*, 5293	$^4I_{13/2}$ 6535*, 6539*, 6579*, 6674*, 6697*, 6724*, 67388*
	5I_6 8670, 8670, 8680*, 8686*, 8687, 8696, 8701, 8768, 8783*, 8796	$^4I_{11/2}$ 10222*, 10235*, 10283*, 10289*, 10315*

* representa os estados com dupla degenerescência.

Tabela VII.2. Valores das populações N_1 e N_2 para os íons de Ho^{3+} e Er^{3+} no YLF a 300K.

Ho:YLF	5I_8	$N_1 = 9,19$	Er:YLF	$^4I_{15/2}$	$N_1 = 8,52$
	5I_7	$N_2 = 2,13 \times 10^{-10}$		$^4I_{13/2}$	$N_2 = 2,24 \times 10^{-13}$
	5I_6	$N_2 = 9,50 \times 10^{-18}$		$^4I_{11/2}$	$N_2 = 4,12 \times 10^{-21}$

VII.2. Relação de integração

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

$$\sigma_e(\nu) = \frac{\lambda^2 P(\nu)}{8\pi n^2 \tau_{rad}} \quad \text{VII.3}$$

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

A partir da equação de Füchtbauer-Ladenburg, pode-se obter a relação de integração¹⁰⁰ que permite a determinação da secção de choque de emissão a partir de medidas de intensidade de luminescência $I(\lambda)$, conforme a expressão abaixo:

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

onde c é a velocidade da luz no vácuo, $\bar{\lambda}$ é o comprimento de onda médio da transição que é dado por $\bar{\lambda} = \int I(\lambda) \cdot \lambda d\lambda / \int I(\lambda) d\lambda$ e A_{ij} é a razão de ramificação sendo que $\tau_{rad}^{-1} = \sum_j A_{ij}$ onde i é o estado inicial e j é o estado final da transição.

Para obtermos os espectros de secção de choque de emissão das transições $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ (2,9 μ m) do Ho^{3+} e $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (2,75 μ m) do Er^{3+} , foram necessários os valores das razões de ramificação, bem como os valores das integrais das intensidades luminosas para a determinação dos respectivos comprimentos de onda médio das transições envolvidas, esses são apresentados na tabela VII.3.

Tabela VII.3. Comprimentos de onda médio e razões de ramificação para as transições em 2,9 μ m do Ho^{3+} e 2,75 μ m do Er^{3+} .

Ho^{3+}	$\bar{\lambda} = \frac{\int I \cdot \lambda d\lambda}{\int I d\lambda} = \frac{8,97 \times 10^{-13}}{3,08 \times 10^{-9}} = 2,91 \times 10^{-4} \text{ (cm)}$	$A_{ij} = 10 \text{ s}^{-1}$ ($^5I_6 \rightarrow ^5I_7$) $A_{ij} = 102 \text{ s}^{-1}$ ($^5I_6 \rightarrow ^5I_8$)
Er^{3+}	$\bar{\lambda} = \frac{\int I \cdot \lambda d\lambda}{\int I d\lambda} = \frac{2,49 \times 10^{-9}}{9,07 \times 10^{-6}} = 2,75 \times 10^{-4} \text{ (cm)}$	$A_{ij} = 16 \text{ s}^{-1}$ ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) $A_{ij} = 127 \text{ s}^{-1}$ ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)

VII.3. Probabilidades de geração de fônons

Como vimos no processo de transferência assistido por fônons, a probabilidade para a geração de N fônons é dado por (a) para uma transferência direta (D→A) e por (b) para uma retro-transferência (A→D):

$$(a) \quad [P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+]$$

$$(b) \quad [P_{(N-k)}^- P_k^+ P_k^-]$$

onde o sinal (+) foi usado para especificar a probabilidade de criação de fônons e (-) para a absorção de fônons. Essas probabilidade de criação de $(N-k)$ fônons e absorção de k fônons são dadas por:

$$P_{(N-k)}^+ \cong \exp \left[- \left(\binom{-}{2n+1} S_0 \right) \frac{S_0^{(N-k)}}{(N-k)!} \binom{-}{n+1}^{(N-k)} \right] \quad \text{VII.5}$$

$$P_k^- \cong \exp \left[- 2\bar{n} S_0 \right] \frac{S_0^k}{k!} \binom{-}{n}^k \quad \text{VII.6}$$

onde $\bar{n} = 1 / (e^{(\hbar\omega_0/k_B T)} - 1)$ é a população média de fônon na temperatura T e S_0 é o fator de acoplamento elétron-fônon ou fator de Huang-Rhys.

No sistema estudado, $S_0=0,31$ para o fônon local de energia $\hbar\omega_0 = 33 \text{ cm}^{-1}$ no cristal de YLF, logo é possível determinar os valores das probabilidades através das expressões acima, onde são apresentadas na tabela abaixo.

Tabela VII.4. Valores das probabilidades de criação e de absorção dos fônons para a transferência direta e retro-transferência.

Transferência direta		Retro-transferência	
$P_0^+ = 1$	$P_7^+ = 1,69 \times 10^{-7}$	$P_0^- = 1$	$P_7^- = 3,44 \times 10^{-12}$
$P_1^+ = 2,44 \times 10^{-1}$	$P_8^+ = 8,24 \times 10^{-9}$	$P_1^- = 6,79 \times 10^{-2}$	$P_8^- = 3,42 \times 10^{-14}$
$P_2^+ = 4,75 \times 10^{-2}$	$P_9^+ = 3,57 \times 10^{-10}$	$P_2^- = 2,70 \times 10^{-3}$	$P_9^- = 3,03 \times 10^{-16}$
$P_3^+ = 6,17 \times 10^{-3}$	$P_{10}^+ = 1,39 \times 10^{-11}$	$P_3^- = 7,18 \times 10^{-5}$	$P_{10}^- = 2,41 \times 10^{-18}$
$P_4^+ = 6,01 \times 10^{-4}$	$P_{11}^+ = 4,92 \times 10^{-13}$	$P_4^- = 1,43 \times 10^{-6}$	$P_{11}^- = 1,75 \times 10^{-20}$
$P_5^+ = 4,68 \times 10^{-5}$	$P_{12}^+ = 1,56 \times 10^{-14}$	$P_5^- = 2,28 \times 10^{-8}$	$P_{12}^- = 1,16 \times 10^{-22}$
$P_6^+ = 3,04 \times 10^{-6}$	$P_{13}^+ = 4,79 \times 10^{-16}$	$P_6^- = 3,02 \times 10^{-10}$	$P_{13}^- = 7,10 \times 10^{-25}$

Através dos valores determinados acima, obtêm-se as probabilidades para a geração de N fônons, conforme são descritos abaixo para uma transferência direta ($D \rightarrow A$) e, logo em seguida, para uma retro-transferência ($A \rightarrow D$).

