

"ESTUDO DO "QUENCHING" DE LUMINESCÊNCIA DO Er^{3+} E DO Ho^{3+} NA MATRIZ DE $LiYF_4$ "

Marly B. de Camargo, Lilia C. Courrol, Laércio Gomes e Spero P. Morato - IPEN - CNEN/SP

As eficiências de cada canal luminescente do Er^{3+} no $LiYF_4(YLF)$: $Er(38,5\%)$ e do $Ho^{3+}(100\%)$ foram medidas relativamente aos sistemas isolados $Er(1,42\%)$ e $Ho(1,71\%)$, em temperaturas de 10 a 300K. As razões de ramificação de luminescência foram obtidas, mostrando que as duas transições do infravermelho médio, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}(Er^{3+})$ e $^5I_6 \rightarrow ^5I_7 \rightarrow ^5I_8(Ho^{3+})$ são as mais favorecidas pelos processos de relaxação cruzada entre os íons. Observou-se um "quenching" de luminescência total devido a um processo de transferência de energia dos pares de íons para impurezas de CHO^- e $Mg^{++}(OH^-)_2$ presentes na rede.

INTRODUÇÃO

Os íons de Er e Ho^{3+} em matrizes cristalinas possuem emissões na região de 2,0 a 3,0 μm de interesse particular por sua aplicação em medicina, uma vez que essas emissões se sobrepõem às bandas de absorção da água e podem ser transmitidas por fibras óticas especiais [1-4]. Como os tecidos biológicos são compostos principalmente por água, o uso de fontes laser no mid-IV favorecem um corte preciso ou a evaporação do tecido via efeitos térmicos, sem apresentar os efeitos espúrios que ocorreriam para uma fonte operando no UV[2].

As transições laser ativas do $Er(2,5,6)$ são:

- 0,85 μm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$);
- 1,23 μm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$);
- 1,54 μm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$);
- 1,73 μm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) e
- 2,74 μm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$)

Para o Ho temos as seguintes emissões[5] laser:

- 0,75 μm ($^5S_2 \rightarrow ^5I_7$);
- 2,06 μm ($^5I_7 \rightarrow ^5I_8$) e
- 2,85 μm ($^5I_6 \rightarrow ^5I_7$)

É conhecido que os íons de terras raras TR^{3+} podem transferir energia do visível para o infravermelho próximo e médio por processos de relaxação cruzada, assistidos termicamente onde um ou mais fonons são trocados com a rede cristalina. Esses processos ocorrem principalmente em amostras com alta dopagem do íon TR^{3+} e as suas propriedades laser são então alteradas. Essas propriedades são também uma função da temperatura de operação do laser. O estudo aqui apresentado leva em conta os efeitos da concentração do dopante e da temperatura nas emissões do íon TR^{3+} , constituindo um "approach" importante na investigação do Ho^{3+} e do Er^{3+} como candidatos a íons laser ativos[7,8] e no entendimento dos processos responsáveis pelos efeitos de "quenching" nas emissões parciais destes íons na matriz de $LiYF_4(YLF)$.

PARTE EXPERIMENTAL

Os monocristais utilizados foram crescidos pelo método Czochralski convencional e as amostras foram selecionadas da região do "boule" com menor quantidade de defeitos.

A partir dos espectros de absorção ótica, escolhemos o multipletto que populava de forma mais eficiente o nível metaestável fluorescente de maior energia. No caso do Erbó, bombeamos o nível $^4G_{11/2}$ (0,376 μm) e para o Holmio, o nível 5G_5 (0,447 μm). Amostras de mesma espessura [2,74 mm (Er) e 2,00 mm (Ho)], não orientadas, foram colocadas no dedo frio de um criostato refrigerador de três janelas óticas, operando no intervalo de 10 a 300K. As medidas foram feitas a 90° da luz incidente no cristal para evitar a contribuição da luz espalhada (veja a Figura 1). Mantivemos a mesma área de coleção da superfície luminescente, fixando a mesma área de excitação e a espessura da amostra para efetuar uma análise quantitativa.

