

# Caracterização Espectroscópica Completa do Cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$

E. Martins\*, M. Duarte\*, S. L. Baldochi, N. D. Vieira Jr., S. P. Morato,  
G. Baldacchini\*, M. Cremona\*, R. M. Montereali\*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Caixa Postal 11049, 05422-970 São Paulo, SP, Brasil

As propriedades ópticas de íons de  $\text{Ni}^{2+}$ , em coordenação octaédrica, introduzidos como dopantes em cristais isolantes, apresentam interesse tanto para conhecimento básico como para aplicações lasers. Neste trabalho apresentamos um estudo espectroscópico completo da fluoperovskita  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ . Damos destaque a estrutura fina observada nos espectros de absorção (10 K). A banda larga de emissão observada, centrada em  $1,5 \mu\text{m}$ , é de grande interesse do ponto de vista de material laser ativo na região do infravermelho próximo. Investigamos a absorções de estados excitados (ESA), que é um fator determinante para a obtenção da ação laser em muitos dos materiais vibrônicos, verificamos a existência de uma única banda de ESA na região de 580 nm.

## INTRODUÇÃO

As propriedades ópticas de perovskitas fluoradas, com fórmula geral  $\text{AMF}_3$  (A e M cátions mono e divalentes, respectivamente) dopadas com íons de metais de transição divalentes tem apresentado grande interesse para estudos espectroscópicos devido principalmente a grande potencialidade de utilização como meio laser ativo.

Desde da obtenção de ação laser do cristal de  $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$  [1], muitos trabalhos foram direcionados na investigação de íons de Ni divalentes em fluoperovskitas. Dentre as várias matrizes cristalinas estáveis quimicamente e cristalograficamente destacamos o  $\text{BaLiF}_3$ . A matriz  $\text{BaLiF}_3$  apresenta grande interesse, pois quando dopada com íons  $\text{Ni}^{2+}$  apresenta bandas de absorção e emissão na região do infravermelho próximo [2].

Realizamos uma completa caracterização espectroscópica do cristal de  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ , através de técnicas de espectroscopia óptica e magneto-ópticas. Os principais resultados são apresentados neste trabalho.

## EXPERIMENTAL

Os cristais de  $\text{BaLiF}_3$  utilizados nas experiências foram crescidos pelo método de Czochralski [3], nos laboratórios do IPEN. Cristais com dimensões típicas de  $60 \text{ mm} \times \Phi \sim 25 \text{ mm}$  e boa qualidade óptica foram obtidos. Utilizamos cristais com concentrações de Ni entre 0,15 mol % e 2,5 mol %, determinadas por meio da técnica de ativação por nêutrons.

Cristais de  $\text{BaLiF}_3$  apresentam estrutura perovskita invertida em relação às perovskitas clássicas, onde os íons de  $\text{Ba}^{2+}$  (1/2, 1/2, 1/2) e  $\text{Li}^+$  (0, 0, 0) estão em posições trocadas, como mostrado na Figura 1. Apesar da inversão a simetria continua sendo octaédrica ( $O_h$ ).

Um espectro de absorção óptica, à temperatura ambiente, típico de um cristal de  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$  é mostrado

na Figura 2, para uma amostra com 2,5 mol % de concentração de Ni e 7,8 mm de espessura. O espectro é muito semelhante ao de outras fluoperovskitas, tais como o  $\text{KMgF}_3$  e o  $\text{KZnF}_3$  dopados com  $\text{Ni}^{2+}$  [4]. Podemos observar claramente três bandas de absorção principais, alargadas, com máximos em 1180, 700 e 390 nm, respectivamente, à temperatura ambiente. De acordo com o diagrama de energias de Tanabe-Sugano [5] para íons com configuração eletrônica  $3d^8$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ) associamos estas bandas às transições entre o estado fundamental  $^3A_{2g}$  e os multipletos  $^3T_{2g}$ ,  $^3T_{1g}^a$ , e  $^3T_{2g}^b$ , respectivamente. Também observamos duas bandas menores, uma na região de 450 nm, sobreposta a banda de 390 nm, e outra na região de 645 nm, sobreposta a banda de 700 nm. Estas bandas foram associadas às transições  $^3A_{2g} \rightarrow ^1T_{2g}$  e  $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$ , respectivamente.

