



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO QUANTITATIVO DA LUMINESCÊNCIA DO Ho^{3+} EM
CRISTAIS DE YLF E HoLF E ANÁLISE DA DINÂMICA DOS
PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA DO Yb^{3+}
PARA OS ÍONS DE Tm^{3+} E Ho^{3+} EM CRISTAIS DE
 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.**

LILIA CORONATO COURROL

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Laércio Gomes**

**São Paulo
1994**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO QUANTITATIVO DA LUMINESCÊNCIA DO
 Ho^{3+} NOS CRISTAIS DE YLF E HoLF E ANÁLISE DA
DINÂMICA DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA
DE ENERGIA DO Yb^{3+} PARA OS ÍONS DE Tm^{3+} E Ho^{3+}
NOS CRISTAIS DE GGG.**

LILIA CORONATO COURROL

Tese apresentada como parte
dos requisitos para obtenção
do grau de Doutor em
Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.

Orientador: **DR. LAÉRCIO GOMES**

**SÃO PAULO
1994**



AGRADECIMENTOS

Ao **Dr. Laércio Gomes**, pela orientação, incentivo, amizade e confiança em mim depositada.

À **CAPES** pela bolsa de doutoramento,

Ao **CNPq** (RHAE) pela bolsa de especialização no exterior.

À **FAPESP**, pela concessão da bolsa de prorrogação.

Ao **Dr. Spero Penha Morato**, por me receber nesta instituição e permitir a realização do meu doutorado.

Ao **Dr. Christian Pédrini**, por me receber na Universidade de Lyon, pelo apoio, amizade e incentivo.

Ao **Dr. Nilson Dias Vieira Junior**, pela participação constante.

Ao **Dr. Alain Brenier**, pelas discussões proveitosas durante minha permanência na França.

À **Izilda Marcia Ranieri** e **Christine Madej**, pelo crescimento das amostras.

Ao **Marcão**, **Paulinho**, **Solange** e **Tort** pelo apoio técnico.

À **Suely**, **Melissa** e **Elsa** pela eficiência e atenção.

Aos colegas pós-graduandos: **Evely**, **Aninha**, **Miltinho**, **Marquinhos**, **Puig**, **Luiz**, **Greg**, **Jean**, **Andrea**, **Nick** e **Denise** por compartilhar os bons e maus momentos.

Agradeço de modo especial ao **Ricardo**, pela amizade, apoio constante e toda ajuda na confecção da tese e aos **meus pais** pelo incentivo à minha formação e pela confiança em mim depositada.

Obrigado

QUANTITATIVE LUMINESCENCE STUDIES IN YLF:Ho³⁺ AND HoLF CRYSTALS AND ANALYSES OF THE ENERGY TRANSFER PROCESSES FROM Yb³⁺ TO Tm³⁺ AND Ho³⁺ IONS IN Gd₃Ga₅O₁₂ CRYSTALS.

Lilia Coronato Courrol

ABSTRACT

In this work we have studied two different systems with Ho³⁺ activator ions : the YLiF₄ and Gd₃Ga₅O₁₂ crystals.

In the first case the luminescent channels efficiency for Ho³⁺ in HoLF crystals were measured relatively to the low concentrated Ho ion in YLF:1.71% doped. The ⁵S₂→⁵I₇, ⁵I₆ luminescent transitions are strongly quenched by two possible resonant cross-relaxation processes with approximately zero mismatch energies, favoring the population of ⁵I₅, ⁵I₆ and ⁵I₇ levels and the laser transition ⁵I₇→⁵I₈ in the middle infrared region. It was also seen a strong decrease of the total Ho luminescence by almost 6.6 times in HoLF crystals at 300 K. This quenching effect was attributed to an energy transfer from the Ho³⁺ excited ⁵I₆, ⁵I₇ levels to Mg²⁺(OH)₂ and HCO⁻ molecules also present in the host crystal in tenths of ppm.

In the second case, the sensitization of the Ho³⁺ as activator for 2 μm laser emission were done by using the Yb³⁺ and Tm³⁺ ions in Gd₃Ga₅O₁₂. We showed by quantum yield measurements that up-conversion energy loss is weaker in the triply doped crystal. Models to describe the excited state dynamics for both up and down conversion processes were given. It was also verified the occurrence of a looping mechanism involving two species of ions in Gd₃Ga₅O₁₂:Yb:Tm:Ho at low temperature. A two ion model to describe the dynamics was given and the gain and losses of the loop were evaluated.

We also studied the optical detection of Eu³⁺ sites in Gd₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺ crystals by measuring its high resolution luminescence spectra. Three different sites of Eu³⁺ with different symmetries have been detected. One of them owing to the "non-garnet" site in consistent with a low symmetry point C_{2v}.

**ESTUDO QUANTITATIVO DA LUMINESCÊNCIA DO Ho^{3+} EM
CRISTAIS DE YLF E HoLF E ANÁLISE DA DINÂMICA DOS
PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA DO Yb^{3+} PARA OS
ÍONS DE Tm^{3+} E Ho^{3+} EM CRISTAIS DE $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.**

Lilia Coronato Courrol

RESUMO

Neste trabalho, foram estudados dois sistemas dopados com íons de Ho^{3+} : o cristal de YLiF_4 e o cristal de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

No primeiro caso, as eficiências de cada canal luminescente do Ho^{3+} no cristal de HoLF foram medidas relativamente ao íon de Ho no YLF:1.71% Ho. As transições $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$, $^5\text{I}_6$ sofreram um forte “quenching” de luminescência devido a 2 processos ressonantes de “cross-relaxation”, favorecendo a população dos níveis $^5\text{I}_5$, $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$, e a transição laser $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ no infravermelho. Observou-se ainda, um decréscimo da luminescência total do Ho^{3+} por um fator de 6.6 no cristal de HoLF a 300 K. Este efeito de “quenching” foi atribuído à transferência de energia dos estados excitados $^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_7$ do Ho^{3+} para as moléculas $\text{Mg}^{2+}(\text{OH}^-)_2$ e HCO^- , respectivamente, presentes no cristal em dezenas de ppm.

No segundo caso, a sensitização da emissão laser do Ho^{3+} em 2 μm foi feita pelos íons de Yb^{3+} e Tm^{3+} no $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Nós mostramos, por meio de medidas da eficiência quântica dos processos de “up-conversion”, que as perdas por esse processo são menores na amostra triplamente dopada. Foram propostos modelos para descrever a dinâmica dos processos de “up” e “down conversion” dos estados excitados do sistema. Verificamos a ocorrência de um mecanismo de “looping”, envolvendo duas espécies de íons no $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}:\text{Tm}:\text{Ho}$ em baixa temperatura. Um modelo de dois íons foi proposto para descrever a dinâmica do sistema, e tanto ganho quanto perdas do “looping” foram avaliadas.

Efetuuou-se também a medida de luminescência de alta resolução para identificação dos sítios do Eu^{3+} no cristal de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, e três sítios de ocupação distintos foram detectados. Um desses sítios pertence a uma simetria não garnet C_{2v} .

ÍNDICE

**ESTUDO QUANTITATIVO DA LUMINESCÊNCIA DO Ho^{3+} NOS
CRISTAIS DE YLF E HoLF E ANÁLISE DA DINÂMICA DOS
PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA DO Yb^{3+} PARA
OS ÍONS DE Tm^{3+} E Ho^{3+} NOS CRISTAIS DE GGG.**

<u>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</u>	1
<u>I.1 INTRODUÇÃO</u>	3
<i>I.1.1 OBJETIVOS</i>	<i>4</i>
<u>I.2 DESCRIÇÃO DOS SISTEMAS ESTUDADOS</u>	7
<i>I.2.1 O YLF</i>	<i>7</i>
<i>I.2.2 OS GARNETS</i>	<i>9</i>
<i>I.2.3 OS ÍONS TERRAS RARAS</i>	<i>10</i>
<u>I.3. MODELOS TEÓRICOS E DESCRIÇÃO DOS FENÔMENOS OBSERVADOS</u>	14
<i>I.3.1 CAMPOS LIGANTES - NÍVEIS ENERGÉTICOS</i>	<i>14</i>
<i>I.3.1.1 Modelo do Campo Cristalino</i>	<i>15</i>
<i>I.3.1.2 Aplicação da Teoria de Grupos</i>	<i>16</i>
<i>I.3.2 INTENSIDADE DAS TRANSIÇÕES</i>	<i>18</i>
<i>I.3.2.1 Noções Preliminares</i>	<i>18</i>
<i>I.3.2.2 Teoria de Judd-Ofelt</i>	<i>20</i>
<i>I.3.2.3 Outras Transições Multipolares</i>	<i>23</i>

<u>I.4 FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA</u>	25
<i>I.4.1 PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA RADIATIVA OU REABSORÇÃO</i>	25
<i>I.4.2 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA RESSONANTE NÃO-RADIATIVA</i>	26
<i>I.4.2.1 Transferência de Energia sem Difusão entre Íons S</i>	26
<i>I.4.2.2 Transferência com Difusão de Energia entre Íons S</i>	28
<i>I.4.3 PROCESSOS DE "UP-CONVERSION" POR TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA</i>	30

CAPITULO II - YLiF₄:Ho³⁺

<u>II.1 PARTE EXPERIMENTAL</u>	34
<i>II.1.1 MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA</i>	35
<i>II.1.2. MEDIDAS DA RAZÃO DE RAMIFICAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA "BRANCHING-RATIO"</i>	35
<i>II.1.3 CORREÇÃO DO SINAL DE EMISSÃO</i>	38
<u>II.2 RESULTADOS OBTIDOS</u>	42
<i>II.1.1. PROPRIEDADES DE TRANSIÇÃO RADIATIVA ESPONTÂNEA DESEXCITAÇÃO ENTRE MULTIPLETOS DOS ÍONS DE Ho³⁺ NO YLF</i>	43
<i>II.2.2 "QUENCHING" DA LUMINESCÊNCIA TOTAL DO Ho³⁺ NO YLiF</i>	46
<i>II.2.3 EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS TRANSIÇÕES DO HÓLMIO NO YLF</i>	52

<u>II.3 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS</u>	57
<i>II.3.1 DINÂMICA DO SISTEMA</i>	61
<u>II.4 CONCLUSÕES</u>	69
 <u>CAPÍTULO III - GGG:Yb/Tm/Ho</u>	70
 <u>III.1 PARTE EXPERIMENTAL</u>	73
<i>III.1.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS</i>	74
<i>III.1.2 MEDIDAS DA EVOLUÇÃO TEMPORAL DA LUMINESCÊNCIA</i>	75
<i>III.1.2.1 Fonte de Excitação</i>	75
<i>III.1.2.2 Detecção e Tratamento do Sinal de Fluorescência Visível e Infravermelho</i>	79
 <u>III.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS</u>	82
<i>III.2.1 ESTUDO ESPECTROSCÓPICO</i>	82
<i>III.2.2 PROCESSOS DE "DOWN-CONVERSION" NOS SISTEMAS Yb/Tm, Yb/Ho, Tm/Ho E Yb/Tm/Ho</i>	88
<i>III.2.2.1 Constatação do Processo de Transferência de Energia a partir da Evolução temporal das luminescências do Yb/Tm/Ho.</i>	88
<i>III.2.2.2 Propriedades Espectrais e Parâmetros de Intensidade do Ho:GGG e Ho/Tm:GGG</i>	92