A excitação foi feita com uma lâmpada de Xe de 150W estabilizada. Como é visto na Figura 1, a geometria de detecção foi feita em um dos braços opostos. No braço A, foram estudadas as emissões abaixo de 1,05 μm , com um sistema composto por um filtro (GG 475 ou RG 780), um monocromador analisador Kratos (0,25 m) com janelas de 1 mm e uma fotomultiplicadora com catodo S-20 estendido

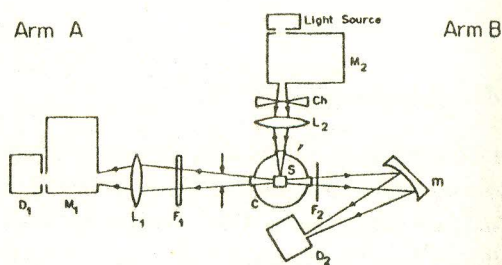


Figura 1: Arranjo experimental onde: C + criostato; Ch + "chopper"; D_1, D_2 + detectores; F_1, F_2 + filtros; L_1, L_2 + lentes; m + espelho; M_1, M_2 + monocromadores; S + amostra.

ou S-1, da EMI. Estas fendas permitem a perfeita integração dos multipletos estudados. No braço B, foram medidas as emissões acima de $1,05 \mu\text{m}$ no mid-IV (infravermelho médio), integradas como um único canal luminescente. Integrou-se essas emissões usando um espelho coletor côncavo ($\phi = 10 \text{ cm}$, $f = 10 \text{ cm}$), um detector de InSb (Judson) refrigerado a 77K e um filtro de Si.

Os detectores utilizados foram calibrados, usando-se um detector piroelétrico calibrado (RS-5900) da Laser Precision como padrão e suas responsividades (V/W) foram obtidas.

A banda passante do monocromador analisador foi medida para cada canal luminescente estudado, para corrigir o sinal medido. Sua forma é uma gaussiana de meia largura 12 nm .

RESULTADOS

As luminescências do Er^{3+} no YLF são: $0,411$; $0,452$; $0,502$; $0,526$; $0,548$; $0,665$; $0,697$; $0,788$; $0,847$; $0,977 \mu\text{m}$ e $\lambda \geq 1,050 \mu\text{m}$ para o cristal de $\text{Er}(1,42\%)$ e $0,413 \mu\text{m}$; $0,452$; $0,502$; $0,551$; $0,667$; $0,699$; $0,851$; $0,994 \mu\text{m}$ e $\lambda \geq 1,050 \mu\text{m}$ para o cristal de $\text{Er}(38,5\%)$.

No caso do Ho^{3+} no YLF, temos: $0,490$; $0,540$; $0,655$; $0,749$; $0,900$; $978 \mu\text{m}$ e $\lambda \geq 1,050 \mu\text{m}$ para o cristal de $\text{Ho}(1,71\%)$ e $0,490$; $0,655$; $0,790$; $0,978 \mu\text{m}$ e $\lambda \geq 1,050 \mu\text{m}$ para o cristal de $\text{Ho}(100\%)$.

As emissões que realmente contribuem para o canal no mid-IV ($\lambda \geq 1,050 \mu\text{m}$) são:

Er^{3+} : ${}^4\text{S}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ($1,23 \mu\text{m}$);
 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($1,64 \mu\text{m}$);
 ${}^4\text{S}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ e
 ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ($2,74 \mu\text{m}$)

Ho^{3+} : ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ ($1,19 \mu\text{m}$);
 ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ ($1,63 \mu\text{m}$);
 ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ ($2,06 \mu\text{m}$);
 ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_5$ ($2,35 \mu\text{m}$) e
 ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ ($2,85 \mu\text{m}$)

Os sinais luminosos foram sempre corrigidos por um fator p, que leva em conta a transmissão da banda passante do monocromador analisador.

