

MARLY BUENO DE CAMARGO, LAÉRCIO GOMES, NELSON BATISTA DE LIMA E SPERO PENHA MORATO - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - CNEN/SP - HOWARD JOSEPH GUGGENHEIM - BELL TELEPHONE LABORATORIES.

I. INTRODUÇÃO

O nosso objetivo é a construção de uma fonte laser pulsada de Er, baseada na transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ do Er^{3+} , que produz um esquema de bombeamento óptico de quatro níveis na região onde o olho não é afetado e pode ser operada à temperatura ambiente.

O nosso cristal tem uma alta concentração de Er, 40%, tratando-se de um cristal misto. Nada consta na literatura sobre uma tão alta concentração só de Er no LiYF_4 . Assim, necessitamos de medidas de espectroscopia de absorção e de emissão, do tempo de vida dos níveis fluorescentes, etc, para caracterizar o material e determinar o seu potencial para a construção de um laser pulsado.

2. MEDIDAS DE PARÂMETROS DE REDE

Por difração de raios-X e usando uma câmara de Guinier (de pó) com padrão de Si obtemos os parâmetros da rede direta:

$$\left\{ \begin{array}{ll} A = B = 5,161 \pm 0,010 \text{ \AA} & \text{volume da} \\ C = 10,720 \pm 0,027 \text{ \AA} & \text{célula} \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ & \text{unitária} \end{array} \right\} 285,581 \pm 1,139 \text{ \AA}^3$$

A literatura fornece os seguintes valores para os parâmetros de rede do LiYF_4 com concentrações de até 8% de Er^{3+} :

$$\text{LiYF}_4:\text{Er} \left\{ \begin{array}{ll} A = B = 5,175 \text{ \AA} & \text{volume da} \\ C = 10,740 \text{ \AA} & \text{célula} \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ & \text{unitária} \end{array} \right\} 287,624 \text{ \AA}^3$$

A maior concentração de Er produziu uma contração dos parâmetros da rede e a estrutura se compactou. Isto provoca uma intensificação do campo cristalino, produzindo um maior desdobramento dos níveis de energia do Er.

3. MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Na figura 1, o espectro do YELF mostra as linhas estreitas e intensas características da configuração $4f^n$ devidas a uma interação elétron-fonon fraca. O Er^{3+} substitui o Y^{3+} num sítio de simetria S_4 . Há também o espectro do $LiYF_4:Er$ (1%) e do cristal puro. As linhas de absorção do Er^{3+} estão identificadas de acordo com a literatura.

4. MEDIDAS DE EMISSÃO

O cristal de YELF mostrou de forma visível três emissões distintas, duas na região verde-amarela do espectro e outra na região vermelha, enquanto que o cristal de 1% de Er emitiu luz verde para quase todos os comprimentos de onda ≤ 540 nm absorvidos. Selecionamos apenas as regiões de excitação onde o cristal com 40% de Er emitia. A emissão foi medida usando-se uma montagem padrão a 90° . Excitamos o cristal em ~ 376 nm, ~ 403 nm e ~ 448 nm. As emissões medidas estão nas figuras 2A, 2B e 2C.

5. CONCLUSÕES

Só o cristal de 1% de Er apresenta a emissão fraca em 850 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$). $^4I_{13/2}$ é o 1º estado excitado do Er^{3+} . A emissão $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ deve estar situada acima de 1500 nm, mas não foi medida.

A transição $^4I_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (estado fundamental) corresponde à

emissão verde, sendo muito mais intensa para o cristal de 1% de Er, excitando-se em 376 nm. Sua intensidade diminui com o aumento do comprimento de onda da luz de excitação. O intervalo espectral dessa emissão aumenta com a concentração e a temperatura, mostrando um aumento no "splitting" dos níveis do multiplete $^4S_{3/2}$. A emissão verde do cristal de 40% é cerca de 16 vezes mais fraca do que a do cristal de 1%.

A transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (estado fundamental) corresponde à emissão no vermelho e é muito mais intensa no cristal de 1%, excitando-se o cristal em 376 nm. Sua intensidade é menor do que aquela no verde e diminui mais ainda para a excitação em 403 nm. No cristal de 40% de Er, excetuando-se a excitação em 403 nm, ela é bem mais intensa que a emissão verde.

