

# EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE LUMINESCÊNCIA DO YLF:Ho<sup>3+</sup>

M. Duarte<sup>1</sup>, M. M. F. Vieira e I. M. Ranleri  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Caixa Postal 11049 - CEP 05422-970 - São Paulo - Brasil

*O laser de YLF:Ho<sup>3+</sup> é usado principalmente na área médica, entre outras aplicações, por possuir emissão em 2,1 μm, região de absorção da água. Neste trabalho é feita a determinação da eficiência quântica de luminescência (EQL) do ion Ho<sup>3+</sup> na matriz YLF. As amostras estudadas apresentam concentrações variando de 0,8 a 100 %. O método empregado na determinação da EQL utiliza o efeito fotoacústico e as razões de ramificação do material em estudo. Este método permite uma comparação com os sinais de desexcitação radiativa, tornando possível a investigação dos processos de transferência de energia entre os estados eletrônicos*

## INTRODUÇÃO

Os cristais iônicos dopados com íons terras raras são os mais utilizados como meio laser ativo em lasers de estado sólido. Em particular, o fluoreto de lítio e ítrio (LiYF<sub>4</sub> ou YLF) dopado com Hólmio (Ho) apresenta linhas de emissão laser na região de 0,7 μm a 3,9 μm [1]. Por possuir emissão laser em 2,1 μm e 2,9 μm, região em que há absorção ótica pela água, esse material é de grande importância na área médica.

A Eficiência Quântica de Luminescência (EQL), definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos numa determinada excitação é um importante parâmetro na caracterização dos meios laser ativos. No caso do YLF:Ho<sup>3+</sup>, diferentes concentrações de Ho em YLF resultam em meios laser com diferentes propriedades espectroscópicas. Concentrações de menos de 1% de Ho até a substituição total pelo Ho na matriz YLF fazem com que a EQL relativa destes cristais varie de 1 a 0,005, respectivamente [2].

Neste trabalho determinamos a EQL absoluta de cristais de YLF:Ho<sup>3+</sup> com concentrações de 0,8%, 1%, 3%, 7% e de um cristal de YHoF utilizando um método baseado no efeito fotoacústico.

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O método utilizado para o cálculo da EQL absoluta baseia-se no efeito fotoacústico (FA), que é de simples compreensão [3]: quando um material é excitado por um feixe de luz modulado, a componente não radiativa da desexcitação gera calor, produzindo uma onda de pressão que se propaga a partir do material. Esta onda de pressão é então detectada por um transdutor e tem frequência igual à frequência de modulação do feixe. A intensidade do sinal FA, para uma

amostra óticamente transparente e normalizada pela intensidade luminosa de excitação, pode ser expressa como [3]

$$I_{FA}(\lambda) = A\beta(\lambda)F(\lambda) \quad (1)$$

onde  $\beta(\lambda)$  é o coeficiente de absorção ótica da amostra, A é uma constante complexa, dependente do sistema ótico e das propriedades térmicas da amostra e  $F(\lambda)$  é a eficiência de conversão da energia luminosa absorvida em energia térmica, que está relacionada com a EQL,  $\eta(\lambda)$ , por:

$$\eta(\lambda) = \frac{\lambda_e}{\lambda_0} (1 - F(\lambda)) \quad (2)$$

onde  $\lambda_0$  e  $\lambda_e$  são os comprimentos de onda centrais da absorção e da emissão respectivamente.

A intensidade do sinal FA em função da EQL,  $\eta$ , pode ser expressa então por:

$$I_{FA}(\lambda) = A\beta(\lambda)(1 - \eta \frac{\lambda_0}{\lambda_e}) \quad (3)$$

## MÉTODOS PARA O CÁLCULO:

Método I [4]: No caso de haver mais de uma emissão, o sinal FA pode ser escrito como:

$$I_{FA}(\lambda) = A\beta(\lambda)(1 - \eta \frac{\lambda_0}{\lambda_e}) \quad (4)$$

onde  $\lambda_0$  é o comprimento de onda médio de emissão considerando as emissões  $\lambda_n$  com pesos  $b_i$ , sendo  $b_i$  as razões de ramificação para todos os canais luminescentes do YLF:Ho<sup>3+</sup> [2].