<i>III.2.2.3 Cinética da transferência Direta e "Back-Transfer" no GGG:Tm/Ho</i>	98
<i>III.2.3 PERDAS DE ENERGIA POR "UP-CONVERSION"</i>	103
<i>III.2.3.1 Eficiência Quântica do Processo de "Up-Conversion"</i>	103
<i>III.2.3.2 Correlação da intensidade das fluorescências anti-Stokes com a potência de excitação.</i>	110
<i>III.2.4 SECÇÕES DE CHOQUE DE EMISSÃO ESTIMULADA</i>	113
<i>III.2.5 DEPENDÊNCIA DAS TAXAS DE EMISSÃO MULTIFÔNON COM A TEMPERATURA</i>	117
<i>III.2.6 MODELO DA DINÂMICA DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA POR "UP-CONVERSION"</i>	119
<i>III.2.7 ESTUDO DO MECANISMO DE "LOOPING" DE ENERGIA E AVALANCHE DE FÓTONS</i>	122
<i>III.2.7.1 Dinâmica do "looping"</i>	131
<i>III.2.7.2 Ganho do "looping"</i>	135
<u>III.3 CONCLUSÕES</u>	139
 <u>CAPÍTULO IV - GGG:Eu³⁺</u>	141
<u>IV.1 PARTE EXPERIMENTAL</u>	143
<i>IV.1.1 ARRANJO EXPERIMENTAL</i>	143
 <u>IV.2 CARACTERÍSTICAS ESPECTRAIS DO ÍON EU³⁺</u>	143
<i>IV.2.1 CASO PARTICULAR DA TRANSIÇÃO $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$</i>	146

<i>IV.2.2 ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DO ÍON Eu^{3+}</i>	146
<i>IV.2.2.1 Espectros de excitação</i>	146
<i>IV.2.2.2 Espectros de emissão</i>	146
<u>IV.3 RESULTADOS OBTIDOS</u>	149
<i>IV.3.1 HIPÓTESES INICIAIS</i>	149
<i>IV.3.2 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS</i>	149
<i>IV.3.2.1 Análise dos Espectros de Excitação e Emissão</i>	149
<i>IV.3.3.3 Análises dos "Splittings" dos Estados $4s$ do $GdGd:Eu^{3+}$</i>	154
<u>IV.4 CONCLUSÕES</u>	157
<u>CAPÍTULO V</u> - CONCLUSÃO GERAL DA TESE	158
REFERÊNCIAS	161
ANEXO	168

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO TEÓRICA E OBJETIVOS

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO TEÓRICA

I.1 INTRODUÇÃO

Um problema importante da física do estado sólido é a descrição dos processos de desexcitação que seguem a absorção de energia por um cristal ou vidro. No caso de sólidos que contém mais de um tipo de íon de impureza, as propriedades ópticas podem ser afetadas por processos de transferência de energia, ou seja, a energia absorvida por um íon pode ser transferida para um íon de outro tipo e ser emitida na forma de luz. De fato, os materiais contendo íons de terras raras são geradores de emissões intensas resultantes de processos de transferência de energia. O conhecimento da estrutura dos materiais utilizados e dos processos de transferência de energia que ocorrem no interior dessas matrizes, tem sido essencial para o desenvolvimento de laser de potência. Existem atualmente cerca de 300 cristais lasers diferentes em estrutura e composição química e cerca de 270 deles apresentam ação laser devido aos íons de terras raras⁽¹⁾.

A emissão laser em 2.1 μm do íon de Ho^{3+} é particularmente interessante. Ela está situada numa região de transparência da atmosfera e possibilita aplicações em telemetria, comunicações, LIDAR e área médica⁽²⁾. Essa emissão laser foi verificada pela primeira vez em monocristais de $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ a 77 K. A transferência de energia Er-Ho⁽³⁾ conduziu à primeira observação de ação laser CW eficiente a 77 K em YAG. A ação laser do Ho à 77 K assistida por transferência de energia também foi observada em vidros, garnets⁽⁴⁾, Er_2O_3 ⁽⁵⁾, LiYF_4 ⁽⁶⁾ e HoF_3 ⁽⁷⁾. À temperatura ambiente foi observada ação laser em $\text{Ca}_2\text{Er}_5\text{F}_{19}$ ⁽⁸⁾ e YAG⁽⁹⁾. Em $\text{YLiF}_4:\text{Ho}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$ bombeado com laser de diodo em 782 nm, obteve-se ação laser cw em 2.07 μm a 300K, com eficiência de 30% e potência de saída de 26 mW. A eficiência de 67% e potência de saída de 187 mW foram obtidas a 77K para a mesma forma de bombeamento⁽¹⁰⁾. Em $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ com 10% de Ho^{3+} foi observada ação laser à 110K (em esquema de cascata $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$) em 2.9619 μm com energia de limiar (E_T) de 25 J e em 2.0885 μm com $E_T=40\text{J}$ ⁽¹¹⁾.

A escolha do material laser hospedeiro e dos íons dopantes é fator decisivo para a obtenção de lasers de alto ganho.

O YLF é um material hospedeiro favorável do íon de Ho^{3+} que constitui um meio laser ativo com alta resistência aos raios UV e danos de radiação. A

transferência de energia eficiente entre íons sensitizadores e ativadores incorporados à rede do YLF, permite a obtenção de operação laser pulsada de alto ganho com baixa perda, uma vez que o Hólmio no nível 5I_7 nessa rede apresenta alta seção de choque de emissão e as características de um sistema de quase 4 níveis. O longo tempo de decaimento fluorescente do Ho^{3+} neste material é ideal para armazenamento de energia para operação Q-switched eficiente.

Os garnets, por outro lado, são materiais laser de qualidade reconhecida devido sua boa propriedade termodinâmica. Pode-se citar um exemplo importante que é o tão famoso $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ ⁽¹²⁾. Informações de interesse particular para aplicação laser foram obtidas a partir de um estudo detalhado dos processos de transferência de energia entre íons de Cr^{3+} e Tm^{3+} e Ho^{3+} em cristais de GGG ⁽¹³⁾.

1.1.1 OBJETIVOS

Nosso objetivo nesse trabalho foi realizar um estudo espectroscópico do íon de Ho^{3+} em dois sistemas particulares: $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ e $\text{GGG}:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$.

No primeiro caso fizemos uma investigação completa da luminescência do Ho^{3+} , presente em diferentes concentrações no cristal de YLF e verificamos possíveis processos de "quenching" a partir da determinação das percentagens de ramificação da luminescência. Esse tipo de estudo é muito importante, uma vez que os materiais laser contendo íons de terras raras, estão sujeitos a contaminação durante o processo de sintetização, o que pode piorar suas qualidades espectroscópicas. Nesse aspecto, esse tipo de investigação é de grande importância no desenvolvimento de novos materiais laser. Essa primeira parte foi estudada nos laboratórios do IPEN e complementada nos laboratórios da Universidade de Lyon.

O segundo sistema foi desenvolvido e estudado em Lyon. Nesse material, os íons de Hólmio comportam-se como íons ativadores enquanto os íons de Itérbio comportam-se como íons sensitizadores. O interesse particular neste caso, é a possibilidade de utilização de um laser de diodo como fonte de bombeamento sintonizado em 975 nm. Como normalmente a concentração de íons de Ho^{3+} deve ser baixa para evitar problemas de reabsorção, foi importante também a introdução de um terceiro íon dopante que também atua como sensitizador, o Tm^{3+} . Por meio do processo de transferência de energia Yb-Tm (mais eficiente devido a possibilidade de se introduzir uma concentração maior

de Tm^{3+}) a energia de bombeamento é quase totalmente transferida para o nível $^5\text{I}_7$ do íon de Ho^{3+} , possibilitando a ação laser em $2.1\ \mu\text{m}$. Nosso objetivo foi analisar a dinâmica do estado excitado do sistema para elucidar os caminhos da desexcitação e calcular a eficiência de transferência de energia que conduz à fluorescência da ação laser de interesse. O estudo ainda foi estendido com uma investigação da dependência dos processos de transferência de energia com a temperatura e uma análise detalhada dos multisítios ocupados pelos íons dopantes a fim de se compreender claramente os fenômenos de transferência de energia. Nesse estudo o íon de Eu^{3+} foi escolhido como sonda estrutural.

A importância desse estudo deve-se principalmente às aplicações da emissão laser do Ho^{3+} em $2.1\ \mu\text{m}$ nos meios ativos YLF e GGG. Estes lasers podem ser utilizados em espectroscopia óptica convencional, óptica não-linear e principalmente em instrumentação cirúrgica de corte em gastroenterologia, oftalmologia, cardiologia e remoção de tecidos por evaporação de água⁽¹⁴⁾. Sua contribuição na área nuclear está principalmente no que se refere à fusão a laser.

DESCRIÇÃO DOS SISTEMAS ESTUDADOS

I.2 DESCRIÇÃO DOS SISTEMAS ESTUDADOS

Os dois sistemas hospedeiros do Ho^{3+} estudados, o fluoreto YLF e o garnet GGG são apresentados a seguir:

I.2.1 O YLF

O YLF, ou LiYF_4 é um cristal hospedeiro de uso recente (fins da década de 60) que tem estrutura do tipo "sheelita" pertencente ao grupo espacial tetragonal C_{4h} , com 2 moléculas por célula primitiva. O íon de terra-rara ocupa substitucionalmente a posição do Ítrio na simetria S_4 . Como pode-se ver pelos parâmetros de rede mostrados na tabela I.1 e fig I. 1, o YLF é um cristal biaxial.

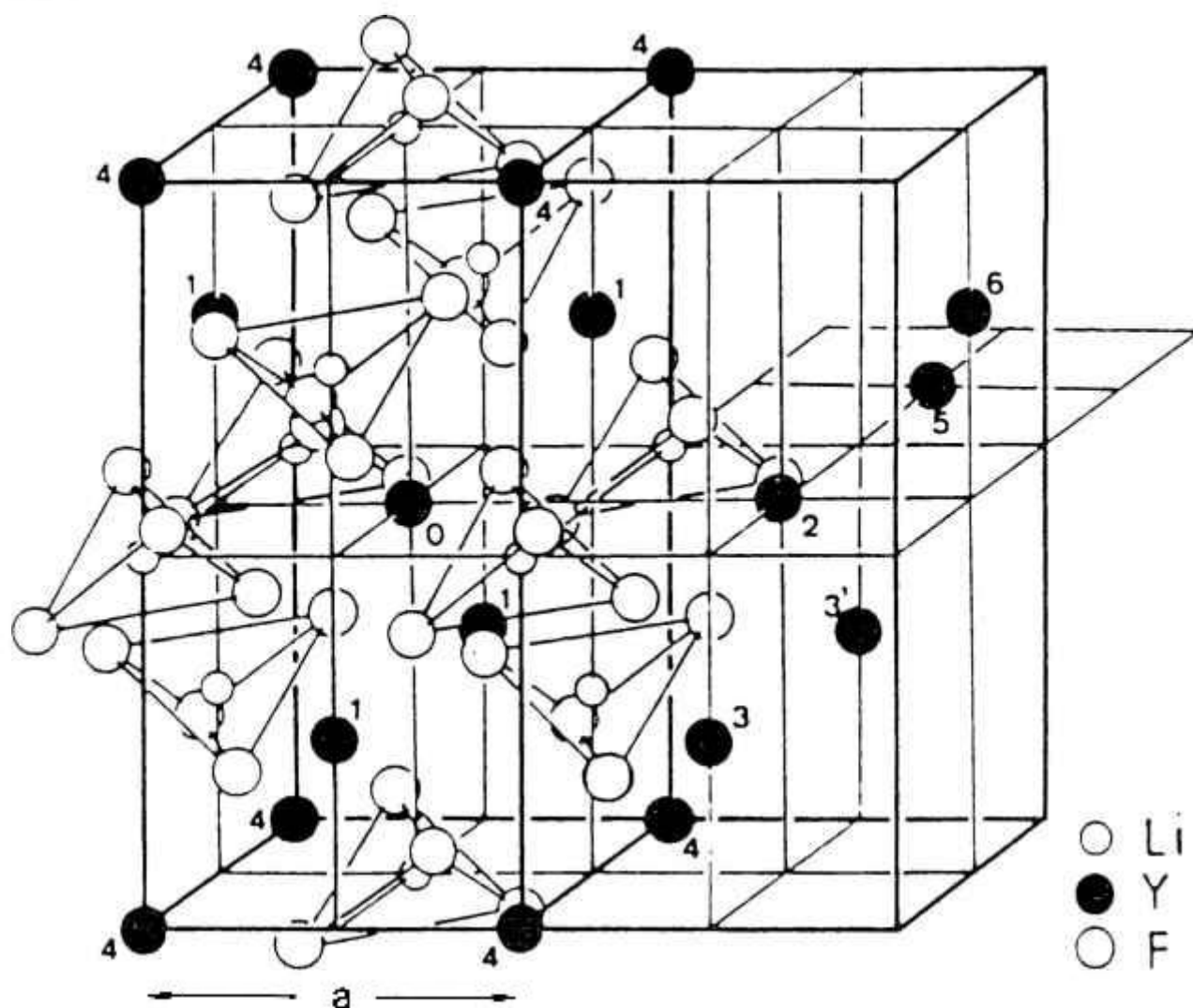


Fig I.1 Estrutura da célula elementar do cristal do YLF.

