

Investigação dos processos de transferência de energia que viabilizam a operação *laser* (cw) em cristais de Ho:YLF e Er:YLF na região de $3 \mu\text{m}$

Fábio Henrique Jagosich

Doutor em Tecnologia Nuclear (Materiais) – Ipen.
jagosich@ipen.br, São Paulo – SP (Brasil)

Luiz Vicente Gomes Tarelho

Doutor em Tecnologia Nuclear (Materiais) – Ipen;
Pesquisador-colaborador – Cnen/Ipen.
ltarelho@ipen.br, São Paulo – SP (Brasil)

Laércio Gomes

Doutor em Tecnologia Nuclear (Materiais) – Ipen;
Pesquisador-colaborador – Cnen/Ipen.
lgomes@ipen.br, São Paulo – SP (Brasil)

Izilda Márcia Ranieri

Doutora em Tecnologia Nuclear (Materiais) – Ipen;
Pesquisadora-colaboradora – Cnen/Ipen.
iranieri@ipen.br, São Paulo – SP (Brasil)

Neste trabalho, foram estudados os mecanismos de transferência de energia de desativação dos níveis $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} e 3I_4 do Ho^{3+} em cristais de LiYF_4 (YLF) codopados com Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} . Foram determinadas as melhores combinações com íons desativadores, capazes de maximizar o ganho *laser* do meio para operação do Ho^{3+} em 2,9 micrometros (μm) e do Er^{3+} em 2,75 μm . Os resultados mostraram que os íons de Tb^{3+} e Eu^{3+} são os melhores desativadores para a operação do *laser* de Ho^{3+} , enquanto para a operação do *laser* de Er^{3+} , o melhor íon desativador é o Nd^{3+} . As caracterizações das transferências de energia foram realizadas, utilizando-se o método Förster-Dexter, que consiste na determinação do raio crítico de interação, a partir da integral de sobreposição dos espectros das seções de choque de absorção e de emissão dos íons envolvidos.

Palavras-chave: Espectroscopia. Íons de terras raras.
Lasers de estado sólido. Transferência de energia.

1 Introdução

Atualmente, os meios cristalinos dopados com íons de terras raras ($3+$) com o intuito de desenvolver novos *lasers* no infravermelho médio que operam na região de 3 micrômetros (μm) (ALTA-RELLI; DEXTER, 1970; BARNES; GETTEMY; 1981; BECK; GURS, 1975; BRENIER et al., 1994) com grandes possibilidades de aplicações médicas e odontológicas (CAMARGO; GOMES; MORATO, 1995; COURROL; GOMES; MORATO, 1995) estão sendo amplamente pesquisados no mundo. Os *lasers* de Hólmio em 2,9 μm e de Érbio em 2,75 μm , muito utilizados em pesquisas na interação da radiação *laser* com os tecidos biológicos humanos (DEXTER, 1953) são os principais objetos de estudo, principalmente, porque operam numa região em que há maior absorção da água, facilita tanto o corte de ossos quanto perfuração de dentes.

Nesses cristais podem ser adicionados, também, outros íons de terras raras, que serão capazes de absorver, mais eficientemente, o bombeamento além de transferir, posteriormente, parte da energia de excitação ao íon ativador, de forma a gerar ação *laser* e introduzir um caminho alternativo de desexcitação do ativador, diminuindo o tempo de vida do nível *laser* inferior. Esses íons são chamados de sensitizadores e estão presentes em concentrações maiores que a dos ativadores no sistema (DEXTER, 1957; 1962; HECHT, 1993).

Um estudo espectroscópico do *laser* tem grande importância para a determinação das propriedades de absorção do bombeamento e dos mecanismos de transferência de energia que favorecem a emissão *laser*, bem como os processos indesejáveis que causam perda ao sistema.

2 Procedimento experimental

Foram utilizados cristais de LiYF_4 (YLF) dopados com íons de Ho^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} ,

em baixas concentrações (da ordem de 1 mol%). Estas amostras foram cortadas e polidas propriamente para que tivessem boa qualidade óptica superficial, o que evitaria o espalhamento da luz de excitação. Os espectros de absorção óptica foram obtidos, por meio da utilização de um espectrofotômetro de duplo feixe (Cary17D/Olis), interfaceado por um microcomputador na região de interesse – as secções de choque de absorção.

Os espectros de secção de choque de emissão foram obtidos a partir dos respectivos espectros de secção de choque de absorção, utilizando-se a expressão de McCumber (KALISKI; REISFELD, 1989) aplicada aos meios dopantes com íons de terras raras ($3+$) por Kushida (1973).

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

em que $\hbar\omega$ é a energia de absorção e N_1 e N_2 são as populações de equilíbrio térmico do estado fundamental e excitado, respectivamente, e que são obtidas utilizando a distribuição de Boltzmann (LOTTEM et al., 1988).