A partir do gráfico:

$$\frac{I_{FA}(\lambda)}{\beta(\lambda)} \text{ versus } \lambda$$

determina-se então os coeficientes:

$$A \text{ e } \frac{A\eta}{\lambda_e}$$

Método II :A amostra de YHoF ( Ho 100 %) pode ser considerada totalmente não radiativa ( $F=1$ ). Então o sinal FA para esta amostra pode ser escrito como :

$$I_{FA}(\lambda) = A\beta(\lambda) \quad (5)$$

então  $F(\lambda)$ , e por conseguinte  $\eta(\lambda)$ , de uma outra amostra de YLF:Ho<sup>3+</sup> (índice ii) pode ser calculada a partir do sinal FA da amostra YHoF (índice i) por :

$$F(\lambda)_{ii} = \frac{i_{FA_{ii}}(\lambda)\beta_i(\lambda)}{i_{FA_i}(\lambda)\beta_{ii}(\lambda)} \quad (6)$$

Neste caso, é possível calcular-se a EQL utilizando-se somente um comprimento de onda de excitação, tornando possível a utilização de um laser por exemplo. Na verdade utiliza-se dois comprimentos de onda devido a correção do sinal de background.

## EXPERIMENTAL

Os espectros de absorção foram obtidos num espectrofotômetro Cary 17D.

Os espectros fotoacústicos foram obtidos numa montagem onde se utilizava uma lâmpada de Xenônio de 1000 W, como fonte de excitação, sendo esse feixe modulado por um chopper e monocromatizado por um monocromador de 0,25 m com grade de blaze em 600 nm, e então era focado na célula FA contendo a amostra. O sinal oriundo da célula era processado por um amplificador lock-in e registrado num graficador. Também utilizou-se como fonte de excitação um laser de Argônio, Spectra Physics, com linhas em 485 e 514,5 nm, com cerca de 0,5 W de potência.

## RESULTADOS

Método I. Para as amostras citadas foram obtidos os espectros de absorção (figuras 1 a 5) e os espectros fotoacústicos (figuras 6 a 10). Os resultados obtidos por este método indicaram uma EQL constante e invariante com relação à concentração de Ho no cristal. Estes resultados são contrários ao esperado e o erro se deve principalmente à má resolução do espectro FA (da ordem de 15 nm) se comparada à largura das linhas de absorção destes cristais ( da ordem de poucos nm).

Método II. Os valores da EQL obtidos utilizando-se o método II podem ser vistos na tabela 1.

Tabela 1. EQL dos cristais de YLF:Ho<sup>3+</sup>.

C(% de Ho)	$\eta$
0,8	1,3±0,3
1	1,2±0,3
3	0,5±0,2
7	0,3±0,1
100	0

## CONCLUSÕES

Os resultados mostrados na tabela 1 concordam com as eficiências quânticas relativas mencionadas em [2], obtidas por espectroscopia de emissão. As limitações encontradas na determinação da EQL são principalmente de natureza experimental e não da metodologia utilizada. O principal problema, a resolução espectral do aparato experimental, pode ser resolvido utilizando-se como fonte de excitação um dye laser, por exemplo. O fato do sinal fotoacústico ser oriundo das contribuições não radiativas de todas desexcitações/relaxações dos canais luminescentes ( é um sinal integrado ) não é uma forte limitação, porque em engenharia de lasers muitas vezes se está interessado na eficiência total devida ao bombeio em uma região espectral específica. Em resumo, a metodologia descrita se apresenta como uma ferramenta bastante útil na avaliação de materiais candidatos a meio laser ativo.

## ABSTRACT

The YLF:Ho laser is used mainly for medical applications because of its emission at 2.1  $\mu\text{m}$ , the wavelength of water absorption. The luminescence quantum efficiency of YLF:Ho<sup>3+</sup> crystals, was determined using a methodology based on the photoacoustic spectroscopy and the branching ratios. The applied methodology allowed the investigation of energy transfer processes. The samples studied had Ho concentration varying from 0.8 to 100%.

## REFERÊNCIAS

- [1]. A. A. Kaminskii, Laser Crystals,
- [2]. L. C. Courrol et all, artigo submetido ao Phys. Rev. B, (1992).
- [3]. A. Rosencwaig e A. Gersho, J. Appl. Phys. **47** (64), 64 (1976).
- [4] - J. Hamilton et all, J. Luminesc., **33**, 1 - 13, 1985.