Propriedades físicas do YLF

Densidade	
(não dopado)	3.99 g/cm ³
YLF:Er:Tm:Ho	5.07 g/cm ³

Dureza = 4-5 MOH

Estrutura cristalina	
eixo a	5.167 Å
eixo b	10.735 Å
eixo c	2.078 Å

Propriedades Ópticas do YLF

Índice de Refração em $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$
 $n_O = 1.4431$ $n_E = 1.4704$

Transições Laser Observadas no YLF:Ho³⁺ (300 K)

$\lambda(\text{nm})$	Transição
749.80	$^5S_2 \rightarrow ^5I_7$
1014.3	$^5S_2 \rightarrow ^5I_6$
1392.0	$^5S_2 \rightarrow ^5I_3$
979.40	$^5F_5 \rightarrow ^5I_7$
1486.0	$^5F_5 \rightarrow ^5I_6$
2352.0	$^5F_5 \rightarrow ^5I_5$
1673.0	$^5I_5 \rightarrow ^5I_7$
3914.0	$^5I_5 \rightarrow ^5I_6$
2850.0	$^5I_6 \rightarrow ^5I_7$
2054.0	$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$

tabela I.1

1.2.2 OS GARNETS

Os garnets pertencem ao grupo espacial Oh e possuem fórmula estequiométrica $C_3A_2D_3O_{12}$. Os íons C são rodeados por um dodecaedro distorcido de oxigênios (sítio de simetria D_2) (fig I.2). Os íons D formam um tetraedro coordenado com sítio de simetria S_4 e a simetria dos íons A é C_{3i} . Exemplos deste tipo de material são o YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) e o GSGG ($Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$); no caso do GGG, a fórmula estrutural é $Gd_3Ga_5O_{12}$ e o íon de terra rara é incorporado substitucionalmente ao Gd^{3+} .

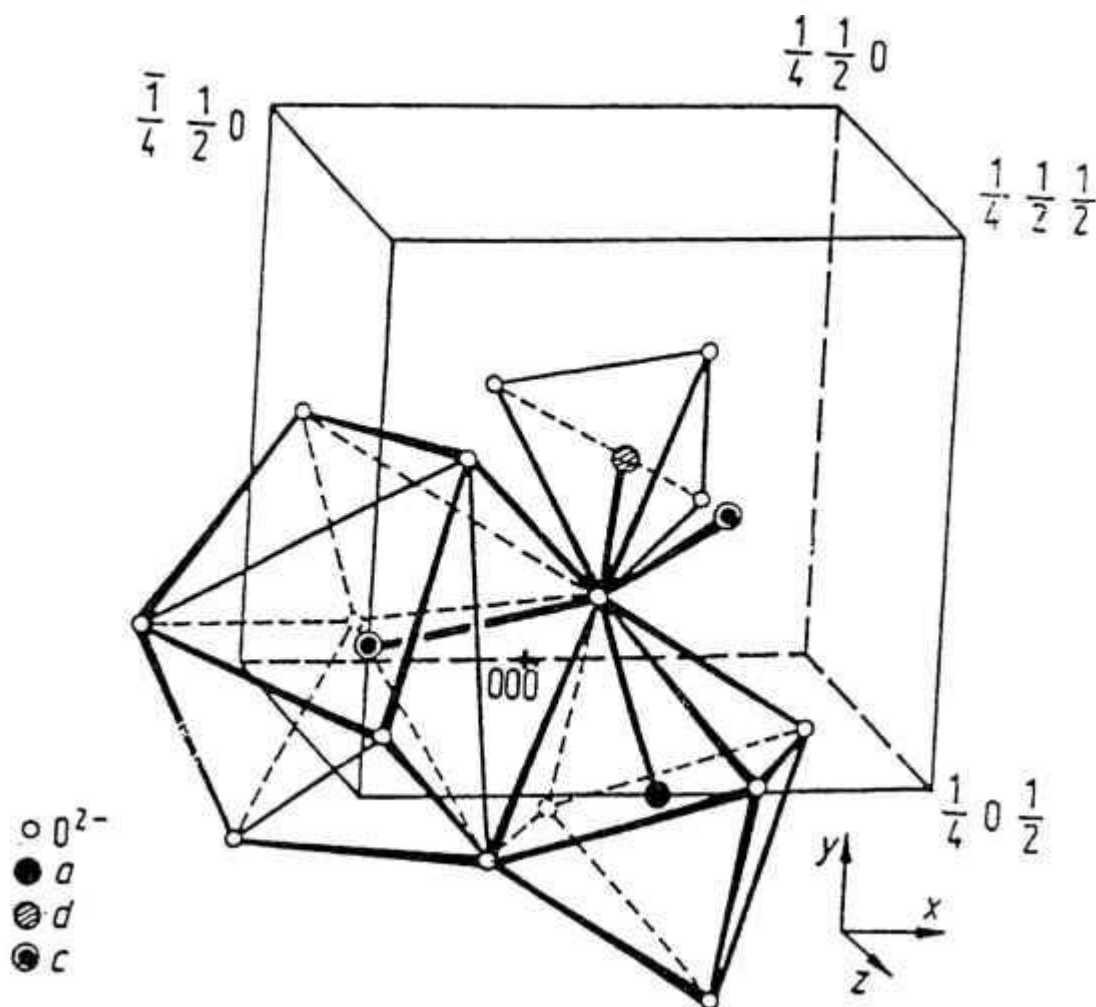
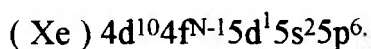


Fig I.2 Sítios dodecaédricos (c), octaédricos (a) e tetraédricos (d) da estrutura do garnet.

1.2.3 OS ÍONS TERRAS RARAS

Os elementos cujos números atômicos variam de 57 à 71, formam o grupo dos chamados terras raras.



onde n varia entre zero (La) e quatorze (Lu), valendo 11 para o Hólmio.

Quando incorporados substitucionalmente à rede do YLF (ou GGG), estes íons perdem um elétron 4f e dois elétrons $6s^2$ tornando-se íons $(3+)$ (14).

Partindo de $N = 1$ (Ce^{3+}) até $N = 13$ (Yb^{3+}), a camada interna 4f é semi-preenchida, sendo que os elétrons mais externos $5s^2$ e $5p^6$ formam uma blindagem de camada fechada.

Os níveis de energia destes íons são basicamente determinados por três efeitos que desdobram o nível inicial $4f^N$, a saber: a interação coulombiana que desdobra cada nível em L termos; o efeito spin-órbita que resulta num desdobramento destes termos em $(2S + 1)$ novos termos e o efeito do campo cristalino Stark, onde cada termo desdobra-se em novos termos de acordo com a simetria local e o número de elétrons envolvidos. (tabela I.2)

Na figura I.3 observamos os níveis de energia para os terras raras triplamente ionizados.

J inteiro									
Simetria Local	J=0 2J+1=1	1 3	2 5	3 7	4 9	5 11	6 13	7 15	8 17
Cúbica O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal $D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal $D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal $D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$	1	2	4	5	7	9	10	11	13
Ortorrômbica D_{2h}, C_{2v}, D_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclínica C_{2h}, C_3, C_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclínica C_i, C_1	1	3	5	7	9	11	13	15	17

J semi-inteiro									
Simetria Local	J=1/2 2J+1=2	3/2 4	5/2 6	7/2 8	9/2 10	11/2 12	13/2 14	15/2 16	17/2 18
Cúbica O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	4	4	5	5	7
Outros tipos de simetrias menores	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Tabela I.2 Abertura dos níveis dos íons terras raras em campos cristalinos de uma dada simetria. O número dos subníveis obtidos no efeito Stark do campo cristalino local depende da simetria do sítio e do valor de J.

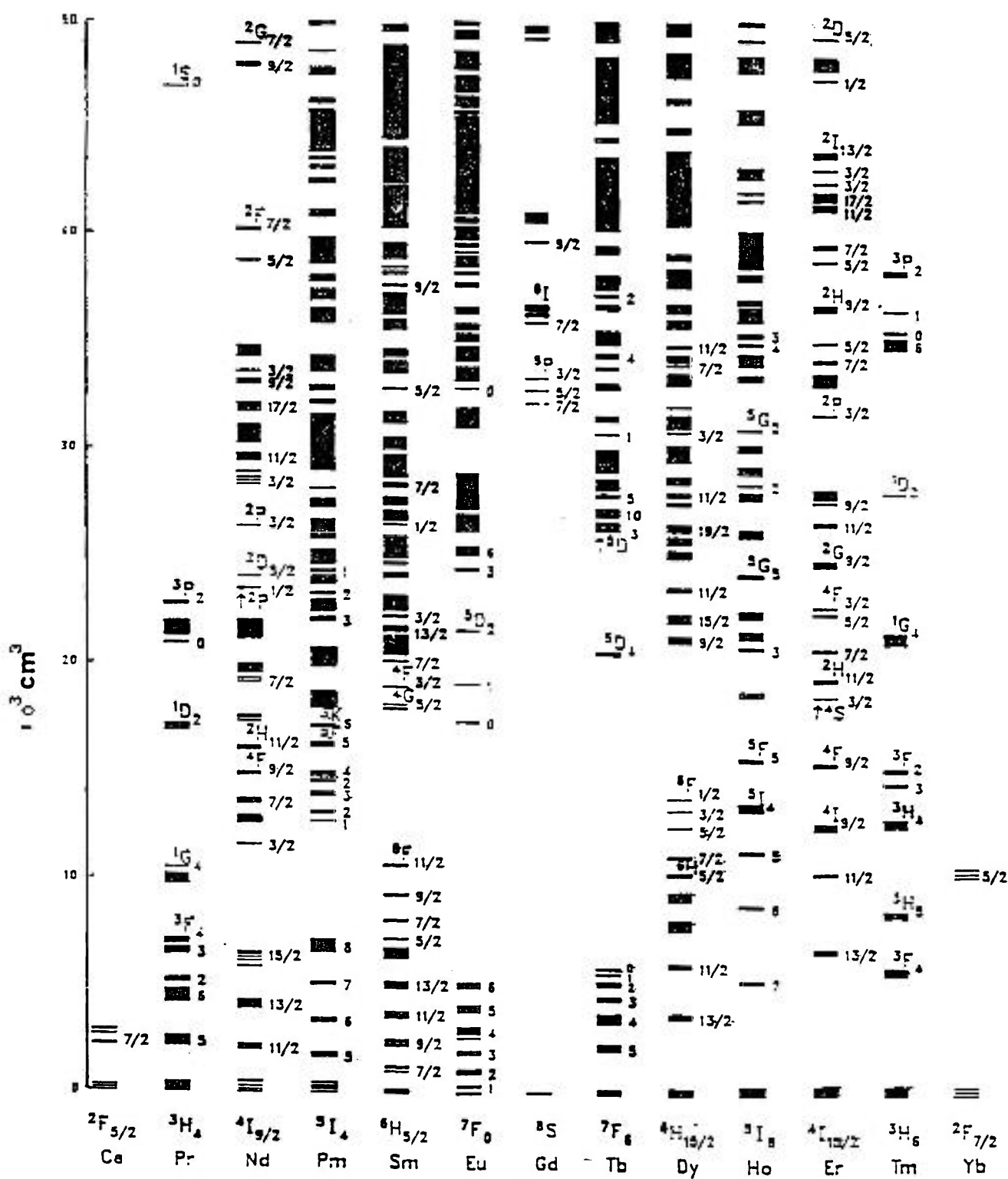


Fig I. 3 Abertura dos níveis de energia dos íons terras raras no LaF_3 .

