

# ANÁLISE QUANTITATIVA DA LUMINESCÊNCIA DO ÉRBIO EM CRISTAIS DE

DE  $\text{LiY}_{0,99}\text{Er}_{0,01}\text{F}_4$  E  $\text{LiY}_{0,60}\text{Er}_{0,40}\text{F}_4$

MARLY BUENO DE CAMARGO, LAÉRCIO GOMES E SPERO PENHA MORATO  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
IPEN/CNEN/SP

## RESUMO

A luminescência parcial integrada dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  em cristais de YLF ( $\text{LiYF}_4$ ) foi medida para baixa (1%) e alta (40%) concentração. Os "branching ratio" dos vários canais luminescentes foram determinados a 77 K e a 300 K. A 77 K, 91% da emissão integrada do  $\text{Er}^{3+}$  (1%) se situa abaixo de  $1,10 \mu\text{m}$ . Contudo, para o  $\text{Er}^{3+}$  (40%) foi observado um "quenching" da luminescência total para a emissão abaixo de  $1,10 \mu\text{m}$  a qual compete agora com a emissão no infravermelho médio (mid-IR).

A 300 K, a emissão integrada para ambas as concentrações é reduzida e desloca-se para o mid-IR. Um forte "quenching" da emissão total foi observado para a amostra de alta concentração.

Desenvolvido com o apoio da FAPESP, FINEP e CNPq.

## I. INTRODUÇÃO

Para se conhecer o potencial de um ion laser num material hospedeiro é importante caracterizá-lo por várias técnicas, uma vez que efeitos de "quenching" da luminescência ocorrem quando se aumenta a concentração do dopante<sup>1</sup>. O ion  $\text{Er}^{3+}$  é usado como dopante em várias matrizes e mostra um vasto intervalo de emissões radiativas (0,50 a 3,00  $\mu\text{m}$ )<sup>2,3</sup>. Algumas delas são laser ativas, isto é: 0,85  $\mu\text{m}$  ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ) ; 1,23  $\mu\text{m}$  ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ); 1,54  $\mu\text{m}$  ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) / 1,73  $\mu\text{m}$  ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ) e 2,74  $\mu\text{m}$  ( ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ). As transições mais importantes dos lasers do  $\text{Er}^{3+}$  estão na região de 2,66 a 3,00  $\mu\text{m}$  pois elas têm um forte "overlapping" com as bandas de absorção da água e podem ser transmitidas por fibras ópticas especiais. Por isto, estes lasers têm grande aplicação em medicina para cortes precisos ou evaporação de material biológico<sup>2</sup>. Dependendo da região em que se deseja o laser, podemos bombear o érbio com lâmpadas de flash de xenônio, lasers de Ar ou Kr, lasers de Er:vidro ou ainda lasers de diodo.

O desempenho de lasers com altas concentrações de  $\text{Er}^{3+}$  (até 50%) foi obtido em alguns "garnets":  $\text{Er}^{3+}:\text{YAG}^{4-6}$ ;  $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ <sup>2</sup>;  $\text{Er}^{3+}:\text{YSGG}$ <sup>7</sup>;  $\text{Er}^{3+}:\text{YGG}$ <sup>4</sup>. A ação laser em 2,94  $\mu\text{m}$  no YAG torna-se muito mais eficiente<sup>4</sup> quando a concentração é aumentada de 1 para 15%. Para cristais de  $\text{LiErF}_4$  (100% de  $\text{Er}^{3+}$ ), observou-se apenas uma luminescência fraca, a qual se transformava num verde intenso<sup>8</sup> a 77 K. Medidas espectroscópicas e os "branching ratio" da luminescência do Er:YLF a 15 K foram feitas por Renfro<sup>9</sup> até a região de 2,00  $\mu\text{m}$ , sem mencionar a concentração. Alguns autores dão a concentração ideal do  $\text{Er}^{3+}$  no YLF para a ação laser: 2% para o 0,85  $\mu\text{m}$ ,<sup>10</sup> 6% para 1,73  $\mu\text{m}$ <sup>11</sup> e de 15-50% para 2,74  $\mu\text{m}$ <sup>10,12</sup>. Estes resultados mostram que as emissões laser do  $\text{Er}^{3+}$  dependem da temperatura e da concentração, com os comprimentos de onda maiores sendo mais favorecidos para as maiores concentrações.