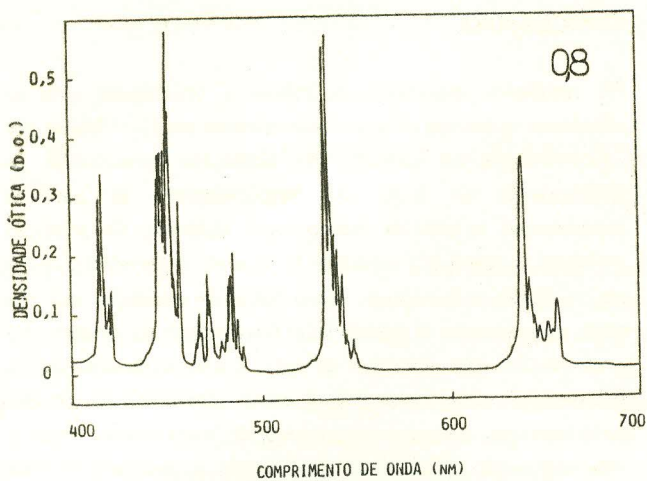


Figura 1. Espectro de absorção do YLF:Ho<sup>3+</sup> (Ho 0,8%).

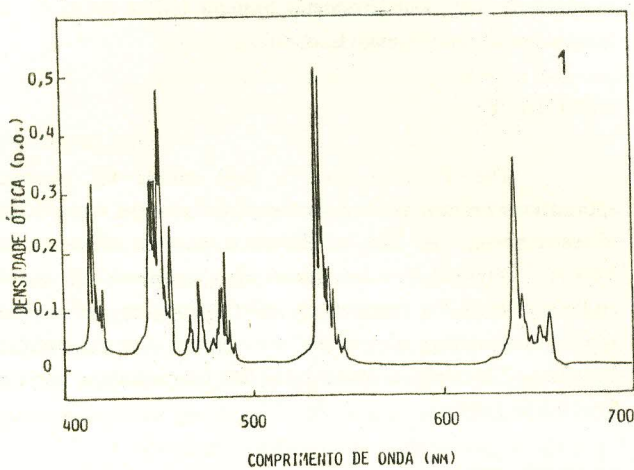


Figura 2. Espectro de absorção do YLF:Ho<sup>3+</sup> (Ho 1%).

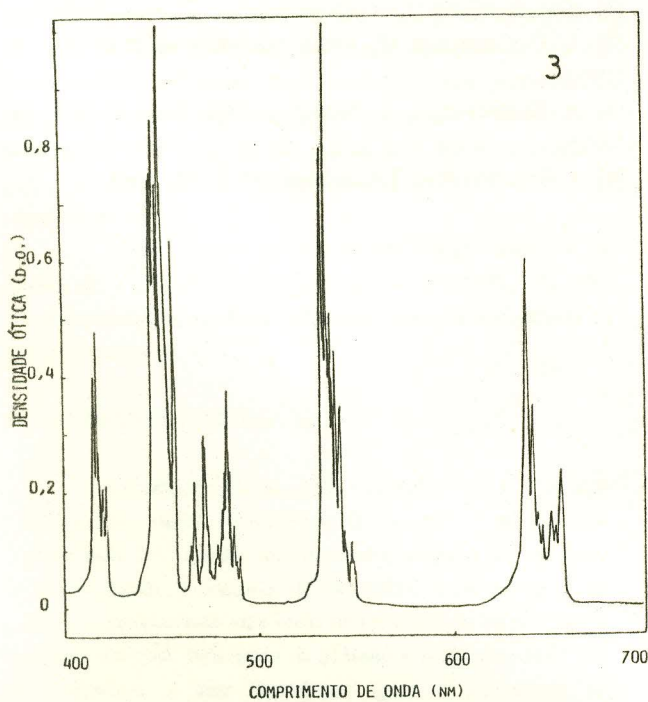


Figura 3. Espectro de absorção do YLF:Ho<sup>3+</sup> (Ho 3%).