MODELOS TEÓRICOS E DESCRIÇÃO DOS FENÔMENOS OBSERVADOS

I.3 MODELOS TEÓRICOS E DESCRIÇÃO DOS FENÔMENOS OBSERVADOS

I.3.1 CAMPOS LIGANTES - NÍVEIS ENERGÉTICOS

A interpretação teórica dos espectros de transição eletrônica das terras raras (3+) resulta dos trabalhos de Bethe ⁽¹⁵⁾, de Racah ⁽¹⁶⁾, de Elliott e Stevens ⁽¹⁷⁾ e de Judd ⁽¹⁸⁾ e baseia-se na resolução da equação de Schrodinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad I.1$$

que deve satisfazer os estados do sistema.

Na aproximação dita de "campo central", na qual supõe-se que os elétrons evoluam de maneira independente entre si, a hamiltoniana H do íon terra rara no cristal é escrita:

$$H = H_{\text{conf}} + H_E + H_{\text{SO}} + H_C \quad I.2$$

onde:

- $H_0 = H_{\text{conf}} + H_E + H_{\text{SO}}$ é a hamiltoniana do íon livre ;
- H_{conf} é a energia de configuração, que corresponde à distribuição dos elétrons nos diferentes orbitais possíveis;
- H_E é o operador de repulsão eletrostática, definindo os termos ^{2S+1}L ;
- H_{SO} é o operador de interação spin-órbita, decompondo os termos nos níveis $^{2S+1}L_J$;
- H_C é a hamiltoniana do campo cristalino que introduz um nível de degenerescência parcial no máximo de $(2J+1)$ em sub-níveis (níveis Stark).

1.3.1.1 Modelo do Campo Cristalino

O íon terra rara introduzido em um cristal está submetido por parte de seus vizinhos a um campo estático não uniforme, ou campo cristalino, onde a simetria é aquela do sítio cristalográfico pontual. Se $V(r, \theta, \phi)$ é o potencial que resulta do campo cristalino, o termo H_C da hamiltoniana é escrito como:

$$H_C = -e \sum_{i=1}^N V(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad 1.3$$

onde a soma é calculada sobre os N elétrons da camada $4f^N$, situados nas coordenadas (r_i, θ_i, ϕ_i) . $V(r_i, \theta_i, \phi_i)$ é um potencial elétrico estático que satisfaz as equações de Laplace e portanto pode-se decompor H_C em harmônicos esférico.

$$H_C = \sum_{Kq} b_K^q \sum_i r_i^K Y_{Kq}(\theta_i, \phi_i) \quad 1.4$$

onde os b_K^q são as constantes que dependem da estrutura do cristal sendo freqüentemente parâmetros ajustáveis. Uma vez que a estrutura cristalina é conhecida, pode-se calcular os coeficientes b_K^q supondo que as cargas são pontuais

$$b_K^q = \frac{4\pi}{2K+1} \sum_j \frac{-g_j e^2}{\rho_j^{K+1}} Y_{Kq}^*(\alpha_j, \beta_j) \quad 1.5$$

onde j indica a soma sobre íons de carga ($g_j e$) nas coordenadas $(\rho_j, \alpha_j, \beta_j)$.

A hamiltoniana apresentada pode ser separada em duas partes: elétrons do íon central e cargas da rede.

Ela se escreve também na forma:

$$H_C = \sum_{iKq} B_q^K (C_q^K)_i \quad 1.6$$

introduzida por Wybourne ⁽¹⁹⁾ com

$$(C_q^K)_i = \left(\frac{4\pi}{2K+1}\right)^{1/2} Y_{Kq}(\theta_i, \phi_i)$$

I.7

$$B_q^K = \left(\frac{4\pi}{2K+1}\right)^{1/2} \sum_j \frac{-q_j e^2}{\rho_j^{K+1}} Y_{Kq}^*(\alpha_j, \beta_j) \langle r^K \rangle$$

Os parâmetros do campo cristalino B_q^K podem também ser calculados em função dos $\langle r^K \rangle$ e dos parâmetros cristalinos A_q^K tais que:

$$B_q^K = A_q^K \langle r^K \rangle$$

I.9

onde as quantidades $\langle r^K \rangle$ são os valores médios de r^K para os elétrons 4f.

I.3.1.2 Aplicação da Teoria de Grupos

Logo que o íon é incorporado ao cristal, a simetria do meio é reduzida da simetria esférica do íon livre para a simetria pontual no cristal. A hamiltoniana perturbada $H=H_0+H_C$ não é mais invariante nas operações do grupo de rotação tridimensional R_3 , como era H_0 , a hamiltoniana do íon livre, porém invariante nas operações do sub-grupo R_3 associado à simetria pontual do íon no cristal, o que aumenta a degenerescência do nível J.

Para calcular o número de sub-níveis, bem como sua degenerescência, é necessário determinar o número de vezes que as representações irredutíveis do subgrupo se encontram naquelas do R_3 . No caso de uma rotação de um ângulo α ao redor de um eixo arbitrário, o caráter da representação irredutível D_J de R_3 é dado pela formula de Bethe ⁽¹⁵⁾:

$$X(\alpha) = \frac{\text{sen}[(2J+1)\alpha/2]}{\text{sen}[\alpha/2]} \quad \textbf{I.10}$$

Vamos fazer, como exemplo, o cálculo no caso particular de uma simetria pontual D_2 , que é a simetria do meio que um íon terra-rara ocupa no GGG. Esse grupo contém 4 classes de simetria como mostra a tabela de caracteres do grupo, representada na **tabela I.3**.

D_2	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x
A_1	1	1	1	1
B_1	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	1	-1
B_3	1	-1	-1	1

Tabela I.3 Tabela de caracteres do grupo D_2

A aplicação da fórmula de Bethe dá para cada valor de J uma representação D_J redutível sobre a base das representações irredutíveis de D_2 (tabela I.4). Obtém-se dessa maneira a abertura dos níveis $2J+1$ multiplicada pela degenerescência $2S+1L_J$, sob efeito do campo cristalino no sub-nível do nível Stark.

J	A_1	B_1	B_2	B_3	NÚMERO DE NÍVEIS
0	1	0	0	0	1
1	0	1	1	1	3
2	2	1	1	1	5
3	1	2	2	2	7
4	3	2	2	2	9
5	2	3	3	3	11

Tabela I.4 Desdobramento dos níveis Stark na simetria pontual D_2 .

1.3.2 INTENSIDADE DAS TRANSIÇÕES

As transições radiativas entre níveis são devidas à ação de um campo eletromagnético cristalino. O operador associado a essa perturbação pode ser decomposto, numa primeira aproximação, em uma soma de operadores dipolares elétricos, dipolares magnéticos e quadrupolares elétricos. As transições dipolares elétricas são proibidas entre os níveis de mesma paridade, em particular no interior de uma mesma configuração; por outro lado, as transições dipolares magnéticas e quadrupolares elétricas são permitidas nestes casos (regras de Laporte).

Entretanto, a grande maioria das transições observadas no espectro de um íon terra-rara ($3+$), isto é, no interior da configuração $4f^N$, é de caráter dipolar elétrico. Essas transições proibidas pelas regras de Laporte para o íon livre, são a consequência da presença da parte ímpar do campo cristalino, que como consequência mistura as funções de onda de paridades diferentes que pertencem às outras configurações excitadas ($4f^N$ e $5d$ por exemplo). Uma teoria publicada independentemente em 1962 por Judd⁽²⁰⁾ e Ofelt⁽²¹⁾ é ainda hoje a base de todos os estudos de intensidade espectral dos lantanídeos e dá conta dessas interpretações utilizando-se um operador efetivo que depende de um certo número de parâmetros ajustáveis.

1.3.2.1 Noções Preliminares

A teoria de Judd-Ofelt passa necessariamente pela utilização de um formalismo de operadores tensoriais, dos símbolos $n-j$ e dos elementos de matrizes reduzidos.

Seja o operador tensorial irredutível, de ordem K , $C^{(K)}$ definido por Racah⁽¹⁶⁾, cujas componentes são dadas em I.7. O vetor posição $\mathbf{r}$ é um tensor de ordem 1 e componentes:

$$r_q = r C_q^{(1)} \quad \text{I.11}$$

onde $q = 0, \pm 1$

O operador de momento de dipolo elétrico P é igualmente um tensor de ordem 1 e tem por componentes:

$$\begin{aligned} P_q &= -e \sum_i r_i (C_q^{(1)})_i \\ &= -e D_q^{(1)} \end{aligned} \quad \text{I.12}$$

onde $q = 0$ corresponde a componente de polarização π e $q = \pm 1$ à polarização σ .

Da mesma maneira, o operador campo cristalino, geralmente de ordem t , se escreve:

$$\begin{aligned} H_c &= \sum_{t,p} A_{tp} \sum_i r_i^t (C_p^{(t)})_i \\ &= \sum_{t,p} A_{tp} D_p^{(t)} \end{aligned} \quad I.13$$

onde $D_q^{(t)}$ está definido por:

$$D_q^{(K)} = \sum_i r_i^K (\Theta_i, \Phi_i) \quad I.14$$

Na base dos estados $|\alpha S L J M\rangle$, utilizados normalmente para descrever a configuração $4f^N$, somos levados a calcular os elementos de matriz do tipo:

$$\langle \alpha S L J M | T_q^{(K)} | \alpha' S' J' M' \rangle \quad I.15$$

onde $T_q^{(K)}$ é um operador tensorial irredutível, α representa todo número quântico além de S, L, J e $M = M_J$.

Uma vez que existem $(2J+1)$ componentes tensoriais e $(2J+1)$ valores de M , é necessário em geral $(2K+1)(2J+1)(2J'+1)$ elementos de matriz para calcular cada transição $J \rightarrow J'$.

A fim de simplificar o problema, se utiliza a teoria de Wigner-Eckart que permite escrever cada elemento de matriz como um produto de um elemento de matriz reduzido e de um símbolo 3-j:

$$\begin{aligned} \langle \alpha S L J M | T_q^{(K)} | \alpha' S' J' M' \rangle = \\ (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle \alpha S L J M | T^{(K)} | \alpha' S' J' M' \rangle \end{aligned} \quad I.16$$

O elemento de matriz reduzido pode por sua vez ser reduzido por um processo análogo utilizando o símbolo 6-j

$$\begin{aligned} \langle \alpha SLJM | T_q^{(K)} | \alpha' S' J' M' \rangle = \\ \delta(SS') (-1)^{(S+L'+J+K)} ((2J+1)(2J'+1))^{1/2} \begin{pmatrix} L & K & L' \\ J' & S & J \end{pmatrix} \\ \langle \alpha SLJ | T_q^{(K)} | \alpha' S' J' \rangle \end{aligned} \quad I.17$$

Os valores numéricos dos símbolos 3-j e 6-j foram tabelados⁽²²⁾ da mesma maneira que aqueles dos elementos de matriz duplamente reduzidos que foram calculados para a configuração 4f²³).