Um estudo de absorção de estado excitado, da transferência de energia e dos tempos de vida foi feito por Rubin<sup>13</sup> para concentrações de 1 e de 100% de  $\text{Er}^{3+}$  no YLF. A ação laser pulsada em 2,80  $\mu\text{m}$  foi obtida no YLF com 8% de  $\text{Er}^{3+}$  a 300 K, bombeado com laser de diodo InAs<sup>14</sup>. O efeito de "quenching" do nível  ${}^4\text{S}_{3/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  no YLF com concentrações de 1 a 100% mostrou que o intervalo de 2-5% é ideal para<sup>15</sup> se estudar as

transições luminescentes de  ${}^4S_{3/2}$  para  ${}^4I_J$  ( $J = 9/2, 11/2, 13/2, 15/2$ ).

Considerando todos estes resultados, vemos que não foi feito nenhum estudo sistemático mostrando simultaneamente os efeitos da concentração e da temperatura que provocam o "quenching" da luminescência do  $Er^{3+}$  no YLF. Os "branching ratio" integrados dos vários canais luminescentes abaixo de  $1,10 \mu m$  bem como a contribuição da emissão integrada no infravermelho médio (mid-IR) não foram investigadas. Neste trabalho investigamos o comportamento do  $Er^{3+}$  no YLF nas concentrações de 1 e de 40%.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

A partir dos espectros de absorção, escolhemos o multipletto  ${}^4G_{11/2}$  ( $0,38 \mu m$ ) para a excitação pois ele popula de forma mais eficiente o nível metaestável  ${}^4S_{3/2}$ , que é a origem das emissões. Amostras de 2 mm de espessura, não orientadas, foram colocadas no dedo frio de um criostato de três janelas perpendiculares à excitação (figura 1). Para efeito de comparação, foram fixadas a espessura do cristal e a área de iluminação.

A excitação foi feita por uma lâmpada de Xenônio (150 W) e a geometria de detecção foi feita em dois braços do sistema como é visto na figura 1. A emissão abaixo de  $1,10 \mu m$  foi medida no braço A, no sistema composto por um filtro GG475, um monocromador analisador Kratos ( $0,25 m$ ) com fendas de  $100 \mu m$  e uma fotomultiplicadora S-20 estendida da EMI. No braço B mediu-se a emissão integrada acima de  $1,10 \mu m$  (mid-IR) utilizando-se um filtro de silício ( $T = 0,50$  em  $1,10 \mu m$ ), um espelho coletor e um detetor de PbS (Infrared Co.). Os sinais devidos aos vários multipletos foram corrigidos pelas eficiências das grades, filtros, detetores e intensidade de absorção. Para se fazer a equivalência entre os dois detetores usamos um fator  $f$  dado por:

$$f = \frac{S}{X} \cdot \frac{\epsilon_X}{\epsilon_S}$$

onde  $S$  e  $\chi$  são os sinais em  $0,54 \mu\text{m}$  medidos pela foto e pelo PbS no braço A, substituindo-se um detetor pelo outro;  $\epsilon_x$  e  $\epsilon_s$  são as eficiências do PbS e da foto em  $0,54 \mu\text{m}$ , respectivamente. Para tal, colocamos no lugar da amostra um espelho plano a  $45^\circ$  com a luz de excitação. Para medidas acima de  $1,10 \mu\text{m}$ , também corrigimos a emissão por um fator de geometria  $g$  definido por:

$$g = \frac{1}{S(g_B)} \cdot \frac{S(g_A)}{T}$$

onde  $S(g_A)$  e  $S(g_B)$  é a emissão verde ( $0,54 \mu\text{m}$ ,  $300 \text{ K}$ ) do cristal de 1% de Er medida nos braços A e B, usando em ambos a foto;  $T$  é a transmissão do filtro de interferência usado. O fator  $g$  corrige o sinal para as diferentes geometrias dos braços A e B. No braço A mantivemos as mesmas condições usadas para a obtenção do fator  $f$ . Contudo, no braço B usamos um filtro de interferência ( $T = 0,35$ ;  $\lambda = 0,54 \mu\text{m}$ ) na frente da foto, que agora substitui o PbS.

Os sinais medidos com o PbS foram multiplicados pelo fator ( $f/g$ ) que os corrige em relação aos sinais medidos na fotomultiplicadora. Os sinais integrados para o cristal de alta concentração foram divididos por 18,7, que foi calculado como a razão entre as áreas integradas de absorção relativa ( $K$ ) do multipletto  ${}^4G_{11/2}$  usado para ambas as amostras ( $K(40\%) / K(1\%)$ ), para normalizar o número total de fótons absorvidos. Quando investigamos as transições centradas em  $0,55$ ;  $0,67$ ;  $0,70$  e  $0,85 \mu\text{m}$ , fixamos as fendas de entrada e saída do monocromador analisador em  $100 \mu\text{m}$  para casar o intervalo de integração A com a largura ( $\Delta\lambda$ ) do multipletto estudado.

