

PROPRIEDADES ÓTICAS DE CENTROS DE ÍONS METÁLICOS ASSOCIADOS A CENTROS DE
COR POTENCIALMENTE LASER ATIVOS EM MATRIZES SÓLIDAS

LÚCIA PRADO E NILSON DIAS VIEIRA Jr.- IPEN-CNEN/SF

RESUMO

CENTROS DE $Tl^0(1)$ MOSTRARAM-SE LASER ATIVOS EM CRISTAIS DE KCl . UM MODELO DE CAMPO CRISTALINO DESENVOLVIDO POR UM DOS AUTORES PERMITE A DESCRIÇÃO DAS ENERGIAS DE EMISSÃO E ABSORÇÕES DE MAIS BAIXA ENERGIA RESPONSÁVEIS PELA AÇÃO LASER. A AÇÃO LASER EM CENTROS ANÁLOGOS AO $Tl^0(1)$ ENVOLVENDO ÍONS DE Pb^{2+} , CENTROS $Pb^+(1)$, JÁ FORAM OBSERVADOS EM CRISTAIS DE $KMgF_3$.

NO PRESENTE TRABALHO VERIFICAMOS QUE O MODELO ACIMA CITADO APRESENTA UM CARÁTER GERAL PODENDO SER UTILIZADO, COM PEQUENAS CONSIDERAÇÕES ADICIONAIS, PARA SE EXPLORAR DADOS ESPECTROSCÓPICOS A RESPEITO DE CENTROS TIPO $M^I(1)$ EM OUTRAS MATRIZES CÚBICAS A PARTIR DOS PARÂMETROS DO MODELO DETERMINADO PARA O $KCl:Tl$. SÃO APRESENTADOS OS DADOS PREVISTOS PARA A ABSORÇÃO E EMISSÃO DO CENTRO $Pb^+(1)$ EM ALGUMAS PEROVSKITAS FLUORADAS CÚBICAS.

INTRODUÇÃO

A observação da ação laser em cristais contendo centros de tálio¹ vem motivando, ao longo dos últimos dez anos, uma atenção especial para centros de cor associados a metais pesados em matrizes sólida. Por uma análise dos resultados de espectroscopia ótica e medidas magnéticas verificou-se que o centro laser consiste num átomo de tálio neutro numa posição catiônica perturbado pelo campo de uma vacância aniônica vizinha.

Centros análogos ao $Tl^0(1)$ produzidos por irradiação de cristais de $KMgF_3$ contendo íons divalentes de chumbo, centros $Pb^+(1)$, mostraram ação laser sintonizável no intervalo entre 855 e 965 nm^2 . O chumbo tem-se mostrado particularmente interessante em vista de sua alta energia de ionização no estado monovalente (15.03 eV). Sua alta energia de spin-órbita (1758 meV) comparada à do tálio atômico (966 meV) produz

transições óticas de maior energia, portanto deslocadas para o visível.

Recentemente foram apresentados dados concernentes à identificação de centros $Pb^+(1)$ em haletos alcalinos-terrosos por intermédio de medidas clássicas de absorção e emissão, de ODENDOR e ODESR. Cálculos referentes ao ganho ótico desses centros sugerem grande potencialidade para obtenção da ação laser³.

No presente trabalho efetuamos uma compilação dos dados experimentais de centros de $Tl^0(1)$ e $Pb^+(1)$ já publicados até o momento e uma análise dos mesmos por intermédio do modelo de campo cristalino desenvolvido para os centros de $Tl^0(1)$. Analisamos o comportamento das absorções e emissão dos centros de $Pb^+(1)$ em função da distância Pb^+ -vacância e efetuamos uma avaliação do comportamento desses centros em outras matrizes sólidas.