I.3.2.2 Teoria de Judd-Ofelt

A força de oscilador (F_{DE}) de uma raia espectral correspondente a uma transição dipolar elétrica entre um estado de base $|i\rangle$ e um estado excitado $|f\rangle$ é dado por:

$$F_{DE} = \chi \left(\frac{8\pi^2 m \nu}{\hbar} \right) \langle i | D_q^{(1)} | f \rangle \quad I.18$$

onde $\underline{m}$ é a massa do elétron, $\hbar$ a constante de Planck, $\underline{\nu}$ a frequência da raia, χ um fator corretivo ligado ao índice de refração do meio e $D_q^{(1)}$ foi definida em I.14, sendo $\underline{q}$ a polarização da luz incidente.

Dado que o operador $D_q^{(1)}$ é ímpar, os elementos de matriz calculados no interior de uma mesma configuração são nulos pela regra de Laporte, e deve-se então introduzir os estados provenientes de configuração de paridade oposta à 4f^N nas funções de onda, para obter os elementos de matriz não nulos.

A aproximação utilizada permite considerar que J é um bom número quântico; pode-se escrever um estado $|A\rangle$ do nível 4f^N como a combinação linear dos estados $|f^N \Psi JM\rangle$:

$$|A\rangle = \sum_{\underline{M}} \langle f^N \Psi JM | a_{\underline{M}} \quad I.19$$

onde $\underline{M}$ é o número quântico da projeção J_Z de $\underline{J}$ e ψ substitue os números quânticos adicionais necessários a definição do nível de maneira única.

Por intermédio da parte ímpar do campo cristalino pode ocorrer uma mistura dessa configuração 4f^N com o conjunto das configurações de paridade oposta. Os termos ímpares da hamiltoniana do campo cristalino são semelhantes ao desenvolvimento:

$$V = \sum_{t,p} A_{tp} D_q^{(t)} \quad I.20$$

com t ímpar.

Na segunda ordem da perturbação, as funções de onda dos estados $\underline{B}$ e $\underline{B'}$ que substituem $\underline{A}$ e $\underline{A'}$ são escritas:

$$\begin{aligned} \langle B | &= \langle A | + \sum_K \frac{\langle K | \langle A | V | K \rangle}{E(A) - E(K)} \\ | B' \rangle &= | A' \rangle + \sum_K \frac{\langle K | V | A' \rangle | K \rangle}{E(A') - E(K)} \end{aligned} \quad I.21$$

onde $|K\rangle = |f^{N-1}(n'l')\psi''J''M''\rangle$ são os estados intermediários que pertencem a uma configuração de paridade oposta.

O elemento de matriz não nulo para a transição de dipolo "forçado" entre $\underline{B}$ e $\underline{B'}$ será:

$$\langle B | D_q^{(1)} | B' \rangle = \sum_K \frac{\langle A | D_q^{(1)} | K \rangle \langle K | V | A' \rangle}{E(A') - E(K)} + \frac{\langle A | V | K \rangle \langle K | D_q^{(1)} | A' \rangle}{E(A) - E(K)} \quad I.22$$

Para calcular esta expressão, Judd⁽²⁰⁾ e Ofelt⁽²¹⁾ utilizaram a aproximação que consiste em substituir as diferenças de energia por uma diferença de energia média $\Delta E_{n'l'}$. Finalmente obtém-se uma expressão em função do operador tensorial $U^{(\lambda)}$ (λ par e $\leq 2\lambda$):

$$\begin{aligned} \langle B | D_q^{(1)} | B' \rangle &= \sum_{p,t,\lambda} (-1)^{(p-q)} (2\lambda + 1) A_{tp} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} E(t, \lambda) \\ &\quad \sum_{MM'} a_M a_{M'} (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & \lambda & J' \\ -M & -p-q & M \end{pmatrix} \langle f \psi J^N \| U^{(\lambda)} \| f^N \psi' J' \rangle \end{aligned} \quad I.23$$

onde

$$\begin{aligned} E(t, \lambda) &= 2 \sum_{n'l'} (-1)^{(l+l')} (2l+1)(2l'+1) \begin{pmatrix} l & \lambda & l' \\ l & r & l' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & t & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad \langle nl|r|n'l'\rangle \langle nl|r'|n'l'\rangle \Delta E_{n'l'}^{-1} \end{aligned} \quad I.24$$

$\langle nl|r|n'l'\rangle$ são as integrais radiais.

A partir dessa última expressão, Judd obtém finalmente a força de oscilador

$$F_{DE} = \sum \nu T_{\lambda} \left\langle f^N \psi J \left\| U^{(\lambda)} \right\| f^N \psi' J' \right\rangle^2 \quad I.25$$

$$T_{\lambda} = \chi \left(\frac{8\pi^2 m}{3h} \right) (2\lambda + 1)(2J + 1)^{-1} \sum_{p,t} \left| A_{t,p} \right|^2 E^2(t, \lambda)(2t + 1)^{-1} \quad I.26$$

No caso dos cristais, de numerosos autores foi utilizada uma outra notação^(24,25,26,27)

$$F_{DE} = \chi \left(\frac{8\pi^2 m}{3h} \right) (2J + 1)^{-1} \sum_{p,t} \Omega_{\lambda} \left\langle f^N \psi J \left\| U^{(\lambda)} \right\| f^N \psi' J' \right\rangle^2 \quad I.27$$

onde

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{p,t} \left| A_{t,p} \right|^2 E^2(t, \lambda)(2t + 1)^{-1} \quad I.28$$

Esta notação será adotada aqui (Ω tem como unidade cm^{-1}).

Pela aplicação das condições triangulares dos símbolos 3-j e 6-j, são deduzidas várias regras de seleção resumidas abaixo:

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 & \Delta S &= 0 & |\Delta J| &\leq 6 \\ |\Delta J| &= 2, 4, 6 \text{ se } J \text{ ou } J' = 0 & & & & \\ |\Delta M| &= p + q & & & & \end{aligned} \quad I.29$$

As regras de seleção sobre S e L são válidas no limite de acoplamento Russel-Saunders. A interação spin-órbita eleva essas regras. As regras de seleção sobre J são, pelo contrário, muito mais explícitas e não podem ser elevadas a não ser através de uma mistura de funções de onda dos estados à $J \neq 0$ com um estado à $J=0$, pelos termos pares do campo cristalino.

I.3.2.3 Outras Transições Multipolares.

As transições dipolares magnéticas e quadripolares elétricas podem contribuir igualmente para as forças de oscilador.

No caso de uma transição dipolar magnética, a força de oscilador é escrita^(28,29):

$$F_{DE} = \chi \left(\frac{2\pi^2}{3\hbar mc} \right) \bar{U} \left| \langle f^N \psi JM | g_s S | f^N \psi' J'M' \rangle \right|^2 \quad I.30$$

onde o elemento de matriz pode ainda ser reduzido. A partir da expressão obtida, obtém-se as seguintes regras de transição:

$$\begin{aligned} \Delta I &= 0 \\ \Delta S &= 0 \\ \Delta L &= 0 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ permitida apenas nas simetrias } C_n, C_s \text{ e } C_{nv}) \\ |\Delta M| &= 0 \quad (\text{polarização } \sigma) \\ |\Delta M| &= \pm 1 \quad (\text{polarização } \pi) \end{aligned} \quad I.31$$

Constata-se que as transições dipolares magnéticas não são possíveis a não ser entre estados de uma mesma configuração. No limite de acoplamento LS (Russel-Saunders) estas transições não podem ter lugar a não ser entre níveis de um mesmo termo, mas na presença de um acoplamento intermediário, as regras de seleção sobre S e L são elevadas. As transições dipolares magnéticas podem existir entre 2 níveis se eles contém as misturas com um estado de base LS comum. Essas transições são em geral menos intensas que as transições dipolares elétricas.

A probabilidade de se observar transições quadripolares elétricas nos espectros dos íons terras-raras é pequena porque suas forças de oscilador calculadas são muito fracas em comparação com as forças normalmente observadas para as transições dipolares elétricas.

De Wybourne⁽¹⁹⁾ e Peacock⁽²⁶⁾, tem-se:

$$F_{QE} = \chi \left(\frac{8\pi^2 mc}{3\hbar} \right) \bar{U} \Omega_2' U(2) (2J+1)^{-1} \quad I.32$$

com

$$\Omega_J = \frac{2\pi^2}{15} \left(\langle f \| C^{(2)} \| f \rangle \right)^2 \left(\langle 4f | r^2 | 4f \rangle \right)^2 \quad I.33$$

$$U(2) = \left| \langle f^N \psi J \| U^{(2)} \| f^N \psi' J' \rangle \right|^2$$

Efetivamente, nenhuma transição $f \leftrightarrow f$ quadrupolar eléctrica foi observada experimentalmente⁽³⁰⁾. Elas obedecem às seguintes regras de transição:

$$\Delta l = 0 \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta L| \leq 2 \quad |\Delta J| \leq 2 \quad I.34$$

I.4 FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Em sólidos contendo mais do que um tipo de íon de impureza, as propriedades ópticas podem ser afetadas por processos de transferência de energia. Um efeito importante é aquele que envolve a absorção óptica em um íon de um tipo e uma transferência de energia para um íon de outro tipo, o qual decai por emissão luminescente. O mecanismo dominante de transferência de energia foi explicado com auxílio da mecânica quântica por Forster⁽³¹⁾ em 1946 na aproximação de dipolo para transferência de energia entre moléculas orgânicas. Em 1953, Dexter⁽³²⁾ generalizou a teoria para interações de ordens mais altas incluindo efeitos de "exchange" e aplicou a teoria de transferência de energia entre íons em sólidos orgânicos.

Neste trabalho serão tratados principalmente 2 processos: relaxação cruzada interiônica e transferência de energia não radiativa não ressonante. É importante mencionar que a aproximação microscópica teórica utiliza a interação entre 2 íons, S (sensitizador ou doador) e A (ativador ou aceitador), onde os resultados experimentais refletem a média dos sítios no hospedeiro.

I.4.1 PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA RADIATIVA OU REABSORÇÃO

Este mecanismo depende da geometria de configuração do cristal. Neste caso o espectro de emissão do íon S ($g_S(\nu)$) e o espectro de absorção do íon A ($g_A(\nu)$) sobrepõem-se parcialmente e portanto, a estrutura do espectro de emissão de S é dependente da concentração de A. Também sabe-se que o tempo de decaimento da luminescência de S (τ_S) não varia com a concentração de íons A pois a fluorescência espontânea de A é emitida em todas as direções.

A probabilidade de transferência de energia entre os íons S e A separados por uma distância R é:

$$W_{SA}(R) = \frac{\sigma_A}{4\pi R^2} \frac{1}{\tau} \int g_S(\nu) g_A(\nu) d\nu \quad I.35$$

onde σ_A é a secção de choque de absorção integrada.

1.4.2 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA RESSONANTE NÃO RADIATIVA

O acoplamento entre os íons S e A pode ocorrer se houver "overlap" das funções de onda, ou via interações multipolares elétricas ou magnéticas. Assim a excitação óptica absorvida por S pode ser transferida a A antes que esse íon seja capaz de emitir.

O processo envolvendo transferência de energia não radiativa ressonante entre S e A foi tratado por Forster ⁽³¹⁾ e Dexter ⁽³²⁾ por uma interação multipolar ou "exchange". Inokuti e Hirayama⁽³³⁾ aplicaram a análise estatística para ajustarem o decaimento fluorescente dos íons S.

1.4.2.1 Transferência de Energia sem Difusão entre Íons S

A densidade de excitação $\phi(t)$ de S satisfaz a equação:

$$\frac{\delta\phi(R, t)}{\delta t} = \frac{-1}{\tau_{SO}}\phi(R, t) - \sum_A W_{SA}(R_i)\phi(R, t) \quad I.36$$

onde:

- τ_{SO} é a taxa de decaimento intrínseco de S na ausência do íon A;
- $W_{SA}(R_i)$ é a probabilidade de transferência de energia entre os íons S e A na posição R_i .