O sinal integrado, corrigido e normalizado de cada canal luminescente é dado por:

$$S = \frac{S_i p g}{R T A C} \quad (1)$$

onde S_i é o sinal integrado, R é a responsividade do detector, T é a transmissão dos filtros utilizados: GG475 para $\lambda \leq 0,90 \mu\text{m}$ ($T = 0,95$); RG780 para $0,90 \leq \lambda < 1,05 \mu\text{m}$ ($T = 0,66$) e um filtro fino de Si para $\lambda \geq 1,05 \mu\text{m}$ ($T = 0,50$). A é o fator de área normalizada do multipletto de excitação e $A = 1$ para $T = 300\text{K}$. g é o fator de correção para o ângulo sólido nos braços A e B do sistema, extrapolado para 4π . C é o fator da razão de concentração do ativador.

Os valores obtidos para as razões de ramificação β_i das luminescências dos cristais de $\text{Er}(38,5\%)$ e do $\text{Ho}(100\%)$ estão nas Tabelas I e II.

Tabela I: Razão de ramificação para os canais luminescentes do Erblio, em várias temperaturas, no cristal de $\text{Er}(38,5\%)$.

Transition	λ_i (μm)	β_i					
		12K	77K	100K	153K	206K	300K
${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	0.413	0.0002	0.0003	0.0003	0.0002	0.0002	0.0001
${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	0.502	0.0001	0.0001	0.0002	0.0003	0.0003	0.0003
${}^4\text{S}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	0.551	0.135	0.118	0.070	0.015	0.009	0.005
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	0.667	0.056	0.034	0.026	0.010	0.004	0.001
${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	0.699	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.001
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	0.812	—	—	0.001	0.003	0.004	0.005
${}^4\text{S}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	0.851	0.617	0.564	0.389	0.079	0.041	0.005
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	0.994	0.023	0.050	0.121	0.249	0.236	0.206
$\lambda \geq 1.050$		0.166	0.230	0.389	0.641	0.703	0.760

Tabela II: Razão de ramificação para os canais luminescentes do Holmio, em várias temperaturas, no cristal Ho(100%).

Transition	λ_i (μm)	β_i			
		10K	100K	200K	300K
${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$	0.655	0.096	0.059	0.0208	0.0005
${}^5F_2 \rightarrow {}^5I_6$	0.790	0.0115	0.0405	0.0154	—
${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_7$	0.978	0.118	0.377	0.505	0.532
$\lambda \geq 1050$		0.775	0.523	0.459	0.468

A eficiência total de luminescência η_T dos cristais de 38,5%(Er) e 100%(Ho) está nas tabelas III e IV.

Tabela III: Eficiência total relativa de luminescência do Érbio no YLF.

Erbium Concentration %	η_T						
	12K	77K	100K	153K	181K	206K	300K
1.42	1	0.861	0.858	0.608	0.521	0.510	0.435
38.5	0.097	0.050	0.030	0.016	0.013	0.011	0.006

Tabela IV: Eficiência total relativa de luminescência do Holmio no YLF

Holmium Concentration %	η_T						
	10K	50K	100K	150K	200K	250K	300K
1.71	1	0.810	0.780	0.760	0.650	0.710	0.650
100	0.061	0.038	0.021	0.011	0.008	0.005	0.004

A razão de ramificação β_i para o i -ésimo canal é determinada pela razão $N_i / \sum N_i$, onde N_i é o número de fótons emitidos por segundo neste canal e \sum é a soma sobre todos os canais.

DISCUSSÃO

A. ÉRBIO

Observamos que a emissão total do Er(1,42%) não sofre um decréscimo tão acentuado com a temperatura como ocorre no cristal de 38,5% de Er. Este "quenching" de luminescência ocorre no cristal altamente dopado, quando comparado ao sistema isolado (Er:1,42%), tanto a 10K (decrécimo de 10,3 vezes) quanto a 300K (decrécimo de 76,3 vezes).