• Transferência direta: $P = P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+$

$$N=0: P = P_0^+ P_0^- P_0^+ = 1 \quad (\text{transferência ressonante})$$

$$N=1: P = P_1^+ P_0^- P_0^+ + P_0^+ P_1^- P_1^+ = 0,260$$

$$N=2: P = P_2^+ P_0^- P_0^+ + P_1^+ P_1^- P_1^+ + P_0^+ P_2^- P_2^+ = 5,16 \times 10^{-2}$$

$$N=3: P = P_3^+ P_0^- P_0^+ + P_2^+ P_1^- P_1^+ + P_1^+ P_2^- P_2^+ + P_0^+ P_3^- P_3^+ = 6,98 \times 10^{-3}$$

$$N=4: P = P_4^+ P_0^- P_0^+ + P_3^+ P_1^- P_1^+ + P_2^+ P_2^- P_2^+ + P_1^+ P_3^- P_3^+ + P_0^+ P_4^- P_4^+ = 7,09 \times 10^{-4}$$

$$N=5: P = P_5^+ P_0^- P_0^+ + P_4^+ P_1^- P_1^+ + P_3^+ P_2^- P_2^+ + P_2^+ P_3^- P_3^+ + P_1^+ P_4^- P_4^+ + P_0^+ P_5^- P_5^+ = 5,76 \times 10^{-5}$$

$$N=6: P = P_6^+ P_0^- P_0^+ + P_5^+ P_1^- P_1^+ + P_4^+ P_2^- P_2^+ + P_3^+ P_3^- P_3^+ + \\ + P_2^+ P_4^- P_4^+ + P_1^+ P_5^- P_5^+ + P_0^+ P_6^- P_6^+ = 3,89 \times 10^{-6}$$

$$N=7: P = P_7^+ P_0^- P_0^+ + P_6^+ P_1^- P_1^+ + P_5^+ P_2^- P_2^+ + P_4^+ P_3^- P_3^+ + \\ + P_3^+ P_4^- P_4^+ + P_2^+ P_5^- P_5^+ + P_1^+ P_6^- P_6^+ + P_0^+ P_7^- P_7^+ = 2,26 \times 10^{-7}$$

$$N=8: P = P_8^+ P_0^- P_0^+ + P_7^+ P_1^- P_1^+ + P_6^+ P_2^- P_2^+ + P_5^+ P_3^- P_3^+ + P_4^+ P_4^- P_4^+ + \\ + P_3^+ P_5^- P_5^+ + P_2^+ P_6^- P_6^+ + P_1^+ P_7^- P_7^+ + P_0^+ P_8^- P_8^+ = 1,14 \times 10^{-8}$$

$$N=9: P = P_9^+ P_0^- P_0^+ + P_8^+ P_1^- P_1^+ + P_7^+ P_2^- P_2^+ + P_6^+ P_3^- P_3^+ + P_5^+ P_4^- P_4^+ + \\ + P_4^+ P_5^- P_5^+ + P_3^+ P_6^- P_6^+ + P_2^+ P_7^- P_7^+ + P_1^+ P_8^- P_8^+ + P_0^+ P_9^- P_9^+ = 5,16 \times 10^{-10}$$

$$N=10: P = P_{10}^+ P_0^- P_0^+ + P_9^+ P_1^- P_1^+ + P_8^+ P_2^- P_2^+ + P_7^+ P_3^- P_3^+ + P_6^+ P_4^- P_4^+ + P_5^+ P_5^- P_5^+ + \\ + P_4^+ P_6^- P_6^+ + P_3^+ P_7^- P_7^+ + P_2^+ P_8^- P_8^+ + P_1^+ P_9^- P_9^+ + P_0^+ P_{10}^- P_{10}^+ = 2,09 \times 10^{-11}$$

$$N=11: P = P_{11}^+ P_0^- P_0^+ + P_{10}^+ P_1^- P_1^+ + P_9^+ P_2^- P_2^+ + P_8^+ P_3^- P_3^+ + P_7^+ P_4^- P_4^+ + P_6^+ P_5^- P_5^+ + \\ + P_5^+ P_6^- P_6^+ + P_4^+ P_7^- P_7^+ + P_3^+ P_8^- P_8^+ + P_2^+ P_9^- P_9^+ + P_1^+ P_{10}^- P_{10}^+ + P_0^+ P_{11}^- P_{11}^+ = 7,72 \times 10^{-13}$$

$$N=12: P = P_{12}^+ P_0^- P_0^+ + P_{11}^+ P_1^- P_1^+ + P_{10}^+ P_2^- P_2^+ + P_9^+ P_3^- P_3^+ + P_8^+ P_4^- P_4^+ + P_7^+ P_5^- P_5^+ + P_6^+ P_6^- P_6^+ + \\ + P_5^+ P_7^- P_7^+ + P_4^+ P_8^- P_8^+ + P_3^+ P_9^- P_9^+ + P_2^+ P_{10}^- P_{10}^+ + P_1^+ P_{11}^- P_{11}^+ + P_0^+ P_{12}^- P_{12}^+ = 2,61 \times 10^{-14}$$

$$N=13: P = P_{13}^+ P_0^- P_0^+ + P_{12}^+ P_1^- P_1^+ + P_{11}^+ P_2^- P_2^+ + P_{10}^+ P_3^- P_3^+ + P_9^+ P_4^- P_4^+ + P_8^+ P_5^- P_5^+ + \\ + P_7^+ P_6^- P_6^+ + P_6^+ P_7^- P_7^+ + P_5^+ P_8^- P_8^+ + P_4^+ P_9^- P_9^+ + P_3^+ P_{10}^- P_{10}^+ + P_2^+ P_{11}^- P_{11}^+ + \\ + P_1^+ P_{12}^- P_{12}^+ + P_0^+ P_{13}^- P_{13}^+ = 8,14 \times 10^{-16}$$

