

# ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE CRISTAIS DE YLF:Yb:Tm:Nd

Lilia Coronato Courrol\*, Izilda Márcia Ranieri\*\*, Luís Vicente Gomes Tarelho\*\*, Sonia Licia Baldochi\*\*, Laércio Gomes\*\*, Nilson D. Vieira Junior\*\*

\*Professor Pleno da FATEC-SP, PhD em ciências pelo IPEN-US, \*\*Pesquisadores da CLA-IPEN, com MSc. em ciências pela USP

E-mail: [lcourrol@gmail.com](mailto:lcourrol@gmail.com)

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo a caracterização espectroscópica em cristais de  $\text{YLiF}_4$  (YLF) dopados com íons de Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ), Neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ) e Túlio ( $\text{Tm}^{3+}$ ) a partir do bombeamento em 797nm.

Resultados indicaram que a co-dopagem  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Nd}^{3+}$ , gera cerca de 5 vezes mais emissão azul em torno de 483 nm, do que amostras com apenas  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ , sob a mesma potência de excitação em 800 nm. Foi observado que o processo de conversão ascendente do  $\text{Tm}^{3+}$  é fortemente dependente da concentração de  $\text{Nd}^{3+}$ .

## Introdução e Objetivos

O desenvolvimento de um laser azul compacto pelo processo de conversão ascendente é atualmente muito estudado, devido às suas diversas aplicações, tais como na área da medicina e obtenção de memórias de alta densidade[1].

Um laser que funciona com base no processo de conversão ascendente requer que dois ou mais fótons sejam absorvidos, para que um fóton seja emitido; este fóton terá maior energia e menor comprimento de onda que os fótons absorvidos. Desta maneira podemos obter um laser azul a partir do bombeamento no infravermelho, com materiais dopados com  $\text{Tm}^{3+}$ .

Para se obter a emissão laser no azul a temperatura ambiente em cristais de Tm:YLF, normalmente são necessárias fontes de bombeamento em 780 nm e 650 nm simultaneamente[1]. Estudos em cristais de YLF:Yb:Tm bombeados intensamente em 780nm, mostraram que esta combinação propicia a emissão azul[2].

Resultados da literatura[3] indicaram que a co-dopagem  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Nd}^{3+}$  em amostras de vidros, gera cerca de 10 vezes mais emissão azul em torno de 485 nm, do que amostras com apenas  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ , sob a mesma potência de excitação em 800 nm. Em vidros teluretos e ZBLAN o processo de conversão ascendente do  $\text{Tm}^{3+}$  é fortemente dependente da concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  [4]. Este trabalho tem como objetivo a caracterização espectroscópica em cristais de  $\text{YLiF}_4$  (YLF) dopados com íons de Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ), Neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ) e Túlio ( $\text{Tm}^{3+}$ ) a partir do bombeamento em 797nm. Dos resultados obtidos pode-se avaliar a possibilidade da utilização deste material como meio ativo de lasers de estado sólido na azul.

## Materiais e Métodos

Em nosso trabalho estudamos cristais de  $\text{YLiF}_4$  (YLF), YLF:1%Tm e cristais de YLF co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ : YT1 10%Yb;1%Tm e YT2 5%Yb;1%Tm, e co-dopados com  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ : YTN. Deste último cristal de cerca de 5 cm, foram tiradas 3 amostras do começo (#2), meio (#5) e fim (#8) que apresentam uma pequena diferença em concentração de Nd devido ao coeficiente de segregação. Os cristais foram crescidos pelo método de Czochralski. As amostras foram cortadas e polidas com 2mm de espessura.

Nas medidas de absorção óptica foi utilizado um espectrofotômetro Cary 17D. Nas medidas de emissão utilizamos um laser de diodo da SDL em ~780 nm como fonte de excitação, um monocromador Spex de 0.5 m, chopper, lock-in e fotomultiplicadora de catodo S-20 estendido e detector de germânio.

## Resultados

Quando amostras de YLF contendo íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e co-dopadas apenas com  $\text{Yb}^{3+}$  ou  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ , são excitadas em ~780nm, uma forte emissão azul pode ser observada. A figura 1 mostra o espectro de absorção óptica destas amostras.

É importante mencionar que a excitação de cristais de YLF:1%Tm excitadas ~780nm, não resulta em emissão na faixa espectral do azul, dentro do limite de detecção.

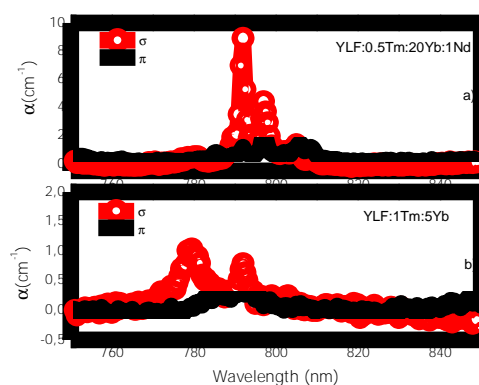


Figura 1. Espectros de absorção óptica polarizados das amostras YLF:Yb:Tm:Nd (a) e YLF:Yb:Tm (b).