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Em linhas gerais⁴ o centro $Tl^0(1)$ consiste num átomo de tálio substitucional ao íon positivo da rede perturbado pelo campo de uma vacância aniônica adjacente. Esse átomo possui um elétron p na última camada cujos termos fundamental e de primeiro estado excitado, $^2P_{1/2}$ e $^2P_{3/2}$ respectivamente, encontram-se separados pela energia de spin-órbita. Tanto no átomo neutro como na presença de um campo cúbico transições de dipolo elétrico entre esses termos são proibidas. A presença da vacância adjacente, no entanto, submete o elétron p do tálio a um potencial perturbativo equivalente a uma carga positiva $+q_e$. O campo dos íons circundantes pode ser analisado como uma superposição de termos de simetria esférica, cúbica, tendo termos pares e ímpares, conforme pode ser visto na figura I, o termo de simetria par irá misturar os estados do multipletto 6p quebrando a degenerescência e gerando três dubletos de Kramers. O termo de paridade ímpar irá misturar a essas funções estados de paridade par de mais alta energia, possibilitando assim transições de dipolo elétrico de intensidade moderada entre esses dubletos. A transição de menor energia nesses dubletos é a transição laser.

Pelo tratamento acima as expressões para as energias de transição de mais baixa energia são descritas como:

$$E(\Phi-\Psi) = A_1 = \Delta [(1-\alpha_o)^2 + 8\alpha_o^2]^{1/2} \quad (1)$$

$$E(\Phi-X) = A_2 = \frac{\Delta}{2} [1+3\alpha_o] + \frac{1}{2} A_1 \quad (2)$$

$$E(\Psi-\Phi) = E_e = \Delta [(1-\alpha_1)^2 + 8\alpha_1^2]^{1/2} \quad (3)$$

onde $\alpha_i = \gamma_i / \Delta$ E γ_i = parâmetro de campo cristalino ajustável
 Δ = energia de spin-órbita efetiva

Conforme mostrado por mollenauer et al⁴ a função de onda do estado fundamental apresenta um caráter de orbital tipo p_z enquanto que no estado excitado o orbital é predominantemente do tipo xy . Consequentemente γ_i assume valores distintos na absorção e na emissão devendo ser menor nesse último caso.

Com o auxílio do gráfico da figura I e dos valores experimentais das energias contidas na tabela I é possível estimar-se os valores de α de absorção α_a e α de emissão α_e desde que se conheça o valor do parâmetro de spin-órbita efetivo δ . Assumindo-se que a desexcitação do centro ocorre para a configuração de menor energia do estado ψ obtem-se um valor para $\alpha_e = \frac{2}{9}$. pela expressão 3 isso implica em $e_e = \delta$. na realidade a emissão não ocorre exatamente para esse valor de α_e o que pode ser contornado assumindo-se a média dos valores obtidos dentro de uma mesma família cristalina. Neste trabalho vamos assumir $\delta = 6550 \text{ cm}^{-1}$ (0.81 ev) para o tálio e $\delta = 9510 \text{ cm}^{-1}$ (1.18 ev) para o chumbo. Esses valores assumidos concordam perfeitamente com os propostos para KCl^4 e haletos alcalino-terrosos³ e apresentam uma redução de 16% e 32% respectivamente em relação ao átomo ou íon livre.

Os valores de α_a e α_e ajustados ao modelo teórico e aos dados experimentais podem ser vistos na tabela II. Pode verificar-se que os valores de energia recalculados para os valores de δ e α escolhidos ajustam-se bem aos dados experimentais. Levando-se em consideração a suposição feita por ahlers et al⁵, em seu modelo para o critério de fluorescência, de que o parâmetro de campo cristalino γ é proporcional a q^{-3} onde q corresponde à coordenada de configuração, podemos considerar que os valores de γ para cristais diferentes podem ser relacionados pela expressão :

$$\alpha_i = \alpha_{rf} (r_{rf}/r_i)^3 (\Delta_{rf}/\Delta_i) f_c \quad (5)$$

onde o índice i se refere ao cristal com a impureza cujos parâmetros se deseja determinar, r_f corresponde ao centro de referência, δ_{rf} e δ_i correspondem ao parâmetro de spin-órbita do íon ou átomo livre considerado e f_c corresponde a um fator de correção devido à mudança de estrutura cristalina. Quando se compara cristais de uma mesma família $f_c = 1$.