• Retro-transferência: $P = P_{(N-k)}^- P_k^+ P_k^-$

$$N=0: P = P_0^- P_0^+ P_0^- = 1 \quad (\text{transferência ressonante})$$

$$N=1: P = P_1^- P_0^+ P_0^- + P_0^- P_1^+ P_1^- = 8,45 \times 10^{-2}$$

$$N=2: P = P_2^- P_0^+ P_0^- + P_1^- P_1^+ P_1^- + P_0^- P_2^+ P_2^- = 3,96 \times 10^{-3}$$

$$N=3: P = P_3^- P_0^+ P_0^- + P_2^- P_1^+ P_1^- + P_1^- P_2^+ P_2^- + P_0^- P_3^+ P_3^- = 1,26 \times 10^{-4}$$

$$N=4: P = P_4^- P_0^+ P_0^- + P_3^- P_1^+ P_1^- + P_2^- P_2^+ P_2^- + P_1^- P_3^+ P_3^- + P_0^- P_4^+ P_4^- = 2,99 \times 10^{-6}$$

$$N=5: P = P_5^- P_0^+ P_0^- + P_4^- P_1^+ P_1^- + P_3^- P_2^+ P_2^- + P_2^- P_3^+ P_3^- + P_1^- P_4^+ P_4^- + P_0^- P_5^+ P_5^- = 5,69 \times 10^{-8}$$

$$N=6: P = P_6^- P_0^+ P_0^- + P_5^- P_1^+ P_1^- + P_4^- P_2^+ P_2^- + P_3^- P_3^+ P_3^- + \\ + P_2^- P_4^+ P_4^- + P_1^- P_5^+ P_5^- + P_0^- P_6^+ P_6^- = 8,97 \times 10^{-10}$$

$$N=7: P = P_7^- P_0^+ P_0^- + P_6^- P_1^+ P_1^- + P_5^- P_2^+ P_2^- + P_4^- P_3^+ P_3^- + \\ + P_3^- P_4^+ P_4^- + P_2^- P_5^+ P_5^- + P_1^- P_6^+ P_6^- + P_0^- P_7^+ P_7^- = 1,21 \times 10^{-11}$$

$$N=8: P = P_8^- P_0^+ P_0^- + P_7^- P_1^+ P_1^- + P_6^- P_2^+ P_2^- + P_5^- P_3^+ P_3^- + P_4^- P_4^+ P_4^- + \\ + P_3^- P_5^+ P_5^- + P_2^- P_6^+ P_6^- + P_1^- P_7^+ P_7^- + P_0^- P_8^+ P_8^- = 1,41 \times 10^{-13}$$

$$N=9: P = P_9^- P_0^+ P_0^- + P_8^- P_1^+ P_1^- + P_7^- P_2^+ P_2^- + P_6^- P_3^+ P_3^- + P_5^- P_4^+ P_4^- + \\ + P_4^- P_5^+ P_5^- + P_3^- P_6^+ P_6^- + P_2^- P_7^+ P_7^- + P_1^- P_8^+ P_8^- + P_0^- P_9^+ P_9^- = 1,47 \times 10^{-15}$$

$$N=10: P = P_{10}^- P_0^+ P_0^- + P_9^- P_1^+ P_1^- + P_8^- P_2^+ P_2^- + P_7^- P_3^+ P_3^- + P_6^- P_4^+ P_4^- + P_5^- P_5^+ P_5^- + \\ + P_4^- P_6^+ P_6^- + P_3^- P_7^+ P_7^- + P_2^- P_8^+ P_8^- + P_1^- P_9^+ P_9^- + P_0^- P_{10}^+ P_{10}^- = 1,36 \times 10^{-17}$$

$$N=11: P = P_{11}^- P_0^+ P_0^- + P_{10}^- P_1^+ P_1^- + P_9^- P_2^+ P_2^- + P_8^- P_3^+ P_3^- + P_7^- P_4^+ P_4^- + P_6^- P_5^+ P_5^- + \\ + P_5^- P_6^+ P_6^- + P_4^- P_7^+ P_7^- + P_3^- P_8^+ P_8^- + P_2^- P_9^+ P_9^- + P_1^- P_{10}^+ P_{10}^- + P_0^- P_{11}^+ P_{11}^- = 1,15 \times 10^{-19}$$

$$N=12: P = P_{12}^- P_0^+ P_0^- + P_{11}^- P_1^+ P_1^- + P_{10}^- P_2^+ P_2^- + P_9^- P_3^+ P_3^- + P_8^- P_4^+ P_4^- + P_7^- P_5^+ P_5^- + P_6^- P_6^+ P_6^- + \\ + P_5^- P_7^+ P_7^- + P_4^- P_8^+ P_8^- + P_3^- P_9^+ P_9^- + P_2^- P_{10}^+ P_{10}^- + P_1^- P_{11}^+ P_{11}^- + P_0^- P_{12}^+ P_{12}^- = 8,82 \times 10^{-22}$$

$$N=13: P = P_{13}^- P_0^+ P_0^- + P_{12}^- P_1^+ P_1^- + P_{11}^- P_2^+ P_2^- + P_{10}^- P_3^+ P_3^- + P_9^- P_4^+ P_4^- + P_8^- P_5^+ P_5^- + \\ + P_7^- P_6^+ P_6^- + P_6^- P_7^+ P_7^- + P_5^- P_8^+ P_8^- + P_4^- P_9^+ P_9^- + P_3^- P_{10}^+ P_{10}^- + P_2^- P_{11}^+ P_{11}^- + \\ + P_1^- P_{12}^+ P_{12}^- + P_0^- P_{13}^+ P_{13}^- = 6,24 \times 10^{-24}$$

VII.4. Integrais de sobreposição

Abaixo são apresentados os valores das integrais de sobreposição utilizados no cálculo dos microparâmetros de interação.