Inokuti e Hirayama apresentaram a equação:

$$\phi_s(t) = \phi_s(0) \exp\left\{-\left(\frac{1}{\tau_{SO}}\right) + \gamma(t)t\right\} \quad I.37$$

com:

- $\phi_s(t)$: Intensidade dos íons S em $t = 0$;
- = $\gamma(t)$: Função que depende da interação entre os íons S e A.

- Interação de "exchange"

A expressão para $W_{SA}(R)$ obtida por Dexter é

$$W_{SA}(R) \propto \exp\left(\frac{-2R}{L}\right) \int g_S(\gamma)g_A(v)dv \quad I.38$$

e $\gamma(t)$ é calculado por Inokuti e Hirayama como sendo:

$$\gamma(t) = \frac{4}{3}\pi C_A R_0^3 \gamma^{-3} g\left(\frac{e^7 t}{\tau_s}\right) \quad I.39$$

onde:

$\Rightarrow C_A$ é as concentração de íons A;

$\Rightarrow R_0$ é a distância crítica de transferência na qual a probabilidade de transferência radiativa e não radiativa são iguais.

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{2R_0}{L} \\ C_0 &= \frac{3}{4\pi R_0^3} \\ g(z) &= 6z \sum_{m=0} \frac{(-z)^m}{m!(m+1)^4}\end{aligned} \quad I.40$$

onde L é o raio crítico de Bohr médio efetivo, e C_0 é a concentração crítica de transferência.

O decaimento não exponencial pode ser escrito como:

$$\phi(0) = \phi_0 e^{-\left(\frac{1}{\tau_{SO}} + \gamma^3 \frac{C_A}{C_0} g\left(\frac{2R_0}{L}\right)\right)t} \quad I.41$$

-Interação Elétrica Multipolar

A dependência da probabilidade de transferência W_{SA} com a distância entre íons S e A foi obtida por Dexter e possui a seguinte expressão:

$$W_{SA} = \frac{1}{\tau_s} \left(\frac{R_0}{R} \right)^s \quad I.42$$

onde s assume os valores 6, 8 ou 10 para interação dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente. A distância crítica de transferência é, no caso da interação dipolo-dipolo:

$$R^6 = \frac{3}{64\pi^3} \frac{1}{n} \frac{\sigma_A \eta_{SO}}{\gamma^4} \int g_s(\gamma) g_A(\gamma) d\gamma \quad I.43$$

$\downarrow \qquad \qquad \downarrow$
 emissão absorção

sendo:

$\Rightarrow \eta_{SO}$ a eficiência quântica na ausência de íons A .

$\Rightarrow n$ o índice de refração.

$\Rightarrow v$ o número de onda médio da transição.

Obtém-se agora uma função $v(t)$ como:

$$v(t) = \frac{4}{3} \pi C_A R_0^3 \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \left(\frac{t}{\tau_{SO}} \right)^{s/s} \quad I.44$$

e a intensidade do decaimento é a seguinte:

$$\Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right): \text{Função de Euler (} s = 6, 8 \text{ ou } 10 \text{)}$$

O decaimento é caracterizado por uma porção não exponencial seguida por um decaimento exponencial com uma constante de tempo τ_{SO} . Desta forma, as curvas de decaimento ligadas a vários processos de transferência de energia podem ser distinguidas.

I.4.2.2 Transferência com Difusão de Energia entre Íons S

Em materiais altamente dopados pode ocorrer uma transferência de energia entre os íons S. Dois casos serão considerados dependendo da intensidade de acoplamento S-S e S-A:

- Primeiro caso: a probabilidade de emissão radiativa dos íons S, a probabilidade de processos de difusão entre íons S e a probabilidade de transferência de energia entre S e A são comparáveis.

Yokota e Tanimoto⁽³⁴⁾ mostraram que a densidade de excitação de S, $\phi(R,t)$ satisfaz a equação de difusão pelo uso das mesmas notações:

$$\frac{\delta \phi(R,t)}{\delta t} = -\frac{1}{\tau_{SO}} \phi(R,t) - \sum_A W_{SA}(R_i) \sum(R,t) + D \nabla^2 \phi(R,t) \quad I.45$$

onde D é a constante de difusão.

A principal solução da transferência de energia por difusão limitada é dada pela interação dipolo-dipolo que apresenta uma forma complicada, porém, feita a hipótese da distribuição uniforme dos íons S em função do tempo, $\phi(t)$ decai exponencialmente com constante de tempo τ :

$$\begin{aligned} \tau^{-1} &= \tau_{SO}^{-1} + \tau_D^{-1} \\ \text{com} & \\ \tau_D^{-1} &\propto D^{3/4} \end{aligned} \quad I.46$$

-Segundo caso: ocorre uma difusão rápida de energia, na qual a probabilidade de difusão de energia entre os íons S é mais alta que a de qualquer outro processo. Este caso pode ser dominante quando a concentração de S é extremamente alta. Ao longo do tempo, a intensidade $\phi(t)$ decai exponencialmente com a constante de tempo:

$$\frac{1}{\tau_0} \propto C_A \tag{I.47}$$

e os decaimentos são exponenciais como se o hospedeiro não contivesse íons A.

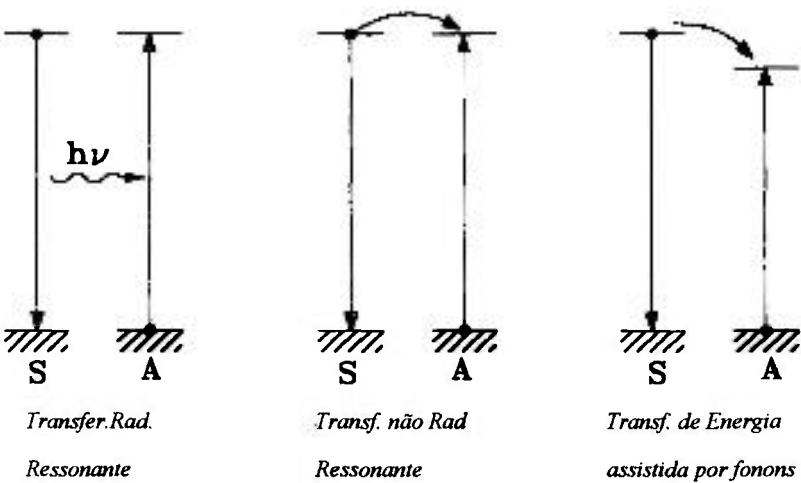


Figura I.4 Processos de transferência de energia

1.4.3 PROCESSOS DE "UP-CONVERSION" POR TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Os íons $\underline{S}$ e $\underline{A}$ estão ambos no estado excitado antes da transferência de energia. Tais processos (absorção de dois fótons, absorção do estado excitado da luz de bombeio seguido de uma relaxação cruzada interiônica e avalanche de fótons ^(35,36,37)), esquematizados na **figura I.5**, originam emissões "anti-Stokes" espontâneas e o principal critério físico usado para distinguir entre as múltiplas transferências sucessivas são:

- diferenças entre os níveis de energia;
- dependência da intensidade de bombeio da fluorescência "anti-Stokes" como por exemplo, variação quadrática quando envolvendo 2 fótons ;
- dependência da fluorescência "anti-Stokes" com a concentração dos íons $\underline{S}$ e $\underline{A}$ (por exemplo, a variação quadrática com a concentração $\underline{C}_S$ se 2 íons $\underline{S}$ são envolvidos e a variação linear com $\underline{C}_A$ se apenas um íon $\underline{A}$ é considerado.
- presença de um tempo de subida na intensidade de decaimento da fluorescência "anti-Stokes".

Uma absorção de 2 fótons por um único íon ocorre caso os 2 íons $\underline{S}$, ou os íons $\underline{S}$ e $\underline{A}$ sejam idênticos e não se verifica a presença de tempo de subida na escala de tempo de alguns nanossegundos.

Na **tabela I.5** são apresentados alguns lasers de estado sólido obtidos a partir de processos de "up-conversion" em materiais dopados com íons terras-raras.

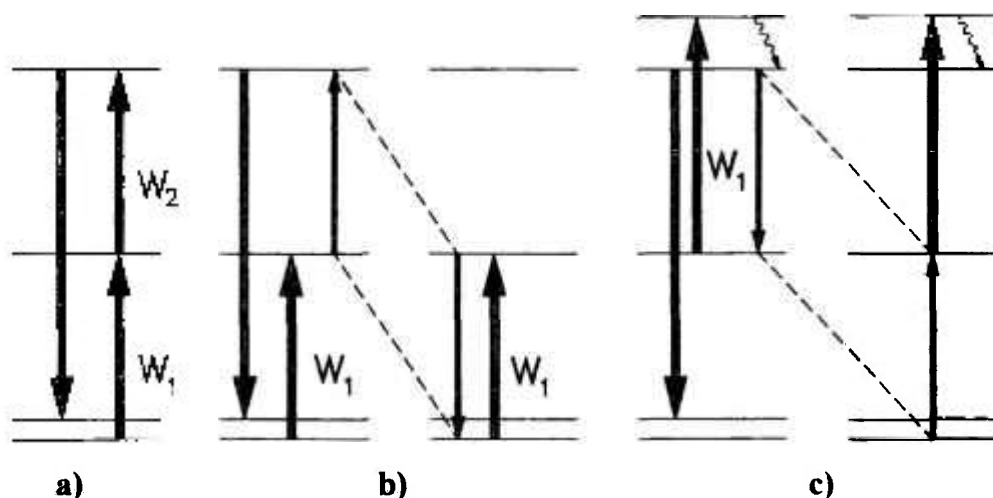


Figura I.5 Processos de "Up-Conversion" a) Absorção de dois fótons; b) Absorção do estado excitado seguido de cross relaxation; c) Avalanche de fótons.

Material	Emissão (nm)	Bombeio (nm)	Mecanismo	Temp. (K)	Efic. (%)
BaY ₂ F ₈ :Er ³⁺ / Yb ³⁺	670	IR flash lamp	Transfer. de energia	77	
BaY ₂ F ₈ :Ho ³⁺ / Yb ³⁺	551.5	IR flash lamp	Transfer. de energia	77	0.4(30K)
YAP:Er ³⁺	550	792.1+839.		≤77	
BaY ₂ F ₈ :Er ³⁺	670	1045	Transfer. de energia	RT	0.2(40K)
LiYF ₄ :Er ³⁺	551	797 ou diodo 791	Transfer. de energia + Absor. de dois fótons	≤90	3(20K)
LaF ₃ :Nd ³⁺	380	788+591	Absor. de dois fótons	≤90	11(12K) 4.3(12K)
LiYF ₄ :Nd ³⁺	730 413	603.6 603.6	Avalanche	≤40 ≤40	
LiYF ₄ :Tm ³⁺	450.2	781+647.9 lasers pulsados	Absor. de dois fótons	RT	1.3
LaCl ₃ :Pr ³⁺	644	677	Avalanche	80<T<210	25(80K)
CaF ₂ :Er ³⁺	855	1510	Transfer. cooperativa	77	17.8
LiYF ₄ :Tm ³⁺	469.7 469.7 560.6	963.3 653.2 969.3	Transfer. de energia	≤35 ≤35 ≤35	0.3 4.6 2
LiYF ₄ :Er ³⁺	450.2	784.5+648	Absor. de dois fótons	≤70	2(15K)
LiYF ₄ :Tm ³⁺	483	628	Avalanche	≤130	7.5(9K)
LiYF ₄ :Tm ³⁺	483	647.9	Avalanche	≤160	
BaY ₂ F ₈ :Tm ³⁺ /Yb ³⁺	455;510; 649;799	960	Transfer. de energia	RT	
LiYF ₄ :Er ³⁺	551	1550	Transfer. cooperativa	≤95	7.5(9K)

Tabela I.5 Exemplos de lasers do estado sólido a "up-conversion" em sólidos dopados com terras raras.