### III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

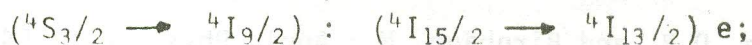
Os "branching ratio" medidos para o  $\text{Er}^{3+}:\text{YLF}$  são mostrados na Tabela I. Normalizamos todos os sinais para a emissão total do cristal de 1% de Er a  $77 \text{ K}$ . Para este valor normalizado, a emissão acima de  $1,10 \mu\text{m}$  corresponde a 9% da emissão total para  $77 \text{ K}$ . Se aumentamos a concentração este valor muda para 38%. Aumentando a temperatura para  $300 \text{ K}$ , a emissão no mid-IR aumenta muito para ambas as amostras. Neste caso, a emissão do cristal de baixa concentração ( $\lambda > 1,10 \mu\text{m}$ ) é responsável por

67% da emissão total enquanto que na de alta concentração, esta vai para 95%. A emissão do  $\text{Er}^{3+}$  em  $0,98 \mu\text{m}$  ( ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ )<sup>9</sup> foi investigada e comparada com a emissão em  $0,85 \mu\text{m}$ . Concluímos que sua intensidade deve ser uma ordem de magnitude menor que aquela de  $0,85 \mu\text{m}$ , sendo sua contribuição menor que 1% da emissão total, o que nos permite desprezá-la.

Considerando estes resultados, pode-se notar imediatamente que ambas, a concentração e temperatura são responsáveis pelos efeitos de "quenching" de emissão das transições  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{13/2}$ ; /  ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  e  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . No cristal com 1% de Er temos um sistema muito disperso com os íons de  $\text{Er}^{3+}$  distribuídos ran domicamente na rede com uma distância média  $d_{\text{Er} - \text{Er}} = 10,80 \text{ \AA}$  e ap nas 3,66% dos íons estão distribuídos como pares (dois íons  $\text{Er}^{3+}$  vizi nos mais próximos com uma distancia mínima de aproximação de  $3,72 \text{ \AA}$ ). Isto nos fornece um modelo de íon isolado. O efeito de temperatura na amostra de baixa concentração é mostrado pelo deslocamento da emissão integrada para as transições de baixa energia (mid-IR) e é representado pela modificação nos "branching ratio". Este efeito é uma forte indica ção de que um mecanismo não radiativo de intracetro, como a relaxação por multifonon, compete com as várias transições radiativas dos íons de Er isolados. Particularmente, o fato de que a transição radiativa /  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  é suprimida de 57% a 300 K não pode ser explicado pelo processo de relaxação cruzada que conduz as emissões para omid-IR, considerando-se a pequena fração de pares presentes na amostra. Por ou tro lado, o mecanismo de relaxação por multifonon envolvendo os níveis  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}$  e  ${}^4\text{I}_{11/2}$  emitindo 9, 8 e 10 fonons respectivamente, com uma energia média de  $330 \text{ cm}^{-1}$ , pode deslocar de forma muito eficiente<sup>9</sup> as emissões do visível e do infravermelho próximo para a região do mid-IR ( $2,74 \mu\text{m}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  e  $1,54 \mu\text{m}$  ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ )). É importante notar que os "branching ratio" medidos a 77 K, quando todos os processos não radiativos ativados termicamente são improváveis, mudam drasticamente com o aumento da concentração de Er para 40% (Tabela I). Isto é devido à influência de um íon de  $\text{Er}^{3+}$  nas transições radiativas no outro íon  $\text{Er}^{3+}$  excitado do par. Num tal nível de con centração encontramos 85% dos íons de Er associados em pares (por exemplo, o processo de relaxação cruzada incluindo uma energia positiva. O mesmo efeito de temperatura foi ob

servado na amostra de altas concentrações, sō que de forma muito mais acentuada. Podemos ver da Tabela I, que a emissão verde sofre uma reduçāo de 96% ao invés dos 57% observados na amostra de 1% de Er. Isto pode ser justificado pela presença de processos de relaxaçāo quase ressonantes ( $\Delta E$  entre 255 e 510  $\text{cm}^{-1}$ ) que competem agora com o decaimento multi fonon, ambos fazendo o "quenching" do nívél  ${}^4S_{3/2}$ .