Observamos ainda que a menor concentração do Er^{3+} favorece a emissão verde ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), enquanto que a maior concentração favorece a emissão no vermelho ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) na região de 400 a 900 nm para a mesma excitação, apesar do efeito de "quenching" de luminescência observado. A luminescência cai drasticamente com o aumento da concentração do Er^{3+} na rede do $LiYF_4$. Isto mostra que: quando temos muitos Er^{3+} próximos uns dos outros, o decaimento dos níveis energéticos deles se dá por troca de fonons com a rede. As transições envolvendo emissões em comprimentos de onda de 900 a 3000 nm (possíveis para o Er^{3+}) não foram medidas. Assim, a constatação do "quenching" de luminescência fica condicionada à existência ou não de emissões acima de 900 nm.

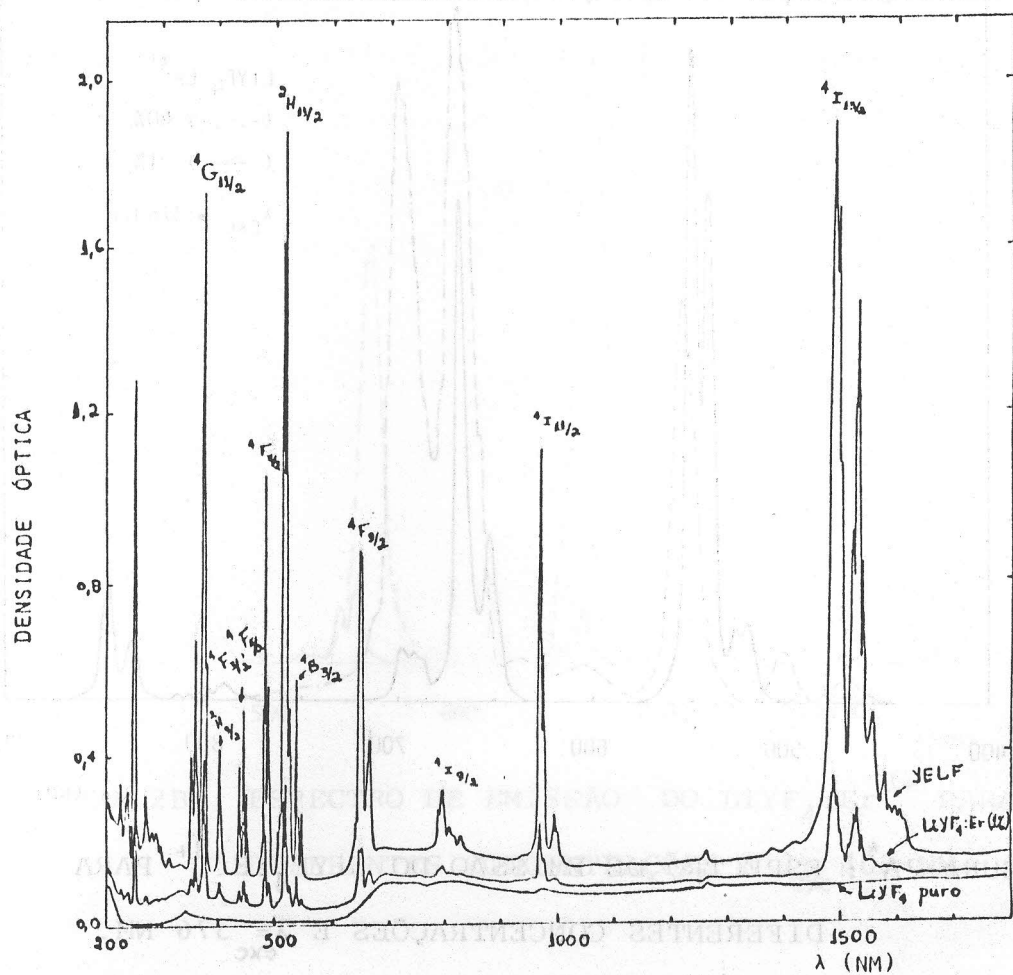


FIGURA 1: ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DO Er^{3+} NO YLF, NO $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ (1%) E LiYF_4 PURO.