Desativação do nível 5I_7 do Ho

Sistema Ho:Nd:YLF:

Transição	Processos	$\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_e^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^5I_7 \rightarrow ^4I_{13/2}$	2 fônons	$5,18 \times 10^{-2}$	$1,56 \times 10^{-47}$	58,2
	3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$8,22 \times 10^{-47}$	41,7
	4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$2,79 \times 10^{-48}$	0,1

Sistema Ho:Tb:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_e^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^5I_7 \rightarrow ^7F_0$	1 fônon	$8,53 \times 10^{-2}$	$4,12 \times 10^{-47}$	93,2
	2 fônons	$4,04 \times 10^{-3}$	$6,36 \times 10^{-47}$	6,8
$^5I_7 \rightarrow ^7F_1$	ressonante	1	$4,49 \times 10^{-47}$	76,8
	1 fônon	$8,53 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-46}$	23,2
$^5I_7 \rightarrow ^7F_2$	ressonante	1	$6,51 \times 10^{-47}$	94,1
	1 fônon	$2,61 \times 10^{-1}$	$1,55 \times 10^{-47}$	5,9
$^5I_7 \rightarrow ^7F_3$	1 fônon	$2,61 \times 10^{-1}$	$2,59 \times 10^{-47}$	60,1
	2 fônons	$5,18 \times 10^{-2}$	$8,55 \times 10^{-47}$	39,5
	3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$5,44 \times 10^{-48}$	0,4
$^5I_7 \rightarrow ^7F_4$	4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$9,93 \times 10^{-47}$	64,0
	5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$6,84 \times 10^{-46}$	35,5
	6 fônons	$3,89 \times 10^{-6}$	$1,58 \times 10^{-46}$	0,5
$^5I_7 \rightarrow ^7F_5$	8 fônons	$1,14 \times 10^{-8}$	$7,84 \times 10^{-46}$	94,0
	9 fônons	$5,16 \times 10^{-10}$	$1,11 \times 10^{-45}$	6,0
	10 fônons	$2,09 \times 10^{-11}$	$6,72 \times 10^{-47}$	$\equiv 0$

Sistema Ho:Eu:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_e^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^5I_7 \rightarrow ^7F_6$	ressonante	1	$2,10 \times 10^{-46}$	78,5
	1 fônon	$2,61 \times 10^{-1}$	$2,11 \times 10^{-46}$	20,6
	2 fônons	$5,18 \times 10^{-2}$	$5,07 \times 10^{-47}$	0,9
$^5I_7 \rightarrow ^7F_5$	3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$5,80 \times 10^{-49}$	4,6
	4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-46}$	92,5
	5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$4,42 \times 10^{-47}$	2,9
$^5I_7 \rightarrow ^7F_4$	6 fônons	$3,89 \times 10^{-6}$	$1,35 \times 10^{-45}$	97,3
	7 fônons	$2,26 \times 10^{-7}$	$6,33 \times 10^{-46}$	2,6
	8 fônons	$1,14 \times 10^{-8}$	$6,62 \times 10^{-47}$	0,1
$^5I_7 \rightarrow ^7F_3$	9 fônons	$5,16 \times 10^{-10}$	$2,00 \times 10^{-46}$	98,4
	10 fônons	$2,09 \times 10^{-11}$	$7,88 \times 10^{-47}$	1,6

Desativação do nível 5I_6 do Ho

Sistema Ho:Nd:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^2\text{)}$	%
$^5I_6 \rightarrow ^4I_{15/2}$	8 fônons	$1,41 \times 10^{-13}$	$5,11 \times 10^{-50}$	67,5
	9 fônons	$1,47 \times 10^{-15}$	$2,37 \times 10^{-48}$	32,5
$^5I_6 \rightarrow ^4I_{13/2}$	1 fônons	$8,45 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-52}$	$\cong 0$
	2 fônons	$3,96 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-47}$	100

Sistema Ho:Tb:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^2\text{)}$	%
$^5I_6 \rightarrow ^7F_0$	6 fônons	$8,97 \times 10^{-10}$	$9,24 \times 10^{-48}$	100
	7 fônons	$1,21 \times 10^{-11}$	$2,36 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^5I_6 \rightarrow ^7F_1$	5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$5,47 \times 10^{-48}$	96,7
	6 fônons	$8,97 \times 10^{-10}$	$1,19 \times 10^{-47}$	3,3
$^5I_6 \rightarrow ^7F_2$	4 fônons	$2,99 \times 10^{-6}$	$2,37 \times 10^{-48}$	89,5
	5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$1,47 \times 10^{-47}$	10,5
$^5I_6 \rightarrow ^7F_3$	2 fônons	$3,96 \times 10^{-3}$	$2,31 \times 10^{-49}$	18,5
	3 fônons	$1,26 \times 10^{-4}$	$3,20 \times 10^{-47}$	81,5
	4 fônons	$2,99 \times 10^{-6}$	$6,94 \times 10^{-55}$	$\cong 0$
$^5I_6 \rightarrow ^7F_4$	+1 fônons ressonante	$8,45 \times 10^{-2}$ 1	$2,62 \times 10^{-49}$ $8,09 \times 10^{-47}$	$\cong 0$ 94,9
	-1 fônons	$2,61 \times 10^{-1}$	$1,65 \times 10^{-47}$	5,1
$^5I_6 \rightarrow ^7F_5$	3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-47}$	32,3
	4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$3,22 \times 10^{-46}$	67,6
	5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$2,64 \times 10^{-48}$	0,1