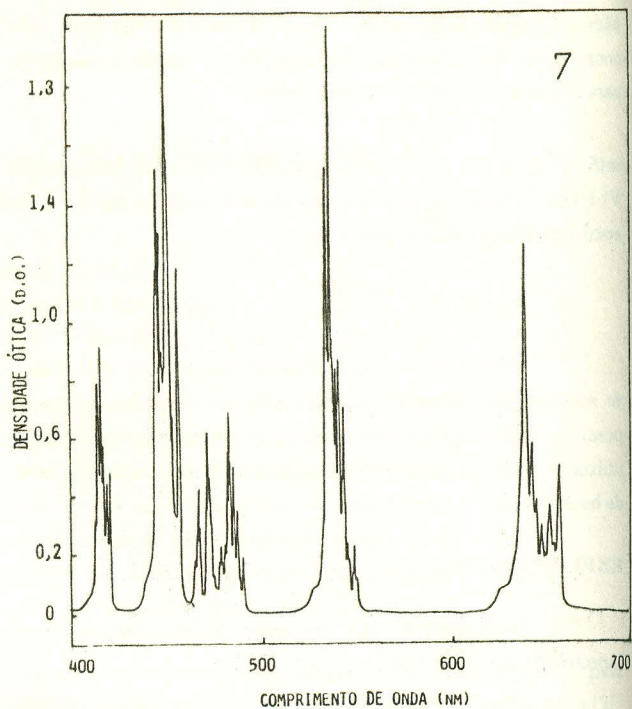


Figura 4. Espectro de absorção do YLF:Ho<sup>3+</sup> (Ho 7%).

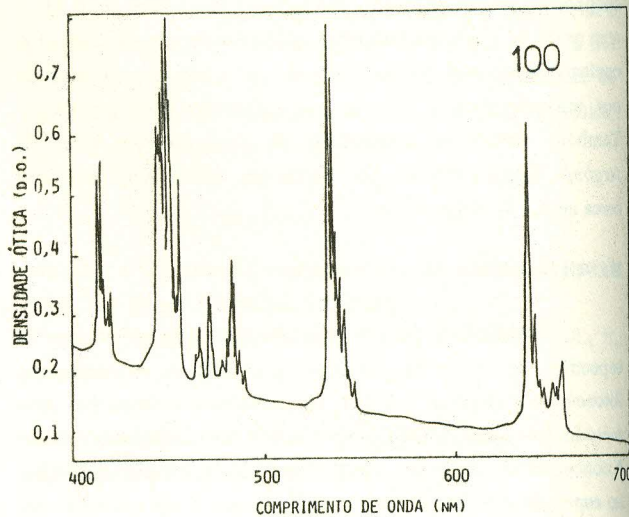


Figura 5. Espectro de absorção do HoLF.

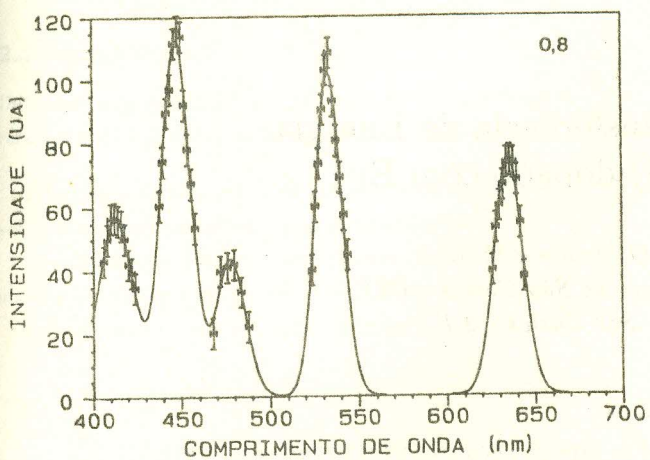


Figura 6. Espectro fotoacústico do YLF:Ho<sup>3+</sup> (Ho 0,8%).