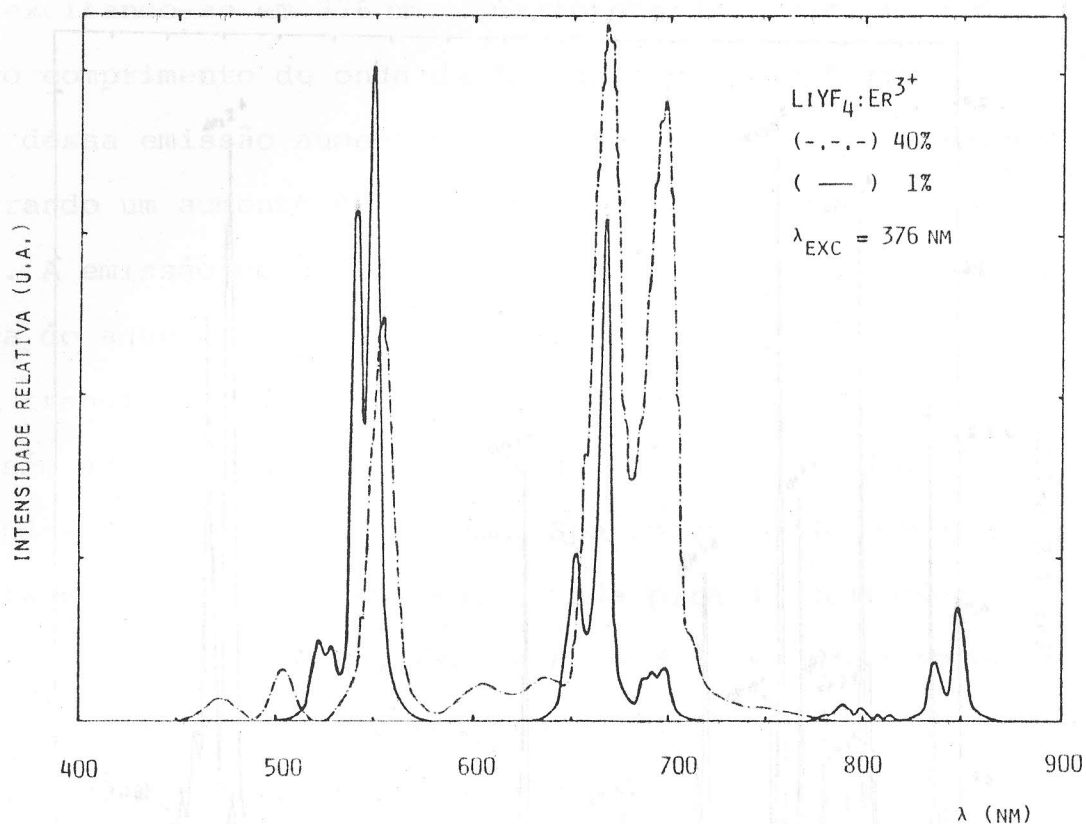


FIGURA 2A* : ESPECTRO DE EMISSÃO DO $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ nm}$.