As razões de ramificação β_i mostram que as emissões acima de $1,05 \mu\text{m}$, a 10K, somam 5,2% da emissão total do sistema Er(1,42%) e aumenta para 16,6% (Tabela I) no caso do Er(38,5%). Quando a temperatura é aumentada para 300K, há um aumento significativo de ≈ 5 vezes na emissão do mid-IV para o cristal de Er(38,5%).

No cristal de baixa concentração, os processos de relaxação por multifonons competem com as transições radiativas do Er, se a temperatura é aumentada. No entanto, no cristal de alta concentração esses processos somados àqueles de relaxação cruzada populam preferencialmente os níveis ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$, que tem os tempos de vida mais longos (4 e 12 ms). Nestes processos de relaxação cruzada, um íon do par (Er—Er) é desexcitado e transfere esta energia ao seu vizinho (Er), fazendo com que a energia migre entre os doadores e aceitadores. Os processos de relaxação cruzada presentes no cristal Er(38,5%), são:

1. (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$): (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) - 319 cm^{-1}
2. (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$): (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) - 426 cm^{-1}
3. (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$): (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) - 1170 cm^{-1}
4. (${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$): (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) - 319 cm^{-1}
5. (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$): (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) - 1170 cm^{-1}
6. (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$): (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) - 1170 cm^{-1}

Estes processos de relaxação cruzada ajudam na migração da energia de excitação, envolvendo a absorção de um (processos 1,2,4) ou três (processos 3,6) fonons da rede [9] de energia média 331 cm^{-1} . Esses mecanismos são ativados termicamente, sendo mais eficientes

a 300K. Desta forma, os níveis mais eficientemente populados são ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ e conseqüentemente, deveria haver um aumento nas emissões em 2,74 e 1,54 μm às custas das demais emissões, fazendo com que o canal do mid-IV fosse 98,5 vezes maior do que o valor realmente medido.

É sabido que o nível ${}^4I_{13/2}$ é completamente luminescente, uma vez que a transição não radiativa para o estado fundamental ${}^4I_{15/2}$ é muito pouco provável (20 fonons da rede). Sendo assim, não se pode explicar o forte "quenching" de luminescência total sofrido pelo cristal de Er(38,5%), a não ser que se admita a existência de sumidouros, capazes de armadilhar a energia migrante e de dissipá-la na rede por calor. Esses sumidouros devem ser as impurezas moleculares presentes na rede cristalina, absorvendo em: $3610\text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{Mg}^{++}(\text{OH})_2$ [10]; 2920 e $2850\text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{CHO}^-$ [11] e 2950 , 1735 e 1730 cm^{-1} [moléculas não identificadas contendo ligações C-H]. A energia de excitação migrante do nível ${}^4I_{11/2}$ deve migrar para a transição vibracional em 3610 cm^{-1} , enquanto que a energia do nível ${}^4I_{13/2}$ deve migrar para as transições em 2950 , 2920 e 2850 cm^{-1} seguindo o mesmo processo.

B. HOLMIO

Um comportamento semelhante àquele do Er é também exibido pelo íon de Ho^{3+} . A emissão total do cristal de Ho(1,71%) não sofre um decréscimo tão intenso quanto aquele sofrido pelo cristal de Ho(100%), quando a temperatura é aumentada. O "quenching" observado no cristal de Ho(100%), quando comparado ao sistema Ho(1,71%), ocorre tanto a 10K (decréscimo de 16,4 vezes) quanto a 300K (decréscimo de 126,8 vezes).