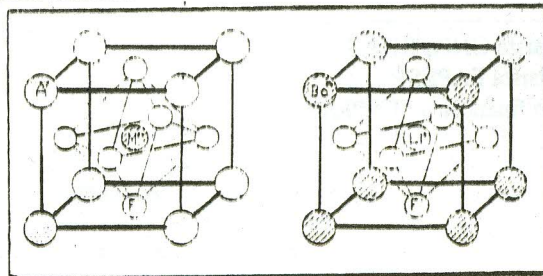


Figura 1: Estrutura cristalina das fluoperovskitas  $\text{AMF}_3$  clássica (esquerda) e  $\text{BaLiF}_3$  (direita).

As características gerais destas bandas são conservadas com a diminuição da temperatura, com excessão do aparecimento de linhas eletrônicas puras [6]. Na banda de absorção principal (1180 nm),  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ , observamos quatro linhas finas que foram atribuídas a transições entre as componentes spin-órbita do primeiro estado excitado e o estado fundamental. O espectro de absorção óptica desta banda à temperatura de 10 K é apresentado na Figura 3. As energias correspondentes a estas linhas, bem com a largura à meia altura e as transições correspondentes, estão indicadas na Tabela I.

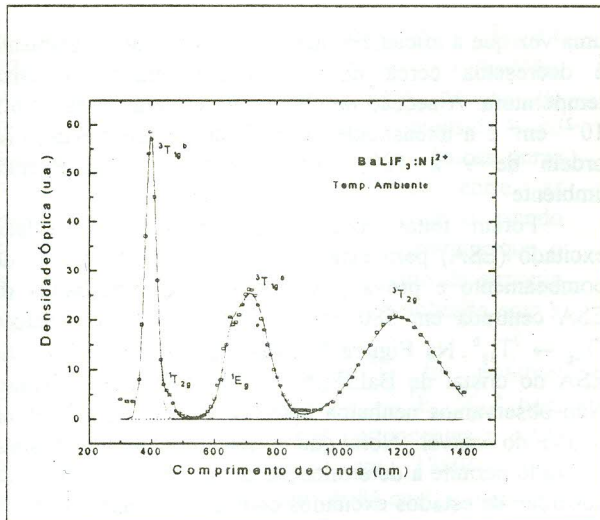


Figura 2: Espectro de absorção óptica do cristal de  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ , à temperatura ambiente, com ajuste gaussiano. Todas as transições ocorrem entre o estado fundamental  $^3A_{2g}$  e os multipletos indicados na figura.

Tabela I: Posições e larguras de linha observadas para as componentes spin-órbita do estado  $^3T_{2g}$  para o  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$  à temperatura de 10 K.

| DESIGNAÇÃO SPIN-ÓRBITA | POSIÇÃO (nm) | ENERGIA ( $\text{cm}^{-1}$ ) | LARGURA À MEIA ALTURA |
|------------------------|--------------|------------------------------|-----------------------|
| $\Gamma_2$             | 1222         | 8183,3                       | $2,6 \text{ cm}^{-1}$ |
| $\Gamma_5$             | 1247         | 8019,3                       | $3,5 \text{ cm}^{-1}$ |
| $\Gamma_4$             | 1302         | 7680,5                       | $5,0 \text{ cm}^{-1}$ |
| $\Gamma_3$             | 1330         | 7518,8                       | $3,0 \text{ cm}^{-1}$ |

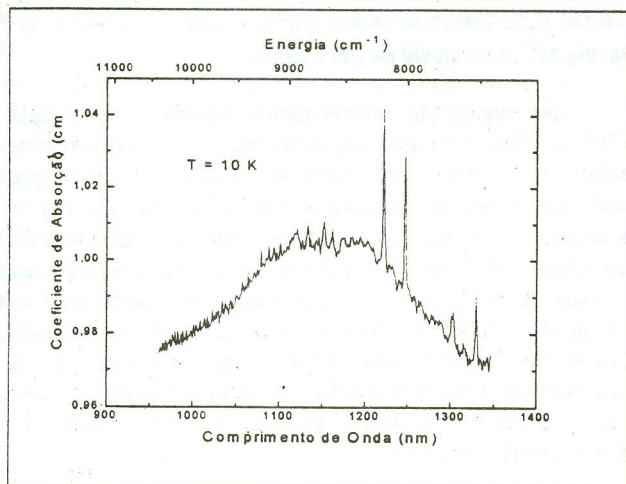


Figura 3: Banda de absorção óptica correspondendo à transição  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ , para o cristal de  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ , à 10 K.