3 Transferência de energia

A teoria de transferência de energia foi introduzida pelo modelo de Förster-Dexter (MCCUMBER, 1964; MILLER; RAST; CASPERS, 1970; MIYAKAWA; DEXTER, 1970) desenvolvido para estudos de transferência de energia não-radiativa e ressonante, podendo ser aplicada para íons de terras raras ($3+$) em sólidos, como foi demonstrado pelo desenvolvimento de Kushida (MOULTON, 1992; RENFRO et al., 1980).

As principais informações a respeito dos processos de transferência de energia são obtidas por meio da definição dos microparâmetros de inte-

ração (R_C e C_{D-A}) relacionados a um único par de íons presentes no cristal.

O parâmetro C_{D-A} , cuja dimensão é centímetro elevado à sexta potência por segundo (cm^6/s), pode ser obtido a partir da expressão (2), na qual R_C é o raio crítico de interação para uma determinada transferência de energia e τ é o tempo de vida do doador (D), sem a presença do íon aceitador (A).

$$C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau} \quad (2)$$

em que o R_C pode ser calculado pela integral de sobreposição entre a secção de choque de absorção do aceitador e a secção de choque de emissão do doador. A integral de sobreposição entre as secções de choque não nula, caracteriza um processo de transferência de energia não-radiativa ressonante ou quase ressonante, sem a participação de fônons da rede. Esse método foi recentemente estendido para a obtenção dos parâmetros microscópicos, no caso de transferências de energia não-ressonantes assistidas por fônons (STORM, 1993). Para aplicá-lo, basta conhecer as secções de choque de absorção e emissão do íon, o índice de refração do meio, o tempo de vida luminescente da transição envolvida e a energia do fônon local, que acopla com a transição ótica, e o fator de acoplamento elétron-fônon (fator de Huang-Rhys $S_0 = 0,31$ para o fônon de energia 331 cm^{-1} no YLF) (STRUVE; HUBER, 1991; TARELHO; GOMES; RANIERI, 1997).

No caso de transferência envolvendo assistência de N fônons, o microparâmetro C_{D-A} e o raio crítico são obtidos a partir do cálculo da integral de sobreposição modificada, que inclui uma translação da energia de emissão do doador na direção da absorção do aceitador, uma integral de sobreposição não-nula.

Para a transferência de energia direta, em que o doador transfere energia para o aceitador por meio de assistência por fônons, o raio crítico de interação é dado por:

$$R_C^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_D^{\text{abaixo}}}{g_D^{\text{acima}}} \sum_{N=0}^{\infty} \int \sigma_{\text{emis}}^D(\lambda_N^*) \sigma_{\text{abs}}^A(\lambda_n^*) d\lambda \left(\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^* P_K^* P_K^* \right) \quad (3)$$

na qual, N é o número de fônons emitidos pelo doador, K é o número de fônons absorvidos (ou aniquilados) pelo aceitador, $\lambda_{(N-K)}^*$ significa a translação no comprimento de onda do espectro da secção de choque de emissão para $(N-K)$ fônons emitidos pelo doador e λ_K representa a translação no comprimento de onda do espectro da secção de choque de absorção para K fônons absorvidos (ou aniquilados) pelo aceitador, $P_{(N-K)}^*$ é a probabilidade de emissão de $(N-K)$ fônons pelo doador enquanto P_K^* é a probabilidade de absorção de K fônons pelo aceitador que são necessários para a transferência de energia.

4 Resultados

Nas Ilustrações 1 e 2, podemos observar o diagrama de níveis de energia e as possíveis transições para a desativação dos níveis 5I_6 do Ho^{3+} e $^4I_{1,3/2}$ do Er^{3+} , em uma matriz de YLF.

O meio *laser* ativo apresentado na Ilustração 1 é composto do íon ativador de Ho^{3+} , apresentando emissão *laser* em $2,9 \mu\text{m}$, e dos íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} . Utiliza-se excitação *laser* seletiva em $1.200 \text{ nanômetros (nm)}$, proveniente de um sistema *laser* pulsado de Nd:YAG com OPO, é possível criar uma inversão de população entre os níveis 5I_6 e 5I_7 do Ho^{3+} , que é necessária para a obtenção da ação *laser* de Ho^{3+} . Após

a transição *laser*, a população do nível 5I_6 do Ho^{3+} , deve ser transferida para os níveis excitados dos íons de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} , escoando a população e, ao mesmo tempo, diminuindo o tempo de vida do nível 5I_6 do Ho^{3+} , a fim de propiciar aumento de ganho do *laser*.

Na Ilustração 2, apresentamos o meio *laser* ativo de Er^{3+} com excitação em 980 nm e emissão em $2,75 \mu\text{m}$ e as possíveis transições para a desativação do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , utilizando os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} .