Quando a temperatura e a concentração de Ho no cristal aumentam, os níveis preferencialmente populados são 5I_6 e 5I_7 , que emitem em 1,20; 2,06 e 2,85 μm . Estes níveis são populados tanto por processos de multifonons quanto por processos de relaxação cruzada, os quais são ativados termicamente. Os processos de relaxação cruzada desexcitam não radiativamente um dos íons do par (Ho—Ho) e transfere esta energia para o outro íon de Ho do par e a energia de excitação migra então por toda a rede cristalina. Os processos de relaxação cruzada presentes no cristal de Ho(100%), são:

1. $({}^5S_2 + {}^5I_7) : ({}^5I_6 + {}^5I_4)$
2. $({}^5S_2 + {}^5I_4) : ({}^5I_6 + {}^5I_7)$
3. $({}^5F_5 + {}^5I_7) : ({}^5I_6 + {}^5I_5) - 750\text{ cm}^{-1}$
4. $({}^5I_5 + {}^5I_7) : ({}^5I_6 + {}^5I_7) + 665\text{ cm}^{-1}$

Vemos que os processos 1,2 e 3 independem da temperatura e o processo 4 envolve a absorção de dois fonons da rede. Todos esses processos contribuem para a população dos níveis 5I_6 e 5I_7 . Observou-se um "quenching" intenso da luminescência desses níveis, o qual só pode ser explicado pela presença de centros aceitadores desta energia de excitação. Esses centros aceitadores devem ser as impurezas moleculares mencionadas acima e que estão presentes nas amostras estudadas. A energia do nível 5I_6 é transferida para o complexo $\text{Mg}^{++}(\text{OH})_2$ e aquela do nível 5I_7 para o primeiro modo harmônico vibracional da molécula CHO^- .

CONCLUSÃO

Vimos que as impurezas moleculares presentes nas amostras estudadas devem ser evitadas para que a operação laser seja eficiente no YLF dopado com Er em 1,54 e 2,74 μm ou dopado com Ho em 2,06 e 2,85 μm .

SUMMARY

The efficiencies of each luminescent channel of Er^{3+} in $\text{YLF:Er}(38.5\%)$ crystal as well as those of Ho^{3+} in LiHoF_4 were measured relatively to the isolated systems $\text{LiYF}_4(\text{Er}:1.42\%)$ and $\text{LiYF}_4(\text{Ho}:1.71\%)$ in the temperature range from 10 to 300K. The branching ratios were also obtained and showed that the two middle infrared transitions ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (Er^{3+}) and ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (Ho^{3+}) were the most favored by the cross-relaxation processes exhibited by erbium and holmium ions in the lattice. They were quenched by a possible energy migration from (Er—Er) and (Ho—Ho) pairs to the molecular impurities, such as CHO^- and $\text{Mg}^{++}(\text{OH})_2$ that are present in the host material.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. W. Q. Shi, M. Bass, and M. Birnbaum, J. Opt. Soc. Amer. B 7(8), 1456 (1990).
- [2]. H. P. Weber, and W. Lüthy, in Tunable Solid State Lasers II, Springer Series in Optical Sciences 52, Springer-Verlag, NY, 308 (1986).
- [3]. D. Aravot, E. Lachman, S. Giler, I. Kaaplan, D. Sagie, J. Kagan, and Y. Kalisky, 78th Congr. Int. Soc. Laser Surgery Med., Munich, June 22-26, 303 (1987).
- [4]. E. P. Chichlis, C. S. Naiman, R. C. Folweiler, D. R. Gable, H. P. Jenssen, and A. Lins, Appl. Phys. Lett. 19, 119 (1971).
- [5]. A. A. Kaminskii, in Laser Crystals, Springer-Verlag, NY (1981).
- [6]. S. A. Pollak, D. B. Chang, and M. Birnbaum, Appl. Phys. Lett. 54(10), 869 (1989).
- [7]. M. B. Camargo, L. Gomes, and S. P. Morato (paper submitted to Phys. Rev. B - June 1992).
- [8]. L. C. Courrol, L. Gomes, and S. P. Morato (paper submitted to Phys. Rev. B - July 1992).
- [9]. G. M. Renfro, J. Windscheif, and W. A. Sibley, J. Luminesc. 22, 51 (1980).
- [10]. T. G. Stoebe, J. Phys. Chem. Sol. 28(3), 1375 (1967).
- [11]. Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., 53rd ed., Ohio (1972-1973).

APOIO: FINEP
FAPESP
CNPq