Os processos de relaxaçāo cruzada quase ressonantes no sistema  $\text{Er}^{3+}$ :YLF fornece essencialmente uma migraçāo da energia de excitaçāo (ativada termicamente) entre os doadores e aceitadores, a saber:



$({}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}) : ({}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2})$ . Este mecanismo popula de forma muito eficiente os nívéis com tempo de vida mais longo

${}^4I_{11/2}$  (4 ms) e  ${}^4I_{13/2}$  (18 ms), sendo este ũltimo um nívél fluorescente altamente eficiente, considerando-se a sua alta energia (cerca de 20 fonons da rede) em relaçāo ao subnívél mais prōximo do nívél fundamen tal. É importante perceber que agora a eficiēncia total de luminescēncia dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  é reduzida drasticamente com o aumento da concentraçāo de Er. A 77 K, esta eficiēncia cai de um fator 24 que é semelhante ao fator de aumento no número de pares de  $\text{Er}^{3+}$  na amostra mais concentrada. Isto sugere que este processo de "quenching" estā associado com a fra çāo de pares interagentes no cristal: um aumento no número de pares au menta o "quenching" conduzindo a uma migraçāo da energia de excitaçāo entre os pares mais prōximos. Estimamos que 82% do número total de pares sāo pares vizinhos mais prōximos no cristal de 40% de Er.

A 300 K, este processo inclui a migraçāo da energia atravēs dos nívéis de tempos de vida mais longos  ${}^4I_{11/2}$  e  ${}^4I_{13/2}$ , tornando o proces so mais efetivo. Isto nāo pode explicar o forte efeito de "quenching" observado para a luminescēncia total a nāo ser que se assuma a existēncia de sumidouros capazes de armadilhar a energia migrante e de dissipā-la na rede por calor. Estes centros armadilhadores de energia podem ser as impurezas moleculares presentes em dezenas de ppm nas amostras utiliza das:  $\text{Me}^{++}(\text{OH}^-)_2$  ( $\text{Me}^{++}$  = metal alcalino terroso),<sup>17</sup> e  $\text{CHO}^-$  que absorvem em 3610  $\text{cm}^{-1}$  e 2920; 2850  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente,<sup>18</sup> e algumas moléculas carregadas negativamente (ainda nāo identificadas) contendo ligaçōes CH absorvendo<sup>18</sup> em 2950; 1735 e 1730  $\text{cm}^{-1}$ . Suas absorçōes fundamentais e o seu primeiro harmōnico ( $n = 1$ ) podem dar conta da energia de excitaçāo (transferēncia quase ressonante) que migra dos nívéis  ${}^4I_{11/2}$   ${}^4I_{13/2}$ ,

as únicas excitações que sobrevivem por mais tempo (4 - 18 ms) na amostra de maior concentração a 300 K.

#### IV. BIBLIOGRAFIA

1. Kaminskii, A.A.; "Laser Crystals", Springer-Verlag, NY (1981).
2. Weber, H.P. and Luthy, W.; Tunable Solid State Lasers II, Springer Series in Optical Sciences 52, p. 308, Springer-Verlag, NY, (1989).
3. Pollack, S.A.; Chang, D.B. and Birnbaum, M.; Appl. Phys. Lett. 54 (10), p. 869 (1989).
4. Bass, M.; Shi, W.Q.; Kurtz, R.; Kokta, M. and Diegl, H.; Tunable Solid State Lasers II, Springer Series in Optical Sol. Sciences. 52, p. 300 (1986).
5. Charlton, A.; Dickinson, M.R. and King T.A.; J. Modern Optics 36 (10), p. 1393 (1989).
6. Stange, H.; Petermann, K.; Huber, G. and Duczynski, E.W.; Appl. Phys. B 49, p. 269 (1989).
7. Moulton, P.F.; Manni, J.G. and Rines, G.A.; IEEE J. Quant. Electron. 24(6), p. 960 (1988).
8. Morozov, A.M.; Podkolzina, I.G.; Tkachuk, A.M.; Fedorov, V.A. and Feofilov, P.P.; Opt. Spectrosc. 39(3), p. 338 (1975).
9. Renfro, G.M.; Windscheif, J.C. and Sibley, W.A.; J. Lumin. 22, p. 51 (1980).
10. Antipenko, B.M.; Raba, O.B.; Seiranyan, K.B. and Sukhareva, L.K.; Sov. J. Quant. Electron. 13(9), p. 1237 (1983).
11. Barnes, N.P.; Allen, R.E.; Esterowitz, L.; Chicklis, E.P.; Knights, M.G. and Jenssen H.P.; IEEE J. Quant. Electron. QE-22(2), p. 337 (1986).
12. Auzel, F.; Hubert, S. and Meichenin, D.; Appl. Phys. Lett. 54(8), p. 681 (1989).
13. Rubin, J.; Brenier, A.; Moncorge, R. and Pedrini, C.; J. Lumin. 36, p. 39 (1986).