CAPÍTULO II

Estudo da Ramificação da Luminescência do Hélio no Y

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO II

ESTUDO DA RAMIFICAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA DO HÓLMIO NO YLF

II.1 PARTE EXPERIMENTAL

Esta primeira parte apresenta os resultados do estudo da ramificação da luminescência dos íons de Hólmio no cristal de $Y_{1-x}Ho_xLiF_4$.

Os cristais utilizados foram crescidos nos laboratórios do MIT e nos laboratórios do IPEN (por Izilda Marcia Ranieri) pelo método de Czochralski; os valores de x em %, são apresentados na Tabela II.1.

x (%)	Procedência	Impurezas Observadas
1.000	IPEN	-
1.710	MIT	OH ⁻ /HCO ⁻
5.115	IPEN	-
10.72	IPEN	-
100.00	MIT	HCO ⁻ /Mg ²⁺ OH ⁻

Tabela II.1. Concentrações dos íons de Ho³⁺ nas amostras estudadas.

O trabalho apresentado nessa primeira parte, foi desenvolvido nos laboratórios do IPEN.

As técnicas utilizadas neste estudo envolveram medidas de absorção óptica, excitação e luminescência em diferentes temperaturas e medidas de tempo de decaimento.

II.1.1 MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Os espectros de absorção óptica, foram medidos utilizando um espectrofotômetro de duplo feixe Cary 17D, cobrindo um intervalo espectral entre 200 e 2500 nm.

Os espectros foram expressos em densidade óptica em função do comprimento de onda (nm). A densidade óptica (D.O) é definida como:

$$D.O. = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{e} \quad \frac{I}{I_0} \text{ é a transmitância} \quad II.1$$

onde I_0 é a intensidade do feixe de referência.

O decréscimo da intensidade da luz ao atravessar a amostra é dado pela lei de Beer:

$$I = I_0 \exp^{-\alpha d} \quad II.2$$

onde α é a constante de absorção da amostra em cm^{-1} e d é a espessura da amostra. A constante α de absorção é, na realidade, a energia absorvida pela amostra e é:

$$\alpha = \frac{2.303 \cdot D.O.}{d} \quad II.3$$

II.1.2. MEDIDAS DA RAZÃO DE RAMIFICAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA "BRANCHING-RATIO"

A montagem utilizada para a detecção dos espectros de fluorescência é uma montagem clássica disposta na geometria perpendicular entre a luz incidente e a luz emitida, o que diminui a contribuição da luz espalhada pelo cristal (fig II.1). A excitação da emissão foi obtida utilizando-se uma lâmpada de Xe 150W e um monocromador de 0.25m da Jarrel-Ash em 440 nm. A amostra foi posicionada dentro de um criostato refrigerador da Displex CS-202 da Air Products que opera em temperaturas controladas entre 10 e 300K. A detecção do sinal na saída do monocromador analisador Kratos de 0.25 m foi feita por uma fotomultiplicadora S-1 ou S-20 (*Braço A* $300 < \lambda < 1000\text{nm}$). Por outro lado, para $\lambda > 1100\text{nm}$ (*Braço B*), utilizou-se um espelho esférico de $R=10$ cm e um detector de InSb e um filtro de silício. O sinal foi amplificado por um Lock-In PAR que atua na frequência de um chopper da Stanford ($f \approx 100\text{Hz}$).

Esse tipo de medida necessitou de uma calibração dos detectores utilizados com a determinação da responsividade em V/W. Essa calibração foi feita a partir da comparação (em mV) do sinal dos nossos detectores com um **detector piroelétrico calibrado RS-9000 da Laser Precision (no INPE)**. A **fig II.2** apresenta as curvas de calibração obtidas para os três detectores.

Foi também necessário medir as bandas passantes (em transmissão) do monocromador analisador Kratos, para cada canal radiativo sintonizado na região do visível e infravermelho próximo para uma fenda de 1 mm de abertura. Com isto, pôde-se estimar o fator de perda de potência luminosa em cada canal luminescente, o que é necessário para a correção do sinal.

As emissões em comprimentos de onda maiores que $1.1\ \mu\text{m}$ foram integradas no detector de InSb com filtro de Si.

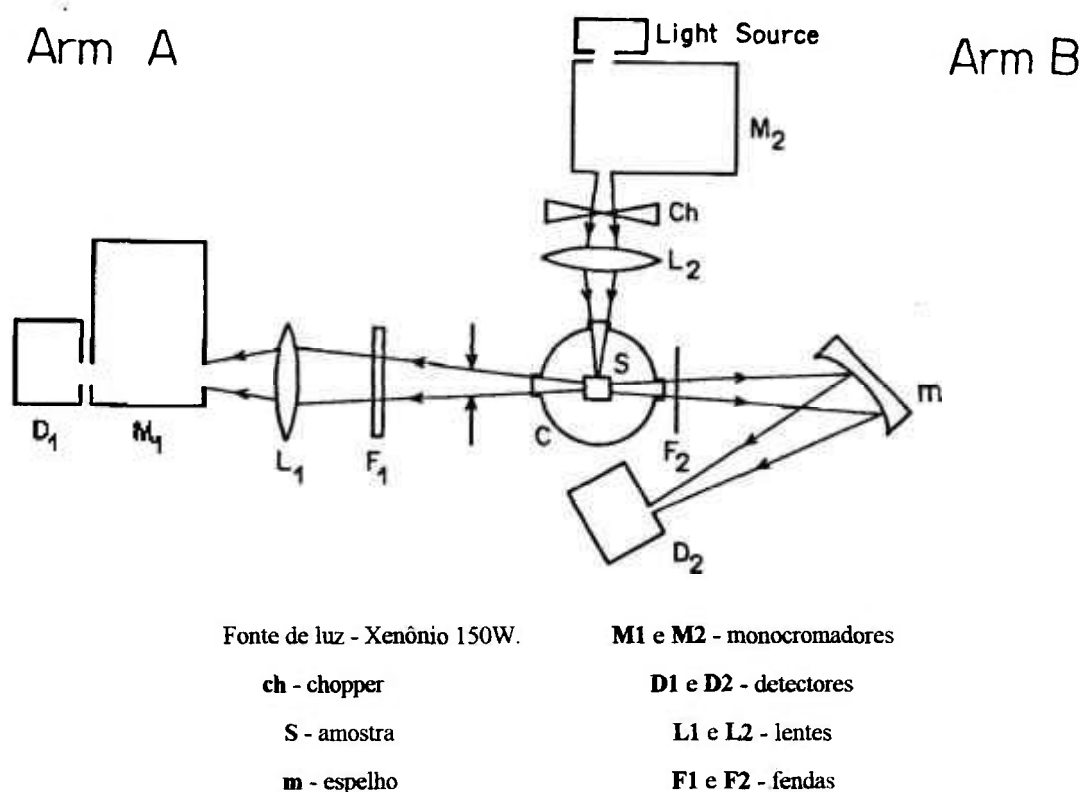


Fig II.1 Sistema de Medida de "Branching Ratio".

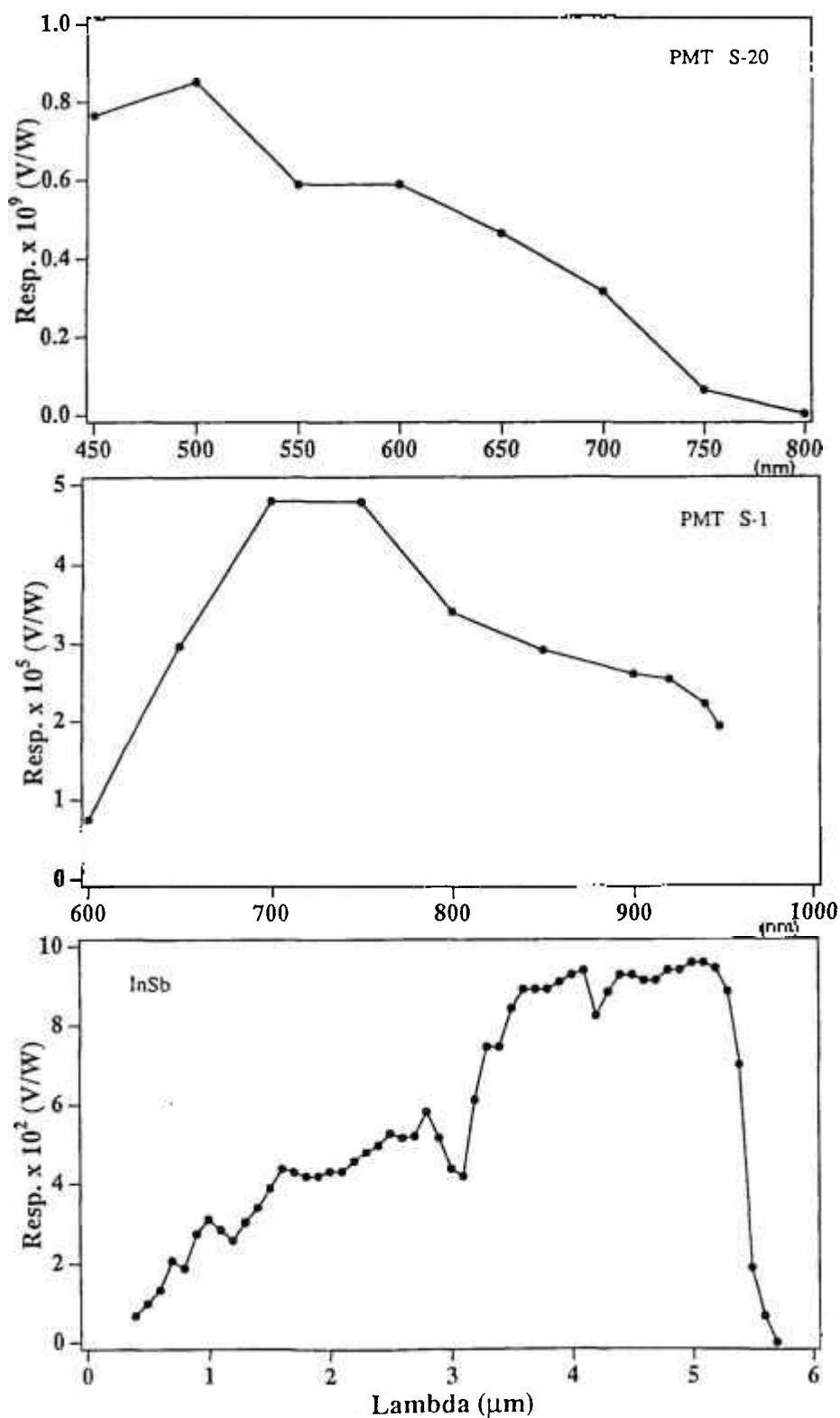


Fig II.2 Curvas de calibração para a fotomultiplicadora S-20, fotomultiplicadora S-1 e o detector de InSb.

II.1.4 CORREÇÃO DO SINAL DE EMISSÃO

Os sinais de luminescência foram corrigidos pela banda passante de transmissão do monocromador analisador Kratos utilizando um fator $\Gamma=P/Q$, onde **P** são as áreas obtidas dos multipletos de emissão analisados e **Q** são estas áreas corrigidas:

$$\begin{aligned} P &= \sum S_i \delta(\lambda_i) \\ Q &= \sum S_i \delta(\lambda_i) T_i \end{aligned} \quad \text{II.4}$$

S_i é o sinal luminescente no comprimento de onda λ_i , T_i , a transmissão do monocromador e $\delta(\lambda_i)$, uma largura constante em comprimento de onda λ_i ($\delta(\lambda_i) = 1 \text{ nm}$).