Tomando-se como referência o centro de $Tl^0(1)$ em KCl , o parâmetro α_i bem como as energias de emissão e absorção mais baixa foram recalculados assumindo-se inicialmente $f_c = 1$ para todas as estruturas e os resultados podem ser vistos na tabela II. Os valores mais discrepantes foram os obtidos para os centros de $Tl^0(1)$ em $NaCl$ e KF e para o $Pb^+(1)$ no $KMgF_3$. No $NaCl$ observa-se um comportamento anômalo devido à distorção local da rede em vista do raio iônico do chumbo ser bem maior do que o raio iônico do sódio. Para o KF e $KMgF_3$, devido à presença do fluor, o parâmetro de campo cristalino começa a se acentuar comparado ao parâmetro de spin-órbita o que faz com que haja necessidade de se considerar uma correção adicional. Além do mais, no $KMgF_3$, o íon de Pb^{2+} entra no lugar do K^+ cujo n° de coordenação 12 é maior o que implica num campo ainda mais intenso. Para $f_c = 1.6$ obtém-se valores extrapolados para o $Pb^+(1)$ em $KMgF_3$ mais compatíveis com os valores experimentais conforme pode ser visto na tabela III.

A figura II mostra um gráfico log-log dos valores experimentais das energias de absorção e emissão dos centros de $Tl^0(1)$ e $Pb^+(1)$ "plotados" em função de r_0^{-3} onde r_0 é igual à distância entre vizinhos mais próximos.

Conforme já sugerido para os centros de $Tl^0(1)$ em haletos alcalinos⁷ as energias de absorção e emissão experimentais dos centros de $Pb^+(1)$ em haletos alcalinos-terrosos também obedecem a uma relação do tipo Mollow-Ivey desenvolvida para centros F . Da figura II nota-se que enquanto as energias de absorção obedecem a leis distintas para cada rede cristalina as energias de emissão parecem satisfazer o mesmo tipo de relação tanto nos haletos alcalinos como nos haletos alcalinos-terrosos se forem excluídos os valores obtidos para o $NaCl$ e o KF . Um ajuste de curvas do tipo $y = ax^b$ incluindo os resultados de emissão

para os dois centros nos haletos alcalino-terrosos e haletos alcalinos leva à expressão:

$$E_e = 4.67 r_0^{-1.50} \quad (6)$$

Os valores projetados por essa expressão apresentam boa concordância com os valores experimentais conforme pode ser visto na tabela II, última coluna. Pela expressão 6 se pode observar que a energia de emissão de 1.35 eV correspondente ao centro $Pb^+(1)$ em $KMgF_3$ pode ser obtida assumindo-se um raio efetivo de 2.29 Å. Portanto considerando-se que em vista da mudança de estrutura cristalina a distância entre vizinhos mais próximos a ser considerada sofre uma redução de 19% em relação ao valor real pode-se dizer que para a família de perovskitas de simetria cúbica a expressão para a energia de emissão vai ser dada por:

$$E_e(\text{perovskitas}) = 6.37 r_0^{-1.50} \quad (7)$$

onde r_0 é dado em Å e E_e é dada em eV.

Na tabela III encontram-se os valores preditos para a energia de absorção mais baixa e para a energia de emissão do centro $Pb^+(1)$ em algumas perovskitas cúbicas e para o CCF_2 onde julga-se ser possível a formação desse centro. São apresentados tanto os resultados utilizando-se a equação 5 como os resultados obtidos para a emissão utilizando-se as relações 6 e 7. Para as perovskitas, em particular, são apresentados também os resultados tomando-se como centro de referência o $Pb^+(1)$ em $KMgF_3$ (neste caso $f_c=1$) onde o Pb^{2+} substitui um íon de K^+ . Observa-se em geral uma boa concordância entre os resultados obtidos em todos os casos considerados.

CONCLUSÃO

Mostrou-se que, para o tipo de centro $M^i(1)$ onde i corresponde ao grau de ionização da impureza é possível se prever a emissão a ser observada para uma impureza formando um centro isomorfo ao $Tl^0(1)$ a partir de uma relação semi-empírica simples que leva em consideração os parâmetros determinados para o centro laser ativo em $KCl:TL$ a distância

entre vizinhos mais próximos, os valores da energia de spin-órbita e um fator de correção devido à mudança de família cristalina.

REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS

- (1) W. Gellerman, F. Luty and C.R.Pollock, *Opt. Comm.* 39, 391 (1981).
- (2) G. Hörsch and H.J. Paus, *Opt. Comm.* 60 (1,2) 69 (1986).
- (3) M. Fockele, F. Lohse, J. M. Spaeth and R.H.Bartram, *J. Phys. Condens. Matter* 1, 13-26 (1989).
- (4) L. F. Mollenauer, N.D.Vieira Jr. and L.S. Szeto, *Phys. Rev. b* 27, 5332 (1983).
- (5) F.J.Ahlers, F.Flohse, Th. Hangleiter, J.M.Spaeth and R.H.Bartram, *J. Phys.* 17, 4877-88 (1984).
- (6) M. Fockele, F.J.Ahlers, F.Lohse, J.M.Spaeth and R.H.Bartram, *J.Phys.c: Solid State Phys.* 18, 1963-74 (1985).
- (7) F.J.Ahlers and J.M.Spaeth, *J.Phys.c: Solid State Phys.* 19,4693 (1986)

TABELA I- Valores experimentais compilados da literatura para as energias de mais baixa energia (a_1, a_2 e a_3) e para a energia de emissão E_e de centros $Tl^0(1)$ em haletos alcalinos e centros $Pb^+(1)$ em haletos alcalino-terrosos e $KMgF_3$.

CRISTAL	$r_0(\text{Å})$	$Tl^0(1)$			
		$A_1(\text{eV})$ (*)	$A_2(\text{eV})$ (*)	$A_3(\text{eV})$ (*)	$E_e(\text{meV})$ (*)
KI	3.53	1.05	1.48	1.90	706
KBr	3.30	1.12	1.59	2.03	776
RbCl	3.29	1.13	1.63	2.06	810
KCl	3.15	1.19	1.71	2.23	834
NaCl	2.82	1.17	1.66	3.21	829
KF	2.67	1.47	2.07	2.84	913
		$Pb^+(1)$			
BaF_2	2.69	1.74	2.52	3.59	1057
SrF_2	2.51	1.87	2.65	3.71	1172
CaF_2	2.36	1.94	2.73	4.19	1308
$KMgF_3$	2.82	1.96	3.12	3.92	1350

(*) $Tl^0(1)$ em haletos alcalinos -REF. 4 E 6.

$Pb^+(1)$ " " alcalino-terrosos -REF. 3.

$Pb^+(1)$ " $KMgF_3$ -REF. 2.