A sobreposição de bandas na região de 700 nm aparece como uma banda larga acompanhada por uma seqüência de linhas finas. As linhas finas na região de comprimentos de onda maiores foram atribuídas às transições entre as componentes spin-órbita do estado

excitado  $^3T_{1g}^a$  e o estado fundamental. Estas transições foram identificadas por meio de medidas de dicroísmo circular magnético (MCD) [7]. Esta banda apresenta caráter de dipolo magnético, assim como a banda do infravermelho, transição  $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ . A linha eletrônica pura intensa em 645 nm está relacionada com a transição  $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$ , e apresenta caráter de dipolo elétrico. Os espectros de absorção óptica e de MCD destas bandas são mostrados na Figura 4.

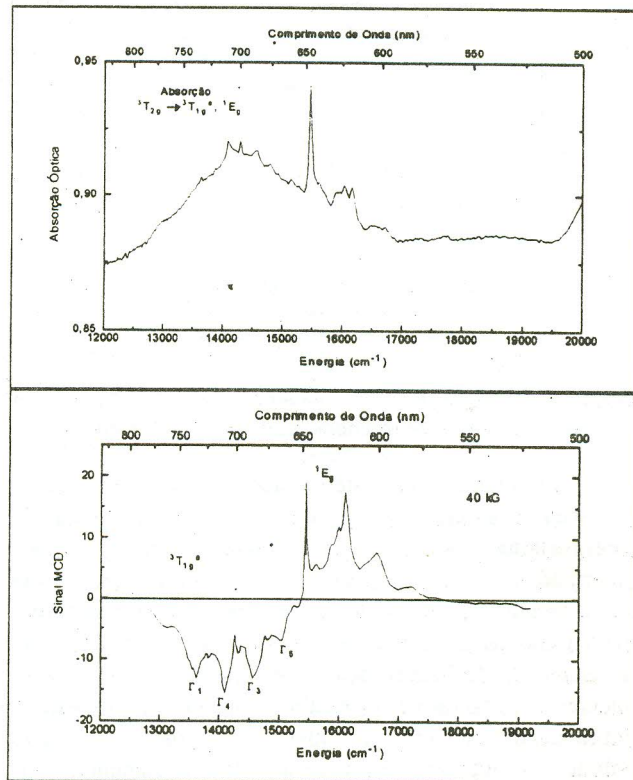


Figura 4: Espectro de absorção óptica e de MCD do cristal de  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ , região visível do espectro.

Como em outras fluoperovskitas dopadas com  $\text{Ni}^{2+}$  [8], três bandas pertencentes a este íon em sítios octaédricos são observadas no espectro de luminescência do  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ , duas no infravermelho próximo, centradas em 740 nm e 1500 nm, e uma na região visível, centrada em 480 nm. Na Figura 5 mostramos a banda de emissão larga ( $\Delta\nu = 4 \times 10^{13}$  Hz), na região de 1500 nm, correspondendo à transição  $^3T_{2g} \rightarrow ^3A_{2g}$ . A baixas temperaturas este espectro é muito estruturado, apresentando várias linhas finas além das linhas eletrônicas puras mencionadas para o espectro de absorção.

A banda do infravermelho apresenta um tempo de decaimento  $\tau = 2,5$  ms, à temperatura ambiente, e  $\tau = 5$  ms para temperaturas menores que 77 K (cristais com concentração de Ni até 1 mol %). A razão entre o tempo de vida ( $\tau$ ) normalizado e a intensidade (I) normalizada nos permite determinar a influência da temperatura no tempo de vida radiativo ( $\tau_R$ ). Experimentalmente, se a razão  $R(T)$  independe da temperatura,  $\tau_R$  também independe, então o decaimento do tempo de vida com a

temperatura pode ser atribuído aos processos não radiativos. No caso do  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$  a razão  $R(T)$  independe da temperatura, como pode ser visto no detalhe da Figura 6, e a curva de decaimento pode ser ajustada pelo modelo de Mott [9], neste modelo, o valor do tempo de decaimento não radiativo ( $\tau_{\text{NR}}^0$ ) independe da concentração e é da ordem de  $(0,014 \pm 0,008)$  ms.