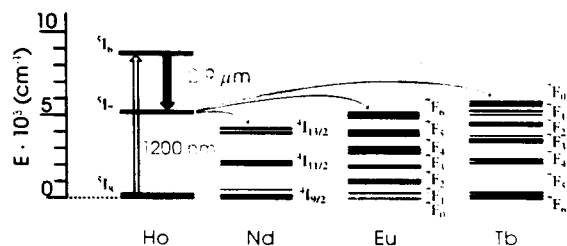


Ilustração 1: Diagrama de níveis envolvendo o íon ativador de Ho^{3+} e os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no YLF

Fonte: Os autores.

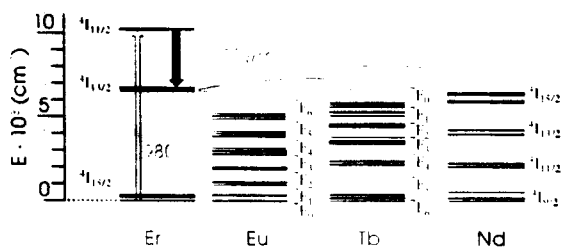


Ilustração 2: Diagrama de níveis envolvendo o íon ativador de Er^{3+} e os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no YLF

Fonte: Os autores.

Os estudos das transferências de energias ressonante e não-radiativa assistida por fônons para desativação dos níveis 5I_6 do Ho^{3+} e $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} foram realizados com base no método Förster-Dexter, que consiste na determinação dos microparâmetros de interação (R_C e $C_{D,A}$). Foram também determinadas as concentrações críticas

dos íons desativadores ($\text{Conc}_{\text{crit}}$), que estão relacionadas com a transferência de energia de 50% do íon ativador para o íon desativador e 50% na forma de decaimento luminescente do íon ativador. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1: Microparâmetros de interação referentes às transferências de energia entre os íons ativadores de Ho^{3+} e Er^{3+} e os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+}

Desativação do nível 5I_6 do Ho^{3+}			
Transição	$C_{D,A}$ (cm^6/s^3)	R_C (Å)	$\text{Conc}_{\text{crit}}$ (mol%)
$\text{Ho} \rightarrow \text{Nd}$	$8,286 \times 10^{-41}$	10,39	6,3
$\text{Ho} \rightarrow \text{Tb}$	$1,020 \times 10^{-38}$	23,18	0,6
$\text{Ho} \rightarrow \text{Eu}$	$1,275 \times 10^{-38}$	24,06	0,5
Desativação do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+}			
Transição	$C_{D,A}$ (cm^6/s^3)	R_C (Å)	$\text{Conc}_{\text{crit}}$ (mol%)
$\text{Er} \rightarrow \text{Nd}$	$1,511 \times 10^{-40}$	10,88	5,5
$\text{Er} \rightarrow \text{Tb}$	$3,241 \times 10^{-41}$	8,42	11,9
$\text{Er} \rightarrow \text{Eu}$	$4,365 \times 10^{-43}$	4,11	100

Fonte: Os autores.

5 Considerações finais

Foram determinadas, por meio dos microparâmetros de interação e das concentrações críticas, as melhores combinações com íons desativadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+}) capazes de maximizar o ganho *laser* do meio para operação do Ho^{3+} em $2,9 \mu\text{m}$ e do Er^{3+} em $2,75 \mu\text{m}$. Os resultados mostraram que os íons de Eu^{3+} e Tb^{3+} são os melhores desativadores para a operação do *laser* de Ho^{3+} , sendo que concentrações da ordem de 1 mol% seriam suficientes para aumentar a eficiência de transferência de energia de desativação. Para a operação do *laser* de Er^{3+} , o melhor íon desativador é o Nd^{3+} . Embora não se consiga introduzir concentrações de Nd^{3+} desejáveis para que o sistema apresente um ganho razoável, sabe-se que algo em torno de 2 mol% do Nd^{3+} são absorvidos pelo YLF.

Investigation of energy transfer processes that enable the laser (cw) operation in Ho:YLF and Er:YLF crystals in the 3 μm region

In this work, the deactivation energy transfer mechanisms of $^4I_{13/2}$ of Er^{3+} and 5I_7 of Ho^{3+} levels in crystals of LiYF_4 (YLF) co-doped with Nd^{3+} , Tb^{3+} and Eu^{3+} are studied. It was determined the best combination with deactivator ions, capable to maximize the laser gain in the middle of the Ho^{3+} in 2.9 micrometers (μm) and the Er^{3+} in 2.75 μm operation. The results showed that the Tb^{3+} and Eu^{3+} are the best deactivators to the Ho^{3+} laser operation, while for the Ho^{3+} laser operation, the best ion deactivator is the Nd^{3+} . The energy transfer characterizations were carried out using the Förster-Dexter method, which consists in the determination of the interaction critic ray, to start from the integral superposition of the absorption cross section spectrum and the involved ions emission.