Sistema Ho:Eu:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^2\text{)}$	%
$^5I_6 \rightarrow ^7F_6$	3 fônons	$1,26 \times 10^{-4}$	$9,08 \times 10^{-48}$	97,1
	4 fônons	$2,99 \times 10^{-6}$	$1,15 \times 10^{-47}$	2,9
	5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$2,82 \times 10^{-48}$	$\cong 0$
$^5I_6 \rightarrow ^7F_5$	ressonante	1	$1,32 \times 10^{-47}$	83,1
	1 fônons	$8,45 \times 10^{-2}$	$3,19 \times 10^{-47}$	16,9
$^5I_6 \rightarrow ^7F_4$	1 fônons	$2,61 \times 10^{-1}$	$5,50 \times 10^{-47}$	77,8
	2 fônons	$5,18 \times 10^{-2}$	$7,66 \times 10^{-47}$	21,6
	3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-47}$	0,6
$^5I_6 \rightarrow ^7F_3$	5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$4,97 \times 10^{-48}$	100

Desativação do nível $^4I_{13/2}$ do Er

Sistema Er:Nd:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^+ P_K^- P_K^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^2\text{)}$	%
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	ressonante	1	$1,84 \times 10^{-48}$	73,2
	1 fônons	$2,61 \times 10^{-1}$	$2,58 \times 10^{-48}$	26,8
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	6 fônons	$3,89 \times 10^{-6}$	$1,86 \times 10^{-49}$	12,9
	7 fônons	$2,26 \times 10^{-7}$	$2,08 \times 10^{-47}$	84,0
	8 fônons	$1,14 \times 10^{-8}$	$1,49 \times 10^{-47}$	3,1

Sistema Er:Tb:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^+ P_K^- P_K^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^2\text{)}$	%
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_0$	2 fônons	$5,18 \times 10^{-2}$	$3,62 \times 10^{-48}$	64,2
	3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-47}$	35,7
	4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$1,72 \times 10^{-49}$	0,1
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_1$	3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$1,68 \times 10^{-47}$	80,5
	4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$3,99 \times 10^{-47}$	19,5
	5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-51}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_2$	4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-47}$	88,1
	5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$1,94 \times 10^{-47}$	11,9
	6 fônons	$3,89 \times 10^{-6}$	$1,15 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_3$	5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$5,34 \times 10^{-49}$	23,9
	6 fônons	$3,89 \times 10^{-6}$	$2,40 \times 10^{-47}$	72,7
	7 fônons	$2,26 \times 10^{-7}$	$1,93 \times 10^{-47}$	3,4
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_4$	8 fônons	$1,14 \times 10^{-8}$	$4,49 \times 10^{-48}$	48,2
	9 fônons	$5,16 \times 10^{-10}$	$1,02 \times 10^{-46}$	49,2
	10 fônons	$2,09 \times 10^{-11}$	$1,33 \times 10^{-46}$	2,6
	11 fônons	$7,72 \times 10^{-13}$	$1,43 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_5$	12 fônons	$2,61 \times 10^{-14}$	$1,07 \times 10^{-46}$	91,2
	13 fônons	$8,14 \times 10^{-16}$	$3,30 \times 10^{-46}$	8,7
	14 fônons	$2,35 \times 10^{-17}$	$1,23 \times 10^{-46}$	0,1

Sistema Er:Eu:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^+ P_K^- P_K^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^2\text{)}$	%
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_6$	3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$2,91 \times 10^{-50}$	2,3
	4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$7,53 \times 10^{-48}$	59,5
	5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$5,73 \times 10^{-47}$	36,4
	6 fônons	$3,89 \times 10^{-6}$	$4,12 \times 10^{-47}$	1,8
	7 fônons	$2,26 \times 10^{-7}$	$1,03 \times 10^{-48}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_5$	8 fônons	$1,14 \times 10^{-8}$	$2,47 \times 10^{-47}$	95,8
	9 fônons	$5,16 \times 10^{-10}$	$2,43 \times 10^{-47}$	4,2
	10 fônons	$2,09 \times 10^{-11}$	$6,66 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_4$	10 fônons	$2,09 \times 10^{-11}$	$1,98 \times 10^{-46}$	94,7
	11 fônons	$7,72 \times 10^{-13}$	$2,97 \times 10^{-46}$	5,2
	12 fônons	$2,61 \times 10^{-14}$	$3,13 \times 10^{-47}$	$\approx 10^{-2}$
	13 fônons	$8,14 \times 10^{-16}$	$4,33 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_3$	13 fônons	$8,14 \times 10^{-16}$	$1,72 \times 10^{-47}$	90,6
	14 fônons	$2,35 \times 10^{-17}$	$6,16 \times 10^{-47}$	9,4

Desativação do nível $^4I_{11/2}$ do Er

Sistema Er:Nd:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N) \sigma_e^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^2\text{)}$	%
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	8 fônons	$1,41 \times 10^{-13}$	$3,61 \times 10^{-48}$	99,9
	9 fônons	$1,47 \times 10^{-15}$	$2,01 \times 10^{-49}$	0,1
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1 fônons	$8,45 \times 10^{-2}$	$2,58 \times 10^{-47}$	99,7
	2 fônons	$3,96 \times 10^{-3}$	$1,64 \times 10^{-48}$	0,3

Sistema Er:Tb:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^- P_k^- P_k^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N) \sigma_e^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^2\text{)}$	%
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_0$	5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$6,38 \times 10^{-49}$	78,7
	6 fônons	$8,97 \times 10^{-10}$	$1,09 \times 10^{-47}$	21,3
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_1$	4 fônons	$2,99 \times 10^{-6}$	$2,17 \times 10^{-51}$	0,3
	5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$4,19 \times 10^{-47}$	99,7
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_2$	3 fônons	$1,26 \times 10^{-4}$	$2,38 \times 10^{-49}$	30,7
	4 fônons	$2,99 \times 10^{-6}$	$2,25 \times 10^{-47}$	69,3
	5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$5,72 \times 10^{-51}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_3$	2 fônons	$3,96 \times 10^{-3}$	$2,80 \times 10^{-47}$	99,6
	3 fônons	$1,26 \times 10^{-4}$	$3,42 \times 10^{-48}$	0,4
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_4$	ressonante	1	$1,67 \times 10^{-47}$	57,3
	1 fônons	$8,45 \times 10^{-2}$	$1,47 \times 10^{-46}$	42,7
	2 fônons	$3,96 \times 10^{-3}$	$5,16 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_5$	4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-46}$	90,9
	5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$2,37 \times 10^{-46}$	9,1