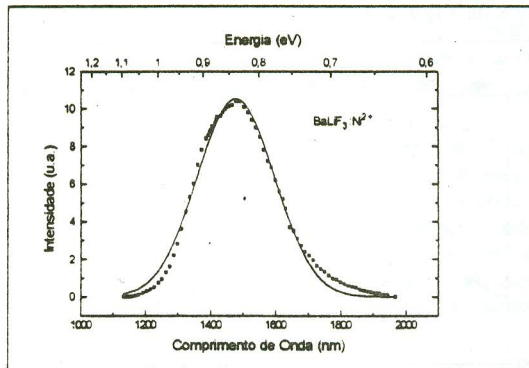


Figura 5: Espectro de emissão do  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$  a temperatura ambiente (bombeio com laser de Nd:YAG).

Em cristais altamente dopados (2,5 mol%) o tempo de vida é afetado por processos de transferência de energia entre íons de  $\text{Ni}^{2+}$ , provavelmente, através do fluor intermediário. O decréscimo do tempo de vida luminescente para o estado  ${}^3\text{T}_{2g}$  em função da temperatura, para todas as concentrações (Figura 6), é devido a um mecanismo de desexcitação não radiativo [10]. Este mecanismo não radiativo resulta do tunelamento do estado vibracional excitado do nível  ${}^3\text{T}_{2g}$  para o estado vibracional altamente excitado do nível fundamental  ${}^3\text{A}_{2g}$ . A pouca dependência do tempo de decaimento em função da temperatura sugere que a temperatura não será um fator determinante na obtenção da ação laser deste material,

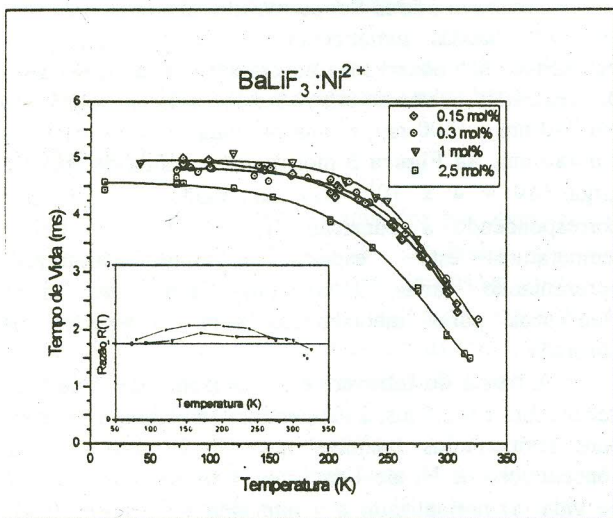


Figura 6: Tempo de vida luminescente em função da temperatura para íons de  $\text{Ni}^{2+}$  em  $\text{BaLiF}_3$ , para as concentrações de 0,15, 0,3, 1 e 2,5 mol% de íons de níquel. Linha tracejada: ajuste pelo modelo de Mott [9].

uma vez que a eficiência quântica à temperatura ambiente é decrescida cerca de 50 % em relação a baixa temperatura. A secção de choque de emissão é de  $1,76 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  e a intensidade de oscilador luminescente é da ordem de  $9 \times 10^{-6}$ , ambas tomadas à temperatura ambiente.

Foram feitas medidas de absorção do estado excitado (ESA) para este cristal utilizando a técnica de bombeamento e prova [11]. Observamos um banda de ESA centrada em 580 nm, correspondendo a transição  ${}^3\text{T}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}^b$ . Na Figura 7 apresentamos um espectro de ESA do cristal de  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ , à temperatura ambiente. Não observamos nenhuma outra banda devido a ESA na região do visível. Note que a sensibilidade do aparato utilizado permite a determinação de secções de choque de absorção de estados excitados com uma precisão de 10 % em relação às determinadas com as medidas de absorção óptica diretas. A secção de choque de ESA determinada para a banda de 580 nm foi de  $2,8 \times 10^{20} \text{ cm}^2$ .