Key words: Energy transfer. Rare-earth ions. Solid-state lasers. Spectroscopy.

Notas

- 1 Os autores agradecem aos órgãos de fomento Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio e pelo auxílio financeiro.

Referências

- ALTARELLI, M.; DEXTER, D. L. Cooperative energy transfer and photon absorption. *Optics Communications*, Amsterdã, v. 2, n. 1, p. 36-38, 1970.
- BARNES, N. P.; GETTEMY, D. J. Pulsed Ho-YAG oscillator and amplifier. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Arlington, v. 17, p. 1.303-1.308, 1981.
- BECK, R.; GURS, K. Ho laser with 50W output and 6.5 percent slope efficiency. *Journal of Applied Physics*, Argonne, v. 46, n. 12, p. 5.224-5.225, 1975.
- BRENIER, A. et al Up and down-conversion processes in $\text{Yb}^{3+}\text{Tm}^{3+}\text{Ho}^{3+}$ doped $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. *Journal of Luminescence*, Amsterdã, v. 60, p. 870-873, 1994.
- CAMARGO, M. B.; GOMES, L.; MORATO, S. P. Quantitative analysis of erbium luminescence in LiYF_4 doped with low (1.41%) and high (38.5%) Er^{3+} concentrations. *Optical Materials*, Amsterdã, v. 4, n. 5, p. 597-607, 1995.
- COURROL, L. C.; GOMES, L.; MORATO, S. P. Quenching of the total luminescence of Ho^{3+} in HoLiF_3 crystals. *Physical Review B*, Ridge, v. 51, n. 6, p. 3.344-3.352, 1995.
- DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, Chicago, v. 21, n. 5, p. 836-850, 1953.
- _____. Cooperative optical absorption in solids. *Physical Review*, Ridge, v. 126, n. 6, p. 1.962-1.967, 1962.
- _____. Possibility of luminescent quantum yields greater than unity. *Physical Review*, Ridge, v. 108, n. 3, p. 630-633, 1957.
- HECHT, J. Rare earths create useful long-wavelength laser. *Laser Focus World*, Tulsa, v. 11, p. 135-142, 1993.
- KALISKI, Y.; REISFELD, R. Improved pulse operation of Ho^{3+} in YAG and YLF codoped by Tm^{3+} and Er^{3+} . *Journal of the Less Common Metals*, Amsterdã, v. 148, n. 1-2, p. 227-231, 1989.
- KUSHIDA, T. Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials. *Journal of the Physical Society of Japan*, Tóquio, v. 34, n. 5, p. 1.318-1.326, 1973.
- LOTEM, H. et al. A 2 μm holmium laser. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Arlington, v. 24, n. 6, p. 1.193-1.200, 1988.
- MCCUMBER, D. E. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra. *Physical Review*, Ridge, v. 136, n. 4A, p. 954-957, 1964.
- MILLER, S. A.; RAST, H. E.; CASPERS, H. H. Lattice vibration of LiYF_4 . *The Journal of Chemical Physics*, Chicago, v. 52, n. 8, p. 4.172-4.175, 1970.
- MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. Cooperative and stepwise excitation of luminescence: trivalent rare-earth ions in Yb^{3+} -sensitized crystals. *Physical Review B*, Ridge, v. 1, n. 1, p. 70-81, 1970.
- MOULTON, P.; ADAMKIEWICZ, E.; WRIGHT, S. Holmium laser cuts into medical applications. *Laser Focus World*, Tulsa, v. 28, n. 3, p. 65-69, 1992.

RENFRO, G. M. et al. Optical-transition of Pr³⁺ and Er³⁺ ions in LiYF₄. *Journal of Luminescence*, Amsterdã, v. 22, n. 1, p. 51-68, 1980.

STORM, M. E. Holmium YLF amplifier performance and the prospects for multi-Joule energies using diode-laser pumping. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Arlington, v. 29, n. 2, p. 440-451, 1993.

STRUVE, B.; HUBER, G. Properties and medical applications of near-IR solid state lasers. *Journal de Physique VI*, Les Ulis, v. 1, n. C7-3, 1991.

TARELHO, L. V. G.; GOMES, L.; RANIERI, I. M. Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes in rare-earth-doped crystals. *Physical Review B*, Ridge, v. 56, n. 22, p. 14.344-14.351, 1997.

Recebido em: 29 mar. 2006 / aprovado em: 15 jun. 2006

Para referenciar este texto

JAGOSICH, F. H. et al. Investigação dos processos de transferência de energia que viabilizam a operação laser (CW) em cristais de Ho: YLF e Er: YLF na região de 3 μm . *Exacta*, São Paulo, v. 4, n. 1, p. 185-190, jan./jun. 2006.