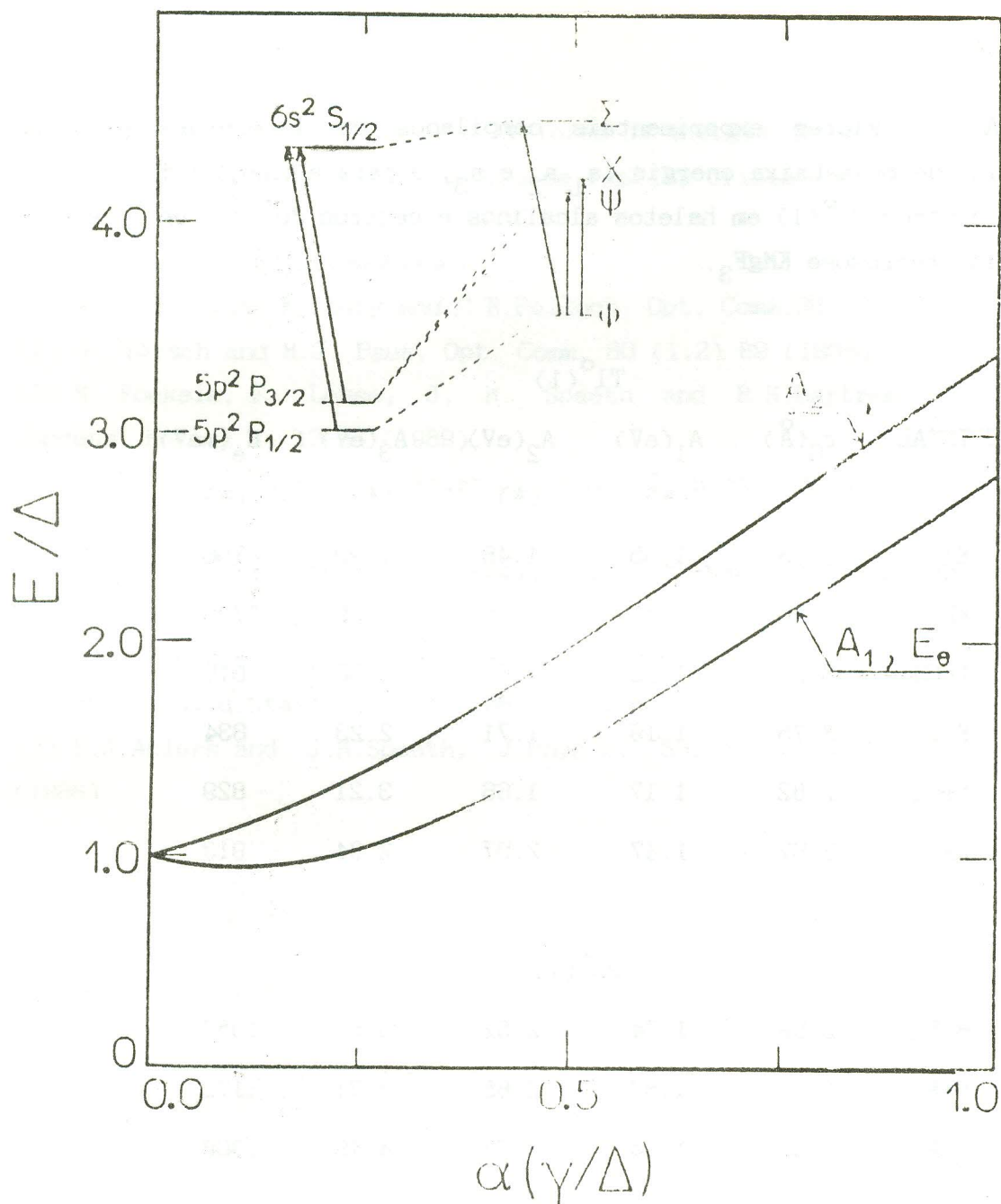


FIGURA I- Energias de transição de absorção e emissão de centros tipo $M^I(1)$ em função do parâmetro de campo cristalino normalizado pela energia de spin-órbita. Inserido na figura encontra-se o diagrama esquemático dos níveis de energia da impureza livre e dentro do cristal.