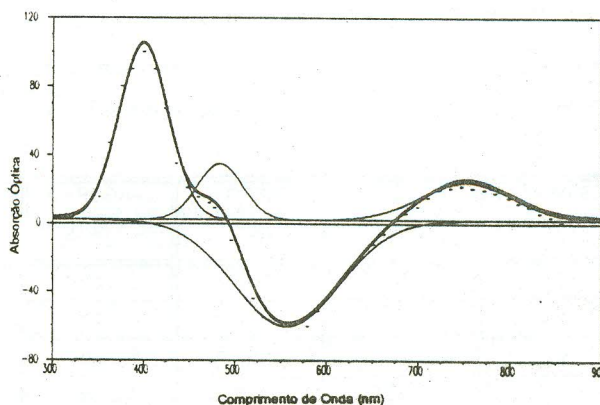


Figura 7: Espectro de absorção do estado excitado (parte inferior) e de absorção direta (parte superior) do cristal de  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$  com ajuste de gaussianas.

Na região do infravermelho próximo investigada (700 a 2000 nm) não foi detectada ESA significativa, sendo esta região a de maior importância uma vez que tanto o bombeio da banda de absorção fundamental quanto a emissão do cristal estão situadas neste intervalo. Não foi detectada a presença de absorção do estado excitado nos cristais de  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ , à temperatura ambiente, nem na região de bombeio (1064 nm), nem na região de emissão (1500 nm), concluímos desta forma que este cristal apresenta excelentes condições, do ponto de vista de ESA, para operar com laser sintonizável na região do infravermelho próximo.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos os principais resultados obtidos na investigação espectroscópica do cristal de  $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ . Os espectros de absorção óptica são característicos de íons de  $\text{Ni}^{2+}$  substitucionais em sítios octaédricos, apresentando cinco bandas de absorção. A banda de absorção no infravermelho tem seu máximo em 1180 nm, à temperatura ambiente, e apresenta largura

$\Delta E/E \sim 30\%$ , correspondendo a transição  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ , e é permitida por absorção de dipolo magnético da radiação. Dessa maneira linhas eletrônicas puras podem ser observadas pois aparecem com grande intensidade no espectro de absorção óptica. As linhas eletrônicas puras foram relacionadas com as transições entre as componentes spin-órbita do estado  ${}^3T_{2g}$  e o estado fundamental  ${}^3A_{2g}$ . Nesta atribuição consideramos que o íon de  $Ni^{2+}$  esteja substitucional em um sítio de simetria octaédrica perfeita. Esta banda pode ser bombeada com a linha de 1064 nm do laser de Nd:YAG.

Através de medidas de MCD foi possível determinar o caráter das transições  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g, {}^3T_{1g}^a$ , bem como a atribuição das linhas finas pertencentes a estas bandas. Observamos transições em  $13605\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo à transição  $\Gamma_1$ ; em  $14084\text{ cm}^{-1}$ , à transição  $\Gamma_4$ ; em  $14598\text{ cm}^{-1}$ , à transição  $\Gamma_3$ ; em  $15038\text{ cm}^{-1}$ , à transição  $\Gamma_5$ . Para esta banda, assim como para a banda de absorção do infravermelho, as separações para as energias spin-órbita para o estado  ${}^3T_{1g}^a$  do  $Ni^{2+}$  em  $BaLiF_3:Ni^{2+}$  são comparáveis com as dos cristais de  $KZnF_3:Ni^{2+}$  e  $KMgF_3:Ni^{2+}$ . A linha fina observada no espectro de absorção e de MCD em  $15550\text{ cm}^{-1}$  (645 nm) tem sua origem de dipolo elétrico confirmada, pois ela tem o sinal oposto a banda lateral vibrônica, devida a transição  ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$ , que apresenta caráter de dipolo magnético. A banda correspondente a transição  ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$  tem sua intensidade aumentada através da mistura spin-órbita com a componente  $\Gamma_3$  do estado  ${}^3T_{1g}^a$ , e apresenta caráter de dipolo elétrico.

Pelo bombeamento em qualquer das bandas de absorção do  $BaLiF_3:Ni^{2+}$ , obtemos uma emissão forte e larga ( $\Delta E/E \sim 30\%$ ), centrada em 1500 nm. O tempo de decaimento obtido,  $\tau = 5\text{ ms}$ , a baixas temperaturas, é da ordem esperada em se tratando de uma transição com caráter de dipolo magnético. Como a eficiência quântica do cristal à temperatura ambiente cai de aproximadamente 50% em relação a temperaturas baixas, concluímos que a temperatura não é um fator limitante para a ação laser deste sistema.