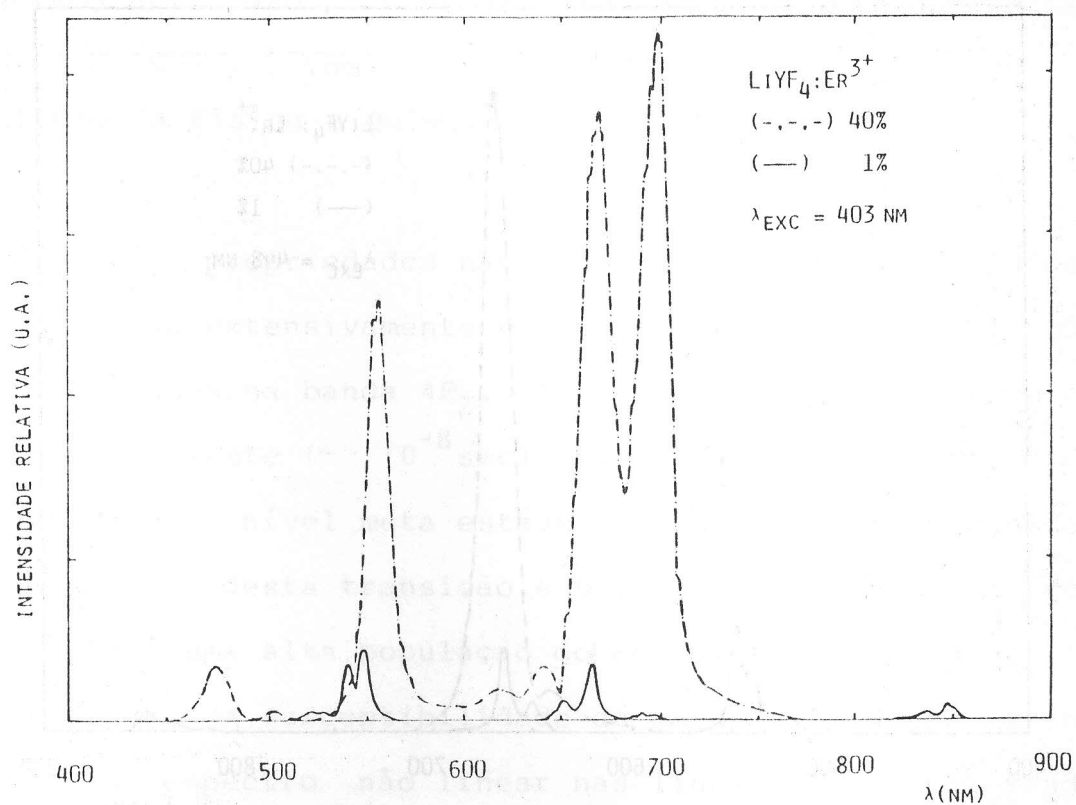


FIGURA 2B* : ESPECTRO DE EMISSÃO DO LiYF₄:Er³⁺ PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E λ_{exc} = 403 nm.

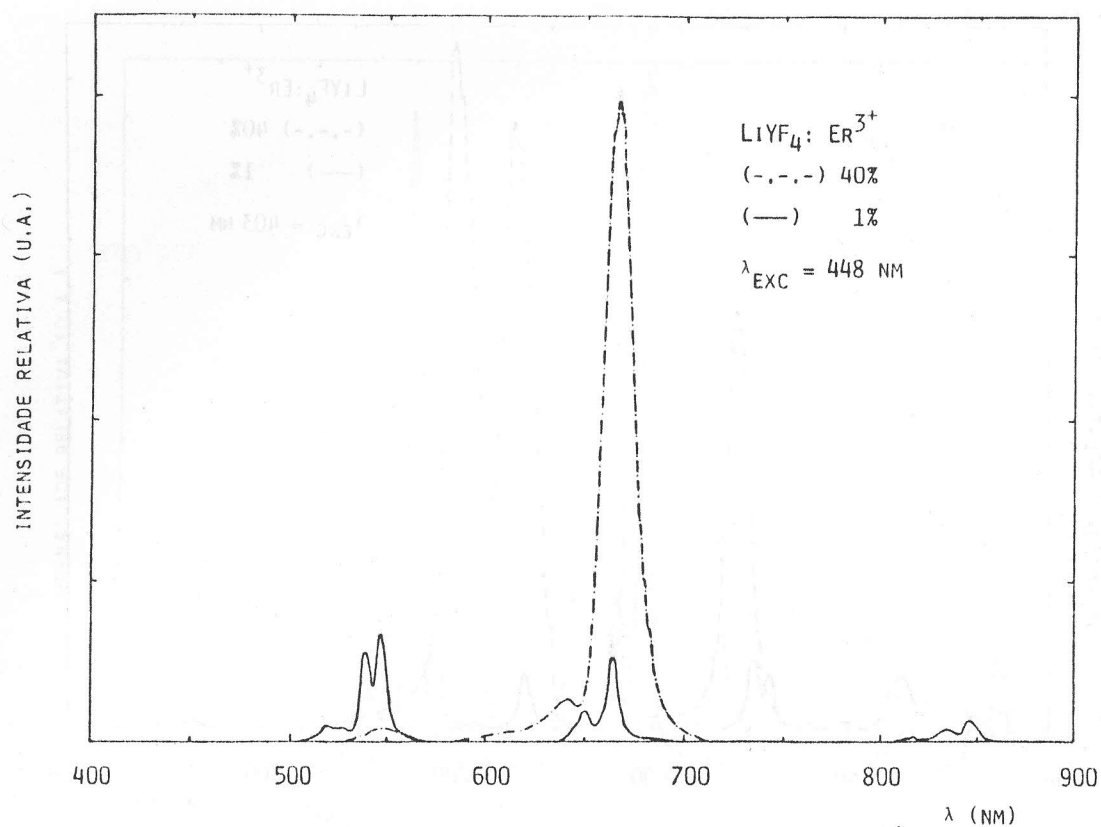


FIGURA 2C* : ESPECTRO DE EMISSÃO DO $\text{LiYF}_4: \text{Er}^{3+}$ PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E $\lambda_{\text{exc}} = 448 \text{ NM}$.

* USAMOS FENDAS DIFERENTES NO MONOCROMADOR DE SAÍDA:
 CRISTAL DE 1% DE Er: ENTRADA 1,5 MM; SAÍDA 1,5 MM
 CRISTAL DE 40% DE Er: ENTRADA 1,0 MM; SAÍDA 0,5 MM