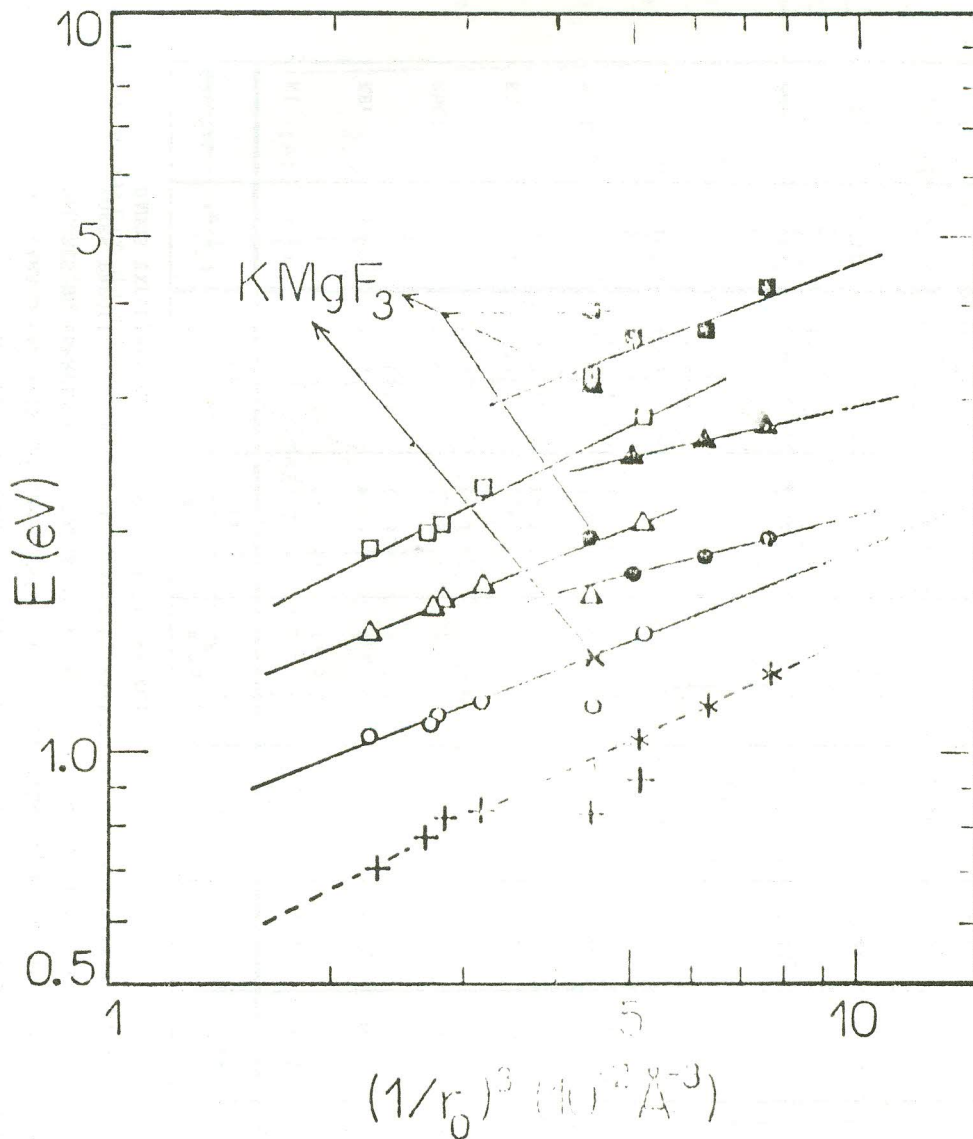


FIGURA II-Gráfico log-log das energias experimentais de absorção e emissão do centro tipo $M^i(1)$ em diferentes redes cristalinas em função de r_0^{-3} onde r_0 = distância entre vizinhos mais próximos. Os dados referentes ao $\text{Tl}^0(1)$ em haletos alcalinos foram obtidos das referências 4 e 6. Os correspondentes ao $\text{Pb}^+(1)$ das referências 2 para o KMgF_3 e 3 para os haletos alcalinos-terrosos.

TABELA II - VALORES CALCULADOS PARA AS ENERGIAS DE ABSORÇÃO DE MAIS BAIXA ENERGIA (A_1 e A_2) E PARA A ENERGIA DE EMISSÃO (E_e) DE CENTROS $Tl^{+}(1)$ EM HALETOS ALCALINOS E $Pb^{+}(1)$ EM HALETOS ALCALINO-TERRÓSOS E $KMgF_3$. NO PRIMEIRO BLOCO SÃO MOSTRADOS OS DADOS PARA O PARÂMETRO DE CAMPO CRISTALINO DE ABSORÇÃO α_a E EMISSÃO α_e DETERMINADOS A PARTIR DO GRÁFICO DA FIGURA I E DOS VALORES DE ENERGIA RECALCULADOS COM ESSES VALORES A PARTIR DAS EQUAÇÕES 1, 2 E 3. NO SEGUNDO BLOCO SÃO MOSTRADOS OS VALORES PREDITOS, A PARTIR DA EQUAÇÃO 5, PARA AS MESMAS GRANDEZAS (α_{ia} , α_{ie} , A_1 E E_e) UTILIZANDO-SE COMO REFERÊNCIA OS DADOS EXPERIMENTAIS DO CENTRO $Tl^{+}(1)$ EM KCl.