14. Kintz, G.J.; Allen, R. and Esterowitz, L.; Appl. Phys. Lett. 50 (22), p. 1553 (1987).
15. Tkachuk, A.M.; Petrov, M.V.; Korableva, S.L. and Podkolzina, I.G.; Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. 52(3), p. 537 (1988).
16. Prokhorov, A.M.; Sov. Phys. Usp. 29(1), p. 3 (1986).
17. Stoebe, T.G.; J. Phys. Chem. Sol. 28(3), p. 1375 (1967).
18. Handbook of Chemistry and Physics; The Chemical Rubber Co., 53<sup>rd</sup> ed., Ohio (1972-1973).

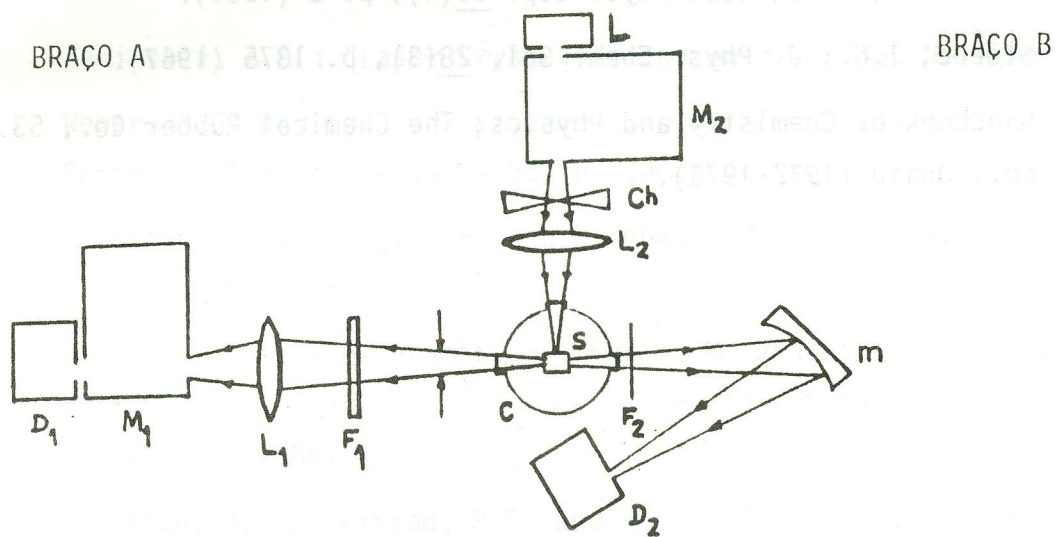


FIGURA 1. Arranjo experimental para as medidas de emissão.  $D_1$ ,  $D_2$  = detectores, foto e PbS;  $M_1$ ,  $M_2$  = monocromadores;  $L$  = lâmpada de Xe;  $L_1$ ,  $L_2$  = lentes;  $F_1$ ,  $F_2$  = filtros GG475 e Si;  $C$  = criostato;  $S$  = amostra;  $Ch$  = chopper;  $m$  = espelho côncavo com "coating" de alumínio (diâmetro = 10 cm;  $R = 15$  cm).

TABELA I. "Branching Ratio" do  $\text{Er}^{3+}$  no cristal de YLF.  $\lambda_e$  é a emissão mais intensa do multiplete medido a 77 K,  $\eta_T$  é a eficiência total de luminescência,  $B_i$  é o "branching ratio" e  $\Delta\lambda$  é a largura do multiplete.

[Er <sup>3+</sup> ]	$\lambda(\mu\text{m})$ ( $\Delta\lambda$ )	Transition	$\eta_T$		$B_i$ (%)	
			77 K	300 K	77 K	300 K
1%	0.55 (0.04)	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1	0.54	48.6	21.0
	0.67 (0.03)	$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$			27.5	8.3
	0.70 (0.03)	$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$			4.1	1.3
	0.85 (0.03)	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$			10.5	2.8
	>1.10	mid-IR			9.3	66.6
40%	0.55 (0.03)	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	0.041	0.006	38.1	1.4
	0.67 (0.03)	$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$			13.7	1.6
	0.70 (0.03)	$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$			3.5	1.4
	0.85 (0.03)	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$			6.9	0.2
	>1.10	mid-IR			37.8	95.4