Sistema Er:Eu:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N) \sigma_e^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^2\text{)}$	%
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_6$	2 fônons	$3,96 \times 10^{-3}$	$2,76 \times 10^{-48}$	78,9
	3 fônons	$1,26 \times 10^{-4}$	$2,26 \times 10^{-47}$	20,5
	4 fônons	$3,00 \times 10^{-6}$	$2,73 \times 10^{-47}$	0,6
	5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$7,14 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_5$	+1 fônons	$8,45 \times 10^{-2}$	$1,92 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
	ressonante	1	$3,58 \times 10^{-47}$	98,2
	-1 fônons	$2,61 \times 10^{-1}$	$2,49 \times 10^{-48}$	1,8
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_4$	2 fônons	$5,18 \times 10^{-2}$	$3,62 \times 10^{-46}$	98,4
	3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$4,38 \times 10^{-47}$	1,6
	4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^{-48}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_3$	5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$4,77 \times 10^{-47}$	100

Capítulo

VIII

Referências bibliográficas

VIII.1. Referências bibliográficas

1. M.G.C. Caldas; *Laser: perspectivas tecnológicas e de mercado*, PROMOCET, São Paulo, (1986).
2. A.A. Kaminskii; *Laser crystals*, Springer, Berlin (1981).
3. M.Pollnau, T. Graf, J.E. Balmer, W. Lüthy e H.P. Weber; *Explanation of the cw operation of the Er^{3+} $3\mu m$ crystals*, Phys. Rev. A, **49**, 5, 3990-3996 (1994).
4. M.Pollnau, R. Spring, S. Wittwer, W. Lüthy e H.P. Weber; *Investigations on the slope efficiency of a pulsed $2.8\mu m$ $Er^{3+}:LiYF_4$ laser*, J. Opt. Soc. Am. B, **14**, 4, 974-978 (1997).
5. P.J. Morris, W. Lüthy, H.P. Weber, S.Y. Rusanov, A.I. Zagumenyi, I.A. Shcherbakov e A.F. Umyskov; *Is a cw $3\mu m$ holmium laser possible? A spectroscopic study*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **52**, 5, 545-554 (1994).
6. N.P. Barnes e D.J. Gettemy; *Pulsed Ho-YAG oscillator and amplifier*, IEEE J. Quantum Electron., **17**, 1303-1308 (1981).
7. Y. Kaliski e R. Reisfeld; *Improved pulse operation of Ho^{3+} in YAG and YLF codoped by Tm^{3+} and Er^{3+}* , J. Less-Common. Met., **148**, 227-231 (1989).
8. J. Hecht; *Rare earths create useful long-wavelength laser*, Laser Focus World, **11**, 135-142 (1993).
9. P. Moulton, E. Adamkiewicz e S. Wright; *Holmium laser cuts into medical applications*, Laser Focus World, **3**, 65-69 (1992).
10. B. Struve e G. Huber; *Properties and medical applications of near-IR solid state lasers*, J. de Physique IV, **1**, C7-3 (1991).
11. A. Brenier, L.C. Courrol, C. Pedrini, C. Madej e G. Boulon; *Up-conversion and down-conversion processes in $Yb^{3+}Tm^{3+}Ho^{3+}$ doped $Gd_3Ga_5O_{12}$* , J. Lum., **60**, 870-873 (1994).
12. M.B. Camargo, L. Gomes e S.P. Morato; *Quantitative analysis of erbium luminescence in $LiYF_4$ doped with low (1.41%) and high (38.5%) Er^{3+} concentrations*, Optical Materials, **4**, 597-607 (1995).
13. L.C. Courrol, L. Gomes e S.P. Morato; *Quenching of the total luminescence of Ho^{3+} in $HoLiF_4$ crystals*, Phys. Rev. B, **51**, 6, 3344-3352 (1995).
14. A. Einstein; *Zur Quantem Theorie de Stihralung*, Physik Z, **18**, 121 (1917).

15. J.P. Gordon, H.J. Zeiger e C.H. Townes; *The maser: new type of microwave amplifier, frequency standard and spectrometer*, Phys. Rev., **99**, 4, 1264-1274 (1955).
16. A.L. Schawlow e C.H. Townes; *Infrared and optical maser*, Phys. Rev., **112**, 6, 1940-1949 (1958).
17. T.H. Maiman; *Stimulated optical radiation in rubi*, Nature, **187**, 4736, 493-494 (1960).
18. J.H. Vuolo; *Complementos de Física experimental 2ª parte*, Universidade de São Paulo - Instituto de Física, São Paulo (1995).
19. E. Hecht e A. Zajac; *Optics*, Addison-Wesley, Massachusetts (1974).
20. D. Halliday e R. Resnick; *Fundamentos de Física 4 - ótica e física moderna*, Livros técnicos e científicos, Rio de Janeiro (1991).
21. R. Eisberg e R. Resnick; *Física Quântica - átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*, Campus, Rio de Janeiro (1994).
22. H. Maïllet; *O laser - princípios e técnicas de aplicação*, Manole, São Paulo (1987).
23. W. Koechner; *Solid state laser engineering*, Springer, New York (1986).
24. H.M. Nussenzveig; *Introdução à teoria do laser*, Universidade de São Paulo, São Paulo (1968).
25. P.P. Sorokin e M.J. Stevenson; *Advances in Quantum Electronics*, Columbia University, New York (1961).
26. A.A. Kaminskii; *Crystalline lasers: physical processes and operating schemes*, CRC, New York, (1996).
27. T.F. Deutsch e A.A. Anderson; *Proceeding for the topical meeting on tunable solid state lasers III*, Optical Society of America, Washington (1987).
28. M.B. Buchelt, H.P. Kutschera, T. Katterschafka, H. Kiss, B. Schneider e R. Ullrich; *Er-YAG and Ho-YAG laser ablation of meniscus and intervertebral disks*, Lasers Surg. Med., **12**, 4, 375-381 (1992).
29. D.N. Dederich; *Laser tissue interaction - what happens to laser-light when it strikes tissue*, J. Am. Dent. Assoc., **124**, 2, 57-61 (1993).
30. R.M. Pick; *Using lasers in clinical dental practice*, J. Am. Dent. Assoc., **124**, 2, 37-47 (1993).