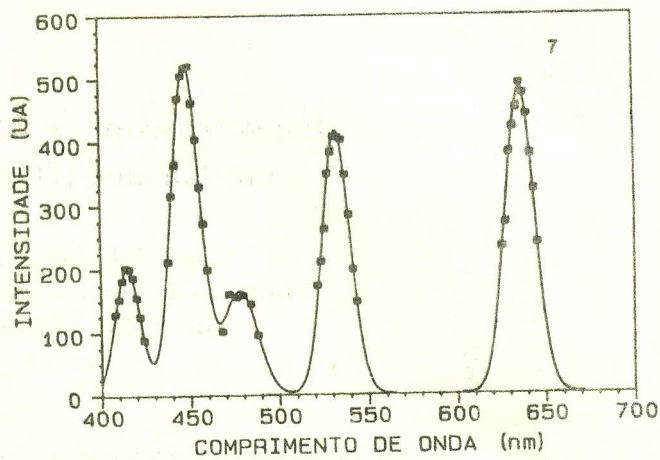


Figura 9 Espectro fotoacústico do YLF:Ho<sup>3+</sup> (Ho 7%).

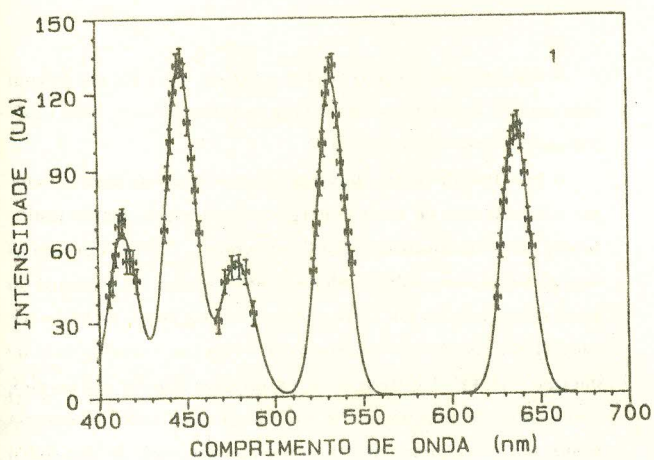


Figura 7. Espectro fotoacústico do YLF:Ho<sup>3+</sup> (Ho 1%).

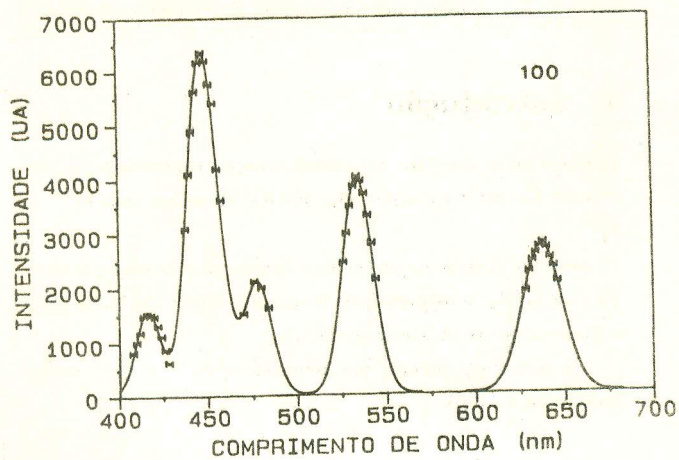


Figura 10. Espectro fotoacústico do HoLF.

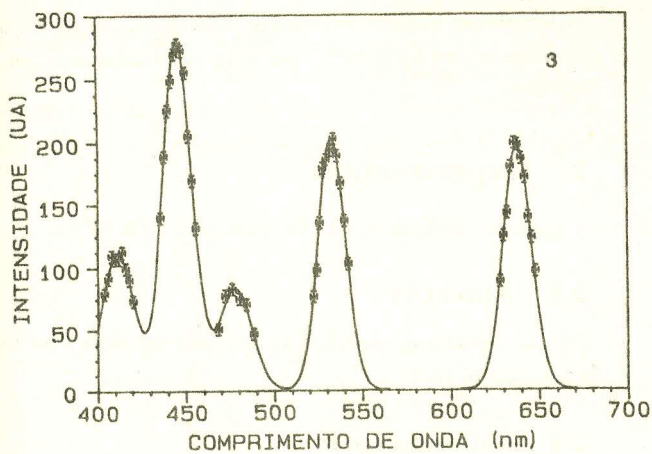


Figura 8. Espectro fotoacústico do YLF:Ho<sup>3+</sup> (Ho 3%).