É possível se compreender a origem da emissão azul, cujo espectro polarizado é apresentado na figura 2, através do esquema de níveis de energia dos íons apresentado na figura 3. Quando a amostra co-dopada com Yb-Tm é excitada em ~780nm os seguintes

processos a', c, d e f ocorrem e populam o estado  $^1G_4$  do  $Tm^{3+}$  que emite azul:

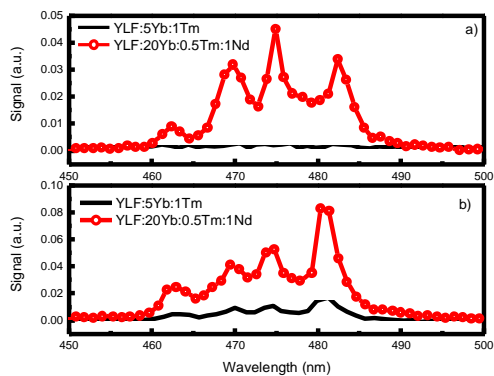


Figura 2. Espectros de emissão polarizados das amostras YLF:Yb:Tm:Nd (a) e YLF:Yb:Tm (b) excitadas em 780nm.

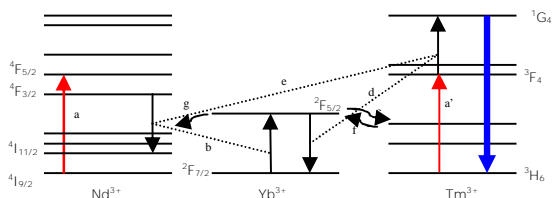


Figura 3. Esquema de níveis e de transferência de energia simplificado para o sistema Yb-Tm-Nd.

- a') Absorção do estado fundamental do Tm ( $\sigma_{aTm}$ );  
 c) Transferência de energia Tm-Yb:  
 $Tm(^3H_5) + Yb(^2F_{7/2}) \rightarrow [Yb(^2F_{5/2}) + Tm(^3H_6)]$   
 d) Relaxação cruzada Yb-Tm:  
 $Yb(^2F_{7/2}) + Tm(^3F_4) \rightarrow Yb(^2F_{5/2}) + Tm(^1G_4)$   
 f) Transferência de volta Yb-Tm:  
 $Tm(^3H_5) + Yb(^2F_{7/2}) \rightarrow Tm(^3H_6) + Yb(^2F_{5/2})$

Os mesmos processos são acrescidos aos processos a, b, e, g, h e i com a inclusão de íons de Nd como co-dopantes do YLF:

- a) Absorção do estado fundamental do Nd ( $\sigma_{aNd}$ );  
 b) Relaxação cruzada Nd-Yb:  
 $Nd(^4F_{3/2}) + Yb(^2F_{7/2}) \rightarrow Nd(^4I_{11/2}) + Yb(^2F_{5/2})$   
 e) Relaxação cruzada Nd-Tm:  
 $Nd(^4F_{3/2}) + Tm(^3F_4) \rightarrow Nd(^4I_{11/2}) + Tm(^1G_4)$   
 g) Transferência de volta Yb-Nd  
 $Yb(^2F_{5/2}) + Nd(^4I_{9/2}) \rightarrow Yb(^2F_{7/2}) + Nd(^4I_{15/2})$   
 h) Transferência de energia Nd-Tm:  
 $Nd(^4F_{5/2}) + Tm(^3H_6) \rightarrow Nd(^4I_{9/2}) + Tm(^3F_4)$   
 i) Transferência de energia Tm-Nd:  
 $Tm(^3F_4) + Nd(^4I_{9/2}) \rightarrow Tm(^3H_6) + Nd(^4F_{5/2})$

Dados da literatura mostraram que as taxas de transferência de energia Tm-Yb de amostras de 10% Yb:1% Tm são  $660 \text{ s}^{-1}$  e 20% Yb:1% Tm é  $1020 \text{ s}^{-1}$ . As eficiências de transferência de energia são 47% e 57% nestas amostras contendo 10% e 20% de Yb, respectivamente [2]. Foi verificado que a

transferência de volta Tm-Yb também é alta e que a transferência de energia aumenta com o aumento da concentração de Yb.

Já uma pequena variação na concentração de Nd na amostra triplamente dopada mostrou um aumento da emissão no azul do Tm como se observa na figura 4. A variação de concentração de Nd reflete também em um aumento na banda de emissão do Yb na região do infravermelho como pode ser verificado na figura 5, indicando que o processo b é muito eficiente.