CRISTAL	T_0 ($^{\circ}C$)	A_1 (eV) (%)	A_2 (eV) (%)	E_e (meV) (%)	α_a	α_e	α_{ia}	α_{ie}	A_1 (eV) (%)	E_e (meV) (%)	E_e (eV) (%)
KI	3.53	1.07 (+ 1.9)	1.45 (- 2.0)	764 (+ 8.2)	$Tl^{+}(1)$ 0.42	0.11	0.35	0.18	0.96 (- 8.6)	782 (+ 10.8)	704 (- 7.8)
KBr	3.30	1.14 (+ 1.8)	1.53 (- 3.8)	764 (- 2.1)	0.46	0.11	0.43	0.22	1.09 (- 2.7)	808 (+ 4.1)	779 (+ 2.0)
RbCl	3.29	1.18 (+ 4.4)	1.58 (- 3.1)	808 (+ 0.0)	0.48	0.22	0.44	0.22	1.11 (- 1.8)	808 (- 0.2)	782 (- 3.2)
KCl	3.15	1.22 (+ 2.5)	1.62 (- 5.3)	835 (- 0.5)	0.50	0.25	ref.	ref.			835 (- 0.5)
NaCl	2.82	1.20 (+ 2.6)	1.60 (- 3.6)	835 (+ 0.1)	0.49	0.25	0.70	0.35	1.62 (+ 38.5)	959 (+ 15.7)	986 (+ 18.0)
KF	2.67	1.49 (+ 1.4)	1.93 (- 6.8)	891 (- 2.5)	0.64	0.30	0.82	0.41	1.38 (+ 28.9)	1053 (+ 15.3)	1070 (+ 20.0)
BaF ₂	2.69	1.83 (+ 5.0)	2.42 (- 4.0)	1113 (+ 5.0)	$Pb^{+}(1)$ 0.52	0.11	0.44	0.22	1.61 (- 7.5)	1177 (+ 11.3)	1059 (+ 4.8)
SrF ₂	2.51	1.83 (+ 4.6)	2.55 (- 3.8)	1177 (+ 0.7)	0.56	0.22	0.54	0.27	1.88 (+ 13.9)	1247 (+ 3.7)	1174 (- 0.2)
CaF ₂	2.36	2.03 (+ 4.6)	2.65 (- 2.9)	1247 (- 4.4)	0.59	0.27	0.65	0.33	2.21 (+ 13.9)	1356 (+ 3.7)	1288 (+ 3.3)
KMgF ₃	2.82	2.18 (+ 11.2)	2.81 (- 9.9)	1356 (+ 0.7)	0.64	0.33	0.38	0.19	1.46 (- 25.5)	1147 (- 15.0)	1345 (+ 0.0)

* Calculados a partir da equação 6.

() Desvios calculados em relação às medidas experimentais da Tabela I.

TABELA III- VALORES PREDITOS PARA A ENERGIA DE ABSORÇÃO DE MAIS BAIXA ENERGIA (A_1) E PARA A ENERGIA DE EMISSÃO (E_e) DO CENTRO $Pb^{+}(1)$ EM ALGUMAS FLUOROPEROVSKITAS E PARA O CdF_2 . NO PRIMEIRO BLOCO SÃO MOSTRADOS OS DADOS PARA O PARÂMETRO DE CAMPO CRISTALINO DE ABSORÇÃO α_{ia} E EMISSÃO α_{ie} CALCULADOS A PARTIR DOS DADOS EXPERIMENTAIS DO CENTRO $Tl^{+}(1)$. NO SEGUNDO BLOCO OS CÁLCULOS SÃO EFETUADOS TOMANDO-SE COMO REFERÊNCIA OS DADOS DETERMINADOS PARA O CENTRO $Pb^{+}(1)$ EM $KMgF_3$.

CRISTAL	r_0 (Å°)	* α_{ia}	* A_1 (ev)	* α_{ie}	* E_e (ev)	f_c	* α_{ia}	* A_1 (ev)	* α_{ie}	* E_e (ev)	f_c	E (ev) **
$KMnF_3$	2.96	0.53	1.85	0.27	1.25	1.6	0.55	1.91	0.29	1.28	1	1.25
$KCoF_3$	2.88	0.58	2.00	0.29	1.28	1.6	0.60	2.06	0.31	1.32	1	1.30
$KZnF_3$	2.87	0.59	2.03	0.29	1.28	1.6	0.61	2.09	0.31	1.32	1	1.31
$KMgF_3$	2.84	0.61	2.09	0.30	1.30	1.6	0.63	2.15	0.32	1.34	1	1.33
$KLiF_3$	2.82	0.62	2.12	0.31	1.32	1.6	0.63	ref.	0.33	ref.	1	1.35
CdF_2	2.33	0.68	2.30	0.34	1.38	1	-	-	-	-	-	1.31
KCl	ref.	ref.	ref.	ref.	ref.							

* Calculados a partir da equação 5.

** Calculados a partir das equações 6 e 7.