31. V.K. Kutsch; *Lasers in Dentistry - comparing wavelengths*, J. Am. Dent. Assoc., **124**, 2, 49-54 (1993).
32. H.A. Wigdor, J.T. Walsh, J.D.B. Featherstone, S.R. Visuri, D. Fried e J.L. Waldvogel; *Laser in Dentistry*, Lasers Surg. Med., **16**, 2, 103-133 (1995).
33. M.L. Wolbarsht; *Laser surgery – CO₂ or HF*, IEEE J. Quantum Electron., **20**, 12, 1427-1432 (1984).
34. R. Hibst e U. Keller; *Experimental studies of the application the Er:YAG laser on dental hard substances I*, Lasers Surg. Med., **9**, 4, 338-344 (1989).
35. R. Hibst e U. Keller; *Experimental studies of the application the Er:YAG laser on dental hard substances II*, Lasers Surg. Med., **9**, 4, 345-351 (1989).
36. T. Moeller; *The chemistry of the lanthanides*, Pergamon, Oxford (1975).
37. L.V.G. Tarelho; *Estudos espectroscópicos dos processos de transferência de energia relevantes para obtenção de ação laser do Hólmio no cristal Er:Yb:Ho:YLF*, Dissertação (Mestrado) - IPEN, São Paulo (1995).
38. S. Hufner; *Optical spectra of transparent rare earths compounds*, Academic, New York (1978).
39. B.G. Wybourne; *Spectroscopic properties of rare earths*, Wiley-Interscience, New York (1965).
40. R.M. Stern, M. Blume e R.F. Peierls; *Shielding of crystal fields at rare-earth ions*, Phys. Rev., **173**, 2, 376-389 (1968).
41. W.M. Yen e P.M. Selzer; *Laser spectroscopic of solids*, Springer, Berlin (1986).
42. B.R. Judd; *Operator techniques in atomic spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1963).
43. E.U. Condon e G.H. Shortley; *The theory of atomic spectra*, University, Cambridge (1935).
44. B.R. Judd; *Optical absorption intensities of rare-earth ions*, Phys. Rev., **127**, 3, 750-760 (1962).
45. G.S. Ofelt; *Intensities of crystal spectra of rare-earth ions*, J. Chem. Phys., **37**, 3, 511-520 (1962).
46. G.H. Dieke; *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Wiley-Interscience, New York (1968).

47. P. Blanchfield, T. Hailing, A.J. Miller, G.A. Saunders e B. Chapman; *Vibrational anharmonicity of oxide and fluoride scheelites*, J. Phys. C, **20**, 3851-3858 (1993).
48. Chemical Rubber; *Handbook of chemistry and physics*, 53 ed., Ohio (1972).
49. S.A. Miller, H.E. Rast e H.H. Caspers; *Lattice vibration of LiYF₄*, J. Chem. Phys., **52**, 8, 4172-4175 (1970).
50. E.P. Chicklis, C.S. Naiman, R.C. Folweiler e J.L. Doherty; *Stimulated emission in multiply doped Ho³⁺:YLF and YAG a comparison*, IEEE J. Quantum Electron., **8**, 225-230 (1972).
51. A.M. Morozov, I.G. Pogkolozina, A.M. Tkachuk, V.A. Fedorov e P.P. Feofilov; *Luminescence and induced emission of lithium-erbium and lithium-holmium binary fluorides*, Opt. Spectrosc., **39**, 338-339 (1975).
52. I.G. Pogkolozina, A.M. Tkachuk, V.A. Fedorov e P.P. Feofilov; *Multifrequency generation of stimulated emission of Ho³⁺ ion LiYF₄ crystals*, Opt. Spectrosc., **40**, 111-112 (1976).
53. E.P. Chicklis, C.S. Naiman e L. Esterowitz; *Deep red laser emission in Ho:YLF*, IEEE J. Quantum Electron., **13**, 893-895 (1977).
54. S.N. Gifeisman, A.M. Tkachuk e V.V. Prizmak; *Optical spectra of a Ho³⁺ ion in LiYF₄ crystals*, Opt. Spectrosc., **44**, 68-70 (1978).
55. D.J. Ehrlich, P.F. Moulton e R.M. Osgood; *Ultraviolet solid-state Ce:YLF laser at 325nm*, Optics Letters, **4**, 184-186 (1979).
56. L. Esterowitz, R.C. Eckardt e R.E. Allen; *Long-wavelength stimulated emission via cascade laser action in Ho:YLF*, Appl. Phys. Lett., **35**, 236-239 (1979).
57. A.A. Kaminskii, A.G. Petrosyan, G.A. Denisenko, T.I. Butaeva, V.A. Fedorov e S.E. Sarkisov; *Spectroscopic properties and 3μm stimulated emission of Er³⁺ ions in the Y₃Al₅O₁₂ garnet and Lu₃Al₅O₁₂ garnet crystals systems*, Phys. Stat. Sol., **71**, 291-312 (1982).
58. V.I. Zhekov, V.A. Lobachev, T.M. Murina e A.M. Prokhorov; *Cooperative phenomena in crystals of yttrium-erbium-aluminum garnet*, Sov. J. Quantum Elect., **14**, 128-131 (1984).
59. H.P. Christensen; *Spectroscopic analysis of LiHoF₄ and LiErF₄*, Phys. Rev. B, **19**, 12, 6564-6572 (1979).