A emissão azul que parte do estado  $^1G_4$  do  $Tm^{3+}$  aumenta com a intensidade de excitação com a potência 1.6 nas duas co-dopagens (figura 6 e ref. 2). Confirmando que o processo de conversão ascendente para o estado  $^1G_4$  do  $Tm^{3+}$  a partir do estado  $^3F_4$  é um processo de 2 fótons.

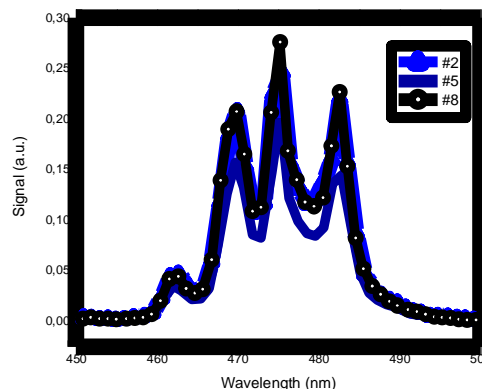


Figura 4. Variação da intensidade da emissão azul do Tm nas três amostras de YLF:Yb:Tm:Nd que contém pequenas variações na concentração de Nd.

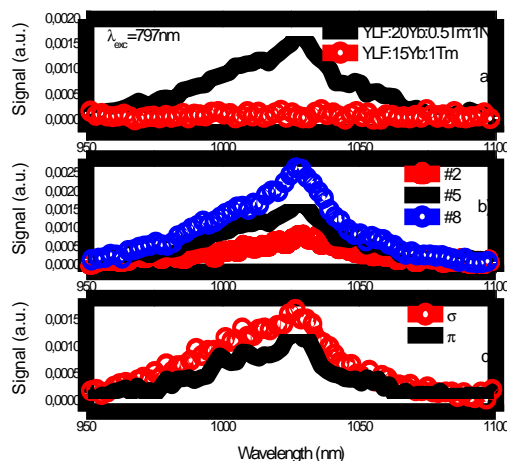


Figura 5. Variação da intensidade da emissão no infravermelho do Nd de YLF:Yb:Tm e YLF:Yb:Tm:Nd (a), nas três amostras de YLF:Yb:Tm:Nd (b) e polarizada (c).

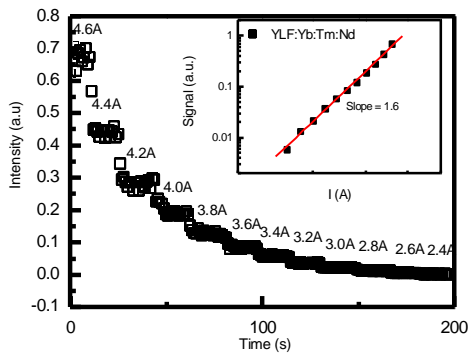


Figura 6. Variação da intensidade de bombeamento em função da intensidade de sinal de emissão.

## Conclusões

Comparando as duas co-dopagens chegamos as seguintes conclusões:

-Ambas são eficientes e geram emissão azul a partir de um processo de 2 fótons a partir da excitação em  $\sim 780\text{nm}$ .

-A amostra triplamente dopada apresenta maior coeficiente de absorção em  $\sim 780\text{nm}$  que a amostra duplamente dopada e portanto maior secção de choque de absorção.

-Uma vez que este tipo de excitação promove o bombeamento do Tm diretamente, o estado fundamental do Tm pode ser depopulado e desta forma a transição  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  em  $\sim 483\text{nm}$  pode apresentar ação laser usando depopulação do estado fundamental ou métodos de excitação ressonante.

-Uma relaxação cruzada  $\text{Nd} \times \text{Tm}$  leva a um aumento da população do estado excitado  $^1G_4$  do Tm.

Em conclusão, um aumento na emissão do  $\text{Tm}^{3+}$  em  $\sim 483\text{nm}$  em cerca de 5 vezes foi observado na amostra com a co-dopagem Yb:Tm:Nd em comparação com a amostra Yb:Tm.

## Bibliografia

- [1] KNÜPFER A. ET AL., J. Phys. (France) IV Colloq. 4, C4-403 (1994).
- [2] ZHANG X. X., HONG P., BASS M., AND CHAI B. H. T., Phys. Rev. B Vol.51, 9298–9301, 1995.
- [3] GOUVEIA A. S., COSTA E. B., DOS SANTOS P. V., BUENO L. A., RIBEIRO S. J. L., Journal of Applied Physics, Vol.94, n° 9, 5678, 2003.
- [4] RAKOV N., MACIEL G. S., SUNDHEIMER M. L., MENEZES L. S., GOMES A. S. L., MESSADDEQ Y., CASSANJES F. C., POIRIER G., AND RIBEIRO S. J. L. Journal of Applied Physics, Vol.92, n°10, 6337, 2002.