Através de medidas de absorção do estado excitado verificamos que não existe nenhuma banda de ESA significativa na região do infravermelho, nem na região de bombeio (1064 nm), nem na região de emissão (1500 nm). Logo, a ESA não afetaria a emissão laser deste sistema que operaria num sistema de quatro níveis.

## REFERÊNCIAS

\* Bolsista Fapesp,

† Bolsista CNPq, Apoio financeiro: FAPESP

\* ENEA, Centro di Frascati (Roma), Itália.

[1] Johnson, L. F., Guggenheim, H.J.; Thomas, R.A.; *Phonon-terminated Optical Masers*. Phys. Rev. **149**, 179 (1966).

[2] Martins, E.; Vieira Jr., N. D.; Baldochi, S. L.; Morato, S. P.; Gesland, J-Y.; *Optical Spectroscopy Properties of  $BaLiF_3$  doped with  $Ni^{2+}$* . J. Lumin. (aceito para publicação - setembro/1994).

[3] Baldochi, S. L.; Gesland, J-Y.; *Crystal Growth of Pure an Lead Doped Barium-Lithium Fluoride*. Mat. Res. Bull. **27**, 891 (1992).

[4] Knox, K.; Shulman, R. G.; Sugano, S.; *Covalency Effects in  $KNiF_3$* . Optical Studies. Phys. Rev. **130**(2), 512 (1963).

[5] Tanabe, Y.; Sugano, S. J. Phys. Soc. Jpn. **9** (1954) 753.

[6] Martins, E.; Baldochi, S. L.; Morato, S. P.; Vieira Jr., N. D.; Luci, A.; Casalboni, M.; Grassano, U. M.; Baldacchini, G.; Cremona, M.; Montereali, R. M.; *Fine Structure of the Absorption and Emission Spectra of  $Ni^{2+}$  ions in  $BaLiF_3$* . Rad. Eff. (aceito para publicação, julho/1994).

[7] Baldacchini, G.; Baldochi, S. L.; Cremona, M.; Grassano, U. M.; Luci, A.; Martins, E.; Montereali, R. M.; Vieira Jr., N. D.; *Magneto-Optical Studies of  $Ni^{2+}$  ions in  $BaLiF_3$*  - ICL'93 Technical Digest - The 1993 International Conference on Luminescence, August 9-13, 1993, Connecticut (USA).

[8] Vehse, W. E.; Lee, K. H.; Yun, S. I.; Sibley, W. A.;  *$Ni^{2+}$  Emission in  $MgO, KMgF_3, KZnF_3$  and  $MgF_2$* . J. Lumin. **10**, 149 (1975).

[9] Duarte, M. et al, apresentação oral Lasers e Aplicações 94.

[10] Martins, E.; Duarte, M.; Baldochi, S. L.; Morato, S. P.; Vieira, M. M. F.; Vieira Jr., N. D. *Mechanisms of desexcitation in  ${}^3T_{2g}$  state of  $BaLiF_3:Ni^{2+}$* . a ser publicado.

[11] Martins, E.; Vieira Jr., N. D.; Baldochi, S. L.; Morato, S. P. *Absorção do Estado Excitado de Íons de  $Ni^{2+}$  em Cristais de  $BaLiF_3$* . Encontro de Física da Matéria Condensada - Caxambu, 1994.

## ABSTRACT

The optical properties of a new perovskite crystal,  $BaLiF_3:Ni^{2+}$ , doped with  $Ni^{2+}$  ions in octahedral coordination, is reported. We have identified five absorption bands belonging to the  $Ni^{2+}$  in an octahedral site by direct absorption as well as by the excitation spectrum. The main absorption band peaks at 1180 nm, at room temperature, with  $\Delta E/E \sim 30\%$ , showing very well defined sharp lines, at low temperature, due to spin-orbit splitting of the excited state. By pumping in any of the absorption bands, a strong emission band ( $\Delta E/E \sim 20\%$ ) peak at  $1.5\ \mu\text{m}$  is observed, with a decay time of 5 ms, at low temperature and 2,5 ms at room temperature, for low concentration samples (maximum 1 mol %). Besides the  $1.5\ \mu\text{m}$  emission band, two other bands were observed, peaking at 480 nm and 740 nm. We also observed an excited state absorption band centered at 580 nm. All the observed energy transitions are in good agreement with the Tanabe-Sugano model and the measured cross-sections are in the range of the expected ones for allowed magnetic dipole transitions.