60. G.M. Renfro, J.C. Windscheif, W.A. Sibley e R.F. Belt; *Optical-transitions of Pr³⁺ and Er³⁺ ions in LiYF₄*, J. Lum., **22**, 51-68 (1980).
61. A.A.S. Gama, G.F. Sá, P. Porcher e P. Caro; *Energy levels of Nd³⁺ in LiYF₄*, J. Chem. Phys., **75**, 6, 2583-2587 (1981).
62. C.A. Morrison e R.P. Leavitt; *Handbook on the Chemistry and Physics of Rare Earth*, K.A. Gschneider, North-Holland (1982).
63. B. Bihari, K.K. Sharma e L.E. Erickson; *Spectroscopy of LiYF₄:Eu³⁺ single crystals*, J. Phys. Cond. Matter, **2**, 5703-5713 (1990).
64. W.M. Yen e P.M. Selzer; *Laser spectroscopy of solids*, Springer, Berlin (1986).
65. F. Auzel; *Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion-activated solids, exemplified by minilaser materials*, Centre National d'Etudes des Télécommunications, Paris (1992).
66. F. Auzel; in *Advances in nonradiative processes in solids*, B. Di Bartolo, Plenum, New York (1991).
67. F. Auzel; *Up-conversion and excited state absorption in laser crystals and glasses: advantages and disadvantages*, France Telecom, Paris (1992).
68. F. Auzel; in *Radiationless Processes*, B. Di Bartolo, Plenum, New York (1980).
69. Z. Förster; *Z. Naturforsch. B*, **49**, 321 (1949).
70. D.L. Dexter; *A theory of sensitized luminescence in solids*, J. Chem. Phys., **21**, 5, 836-850 (1953).
71. D.L. Dexter; *Possibility of luminescent quantum yields greater than unity*, Phys. Rev., **108**, 3, 630-633 (1957).
72. D.L. Dexter; *Cooperative optical absorption in solids*, Phys. Rev., **126**, 6, 1962-1967 (1962).
73. M. Altarelli e D.L. Dexter; *Cooperative energy transfer and photon absorption*, Opt. Comm., **2**, 1, 36-38 (1970).
74. T. Kushida; *Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials*, J. Phys. Soc. Japan, **34**, 5, 1318-1337 (1973).
75. S.A. Payne, L.K. Smith, W.L. Kway, J.B. Tassano e W.F. Krupke, *The mechanism of Tm-Ho energy transfer in LiYF₄*, J. Phys. Condens. Matter, **4**, 8525-8542 (1992).

76. R. Orbach; in *Optical properties of ions in crystals*, H.M. Crosswhite and H.W. Moos, Interscience, New York (1977).
77. R. Orbach; in *Optical properties of ions in solids*, B. Di Bartolo, Plenum, New York (1975).
78. T. Miyakawa and D.L. Dexter; *Cooperative and stepwise excitation of luminescence: trivalent rare-earth ions in Yb³⁺-sensitized crystals*, Phys. Rev. B, **1**, 1, 70-81 (1970).
79. A.M. Tkachuk, A.V. Khiko e M.V. Petrov; *Probabilities of intracenter spontaneous radiative and non-radiative intermultiplet transitions in the Ho³⁺ ions in an LiYF₄ crystals*, Opt. Spectrosc., **58**, 1, 55-59 (1985).
80. B. Di Bartolo; *Optical properties of ions in solids*, Plenum, New York (1975).
81. B. Di Bartolo; *Advances in nonradiative processes in solids*, Plenum, New York (1991).
82. L.V.G. Tarelho, L. Gomes e I.M. Ranieri; *Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes in rare-earth-doped crystals*, Phys. Rev. B, **56**, 22, 14344-14351 (1997).
83. R. Bonneville e F. Auzel; *2nd harmonic-generation in rare-earth ion doped nonlinear crystal*, Opt. Com., **18**, 51-52 (1976).
84. R. Scheps; *Up-conversion laser processes*, Prog. Quant. Electr., **20**, 4, 271-358 (1996).
85. R.K. Watts; in *Optical properties of ion in solids*, B. Di Bartolo, Plenum, New York (1975).
86. M. Inokuti e H. Hirayama; *Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence*, J. Chem. Phys., **43**, 1978-1989 (1965).
87. M. Yokota e O. Tanimoto; *Effects of diffusion on energy by resonance*, J. Phys. Soc. Japan, **22**, 779-784 (1967).
88. A.I. Burshtein; *Hopping mechanism of energy transfer*, Sov. JETP Phys., **35**, 5, 882-885 (1972).
89. Y.K. Voronko, T.G. Mamedov, V.V. Osiko, 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).

90. 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 process of relation of electron excitation in crystals for arbitrary relationships between interaction microparameters and concentrations of energy donor and acceptors*, Sov. JETP Phys., **54**, 1, 45-54 (1981).
91. A.I. Burshtein; *Concentration self-quenching*, Sov. JETP Phys., **57**, 6, 1165-1171 (1983).
92. 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).
93. N. Krasutsk e H.W. Moos; *Energy transfer between low-lying energy-levels of Pr^{3+} and Nd^{3+} in $LaCl_3$* , Phys. Rev. B, **8**, 1010-1020 (1979).
94. D.L. Huber; *Fluorescence in the presence of trap*, Phys. Rev. B, **20**, 6, 2307-2314 (1979).
95. D.L. Huber; *Donor fluorescence at high trap concentration*, Phys. Rev. B, **20**, 12, 5333-5338 (1979).
96. C. Yi, Y. Guiot, C. Linares, R. Moncorge e M.F. Joubert; *Radiative transition probabilities of trivalent rare-earth ions in $LiYF_4$* , OSA Proc. Adv. Solid State Lasers, **15**, 91-95 (1993).
97. D.E. McCumber; *Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra*, Phys. Rev., **136**, 4A, 954-957 (1964).
98. S.A. Payne, L.L. Smith, W.L. Kway e W.F. Krupke; *Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+}* , IEEE J. Quantum Electr., **28**, 11, 2619-2630 (1992).
99. M.E. Storm; *Holmium YLF amplifier performance and the prospects for multi-Joule energies using diode-laser pumping*, IEEE J. Quantum Electr., **29**, 2, 440-451 (1993).
100. B.F. Aull e H.P. Jenssen; *Vibronic interactions in Nd:YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross sections*, IEEE J. Quantum Electr., **18**, 5, 925-930 (1982).