Os valores da luminescência integrada de cada canal foram obtidos pelo uso das seguinte expressões:

$$\begin{aligned} S &= \frac{S_i g \Gamma f_1}{RT} \quad (\text{YLF:1.71\%Ho}) \\ S &= \frac{S_i g \Gamma}{RT f_2} \quad (\text{HoLF}) \end{aligned} \quad \text{II.5}$$

onde S_i é o sinal luminescente integrado medido, g é o fator de correção do ângulo sólido medido nos braços A e B para 4π , R é a responsividade do detector, T é a transmissão óptica dos filtros GG 475 para todos canais abaixo de $1.05 \mu\text{m}$. T é igual a 0.5 quando se utiliza o filtro de silício (braço B) para o canal com $\lambda > 1.05 \mu\text{m}$; f_1 é um fator que relaciona a potência absorvida à 300 K em relação à temperaturas menores para o YLF:Ho (1.71%); f_2 é um fator que considera a diferença entre as potências absorvidas de excitação devida às diferenças de concentração de Hólmio nas amostras. Na **tabela II.2** são mostrados os parâmetros de correção utilizados para cada temperatura e cada cristal.

FATORES DE CORREÇÃO

FATORES Γ

$\lambda(n_i)$ (nm)	300 (K)	250 (K)	200 (K)	150 (K)	100 (K)	50 (K)	10 (K)
490	40.73 ^(a) -(b)	45.61 -	41.95 -	38.05 -	46.549 -	39.51 -	38.29 45.61
540	198.18 -	194.55 -	192.73 -	179.09 -	158.18 -	145.45 -	126.36 -
655	21.04 17.60	16.48 16.24	14.08 19.52	14.16 16.40	12.80 14.24	12.00 10.16	11.84 10.96
749	5.62 -	5.55 -	5.29 -	5.36 -	5.10 -	5.10 -	5.19 -
790	- -	- 11.20	- 9.29	- 7.73	- 9.69	- 4.696	- 5.41
900	2.31 -	2.40 -	2.40 -	2.76 -	2.52 -	2.81 -	3.28 -
978	3.33 2.52	3.85 2.48	3.60 2.13	4.16 2.21	4.03 2.35	3.68 2.43	3.41 1.98

(a) YLF:1.71% Ho (b) HoLF

FATORES f

f_1	1	1.09	1.1	1.12	1.25	1.45	1.65
f_2	2.33	2.41	2.53	2.62	2.91	3.39	3.87

Tabela II. 2 a) e b) Fatores de correção utilizados: $\Gamma=P/Q$, f_1 , f_2 .

$\lambda(n_i)$ (nm)	H (nm)	R (10^9 V/W)	T_i (%)
490	26	84.86	4.1
540	22	58.52	1.1
650	24	46.31	12.5
745	24	6.44	31.71
790	24	0.37	39.2
900	28	2.6×10^{-4}	58.3
978	28	1.93×10^{-4}	64.2
>1050		4.26×10^{-7}	50.0

$$g_A=1798.94; \quad g_B=63.99$$

Tabela II.2 c) Responsividades dos detectores (R), transmissões óticas (T_i) e larguras máximas (H) de cada canal luminescente.

RESULTADOS OBTIDOS

II.2 RESULTADOS OBTIDOS

Assim que os íons de Hólmio são excitados na transição $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$, ocorre uma desexcitação radiativa em numerosos canais luminescentes num intervalo espectral que vai de 0.45 a 3.9 μm . O esquema de níveis de energia e as transições observadas são mostrados na fig II.3.

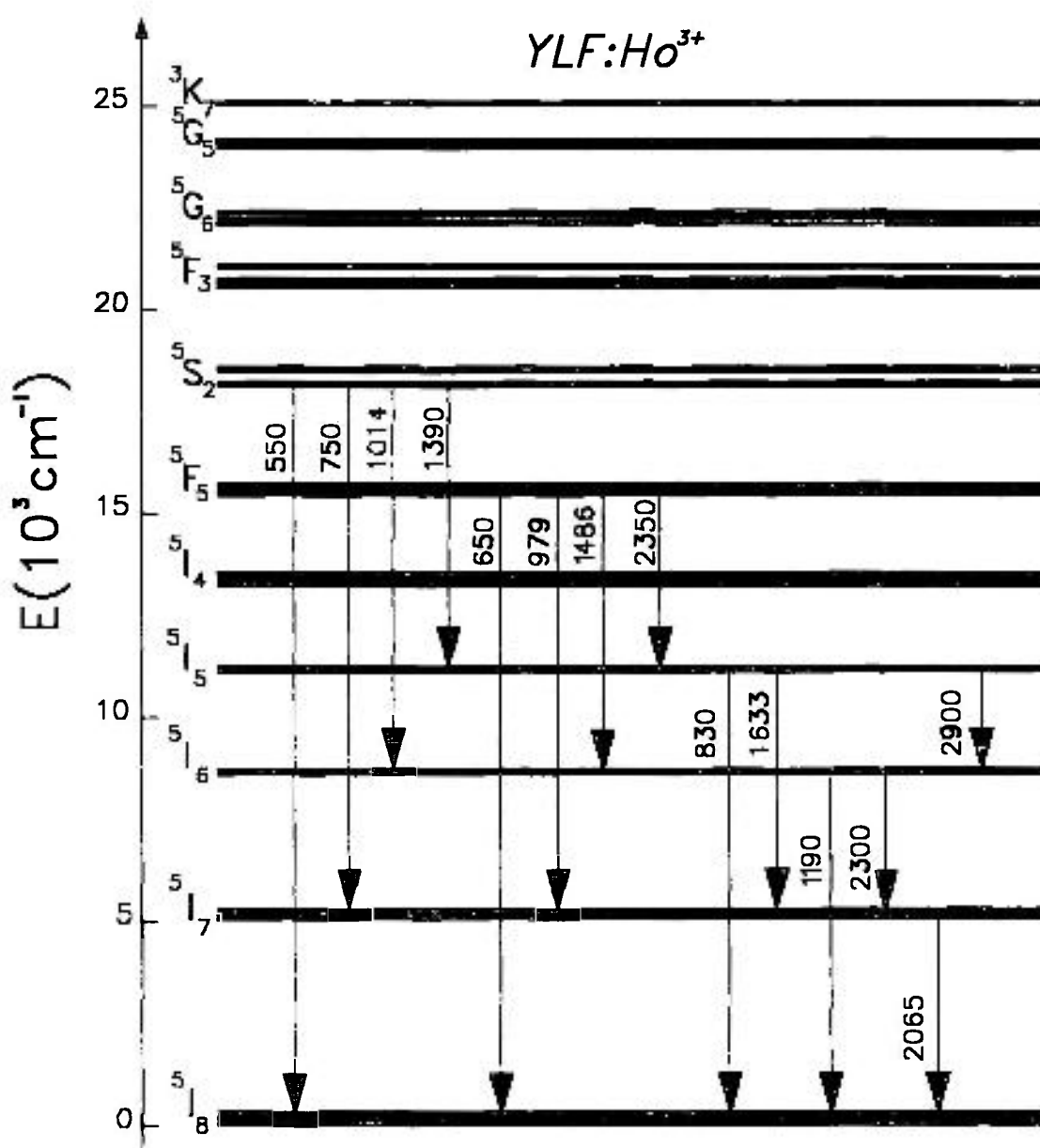


Fig II.3 Esquema de Níveis de Energia e Transições no YLF:Ho^{3+} .
(Valores em nm)

II.1.1. PROPRIEDADES DE TRANSIÇÃO RADLATIVA ESPONTÂNEA E DESEXCITAÇÃO ENTRE MULTIPLETOS DOS ÍONS DE Ho^{3+} NO YLF

O estudo da razão de ramificação da luminescência é importante na construção de lasers do estado sólido. O seu conhecimento pode indicar fenômenos indesejáveis de "quenching" de luminescência, bem como a compreensão da origem desses fenômenos.

Um estudo espectroscópico dos íons de Ho^{3+} no cristal $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$ ($x=0.01-1$) ^(38,39,40) mostra que no intervalo total de concentração até 100%, os íons de Ho formam apenas um tipo de centro. Uma investigação dos cristais com luz polarizada mostra que no cristal concentrado de LiHoF_4 , não somente o número total das componentes "splitting" Stark são preservadas, como também sua polarização. Os contornos das linhas individuais são alargados, as intensidades relativas das linhas individuais no grupo são distorcidas (resultado da reabsorção), enquanto que as intensidades do grupo de linhas correspondentes às transições intermultipletos refletem processos de interação intrínsecos. No LiHoF_4 , a concentração de centros ativos é de $1.39 \times 10^{22} \text{cm}^{-1}$ ⁽⁴¹⁾.

As intensidades de oscilador e as probabilidades de transição radiativas ressonantes foram obtidas por Tkachuk⁽⁴¹⁾ que utilizou o método usual de Judd-Ofelt (apêndice 1) e seus resultados são mostrados na **tabela II.3**^(42,43). Os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt Ω para o YLF: Ho^{3+} , são:

$$\begin{aligned}\Omega_2 &= 1.16 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \\ \Omega_4 &= 1.62 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \\ \Omega_6 &= 1.60 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2\end{aligned}\tag{II.6}$$

É evidente que a utilização do método de Judd-Ofelt é especialmente importante para a obtenção das características de transições e processos de "quenching" como resultado da relaxação não-radiativa. Dos valores experimentais do tempo de vida total (τ) e das probabilidades de transição radiativa intermultipletos (A_j), podem ser estimadas as propriedades de transição não radiativa (W_{nr}). Esses valores são apresentados na **tabela II.4**.

<i>Transição</i>	<i>Energia (cm⁻¹)</i>	<i>f_{med} x 10⁶</i>	<i>f_{cal} x 10⁶</i>	<i>Secção de Choque (x10⁻¹⁸cm²)</i>
⁵ I ₈ → ⁵ I ₇	4663	1.41	-	1.25
⁵ I ₈ → ⁵ I ₆	8591	1.12	1.12	0.99
⁵ I ₈ → ⁵ I ₅	11116	0.62	0.84	0.555
⁵ I ₈ → ⁵ I ₄	13354	0.12	0.15	0.11
⁵ I ₈ → ⁵ F ₃	15491	0.01	0.01	0.01
⁵ I ₈ → ⁵ S ₂ - ⁵ F ₄	18501	1.95	2.04	1.73
⁵ I ₈ → ⁵ F ₃	20614	3.12	2.87	2.76
⁵ I ₈ → ⁵ F ₂	21109	1.28	0.94	1.19
⁵ I ₈ → ³ K ₈	21397	0.38	-	0.34
⁵ I ₈ → ⁵ F ₁ , ⁵ G ₆	22212	6.01	6.13	5.32
⁵ I ₈ → ⁵ G ₅	23953	1.78	1.71	1.58

Tabela II.3 Valores teóricos e experimentais das intensidades de oscilador e secções de choque de absorção das transições do Ho³⁺ no YLF (41).

<i>Transição</i>	<i>A_{calc}</i> (s ⁻¹)	<i>A_{med}</i> (s ⁻¹)	<i>β_{calc}</i>	<i>τ_{rad}</i> (s ⁻¹)	<i>τ</i> (s ⁻¹)	<i>W_{nr}</i> (s ⁻¹)
⁵ I ₇ → ⁵ I ₈	58	59	1.0	0.017	0.015	8
⁵ I ₆ → ⁵ I ₈	47	-	-	0.012	2x10 ⁻⁶	346
⁵ I ₆ → ⁵ I ₇	113	84	0.92			
⁵ I ₅ → ⁵ I ₈	10	2	0.08	0.03	7x10 ⁻⁶	1x10 ⁴
⁵ I ₅ → ⁵ I ₇	41	33	0.41			
⁵ I ₅ → ⁵ I ₆	56	0.7	0.55			
⁵ I ₄ → ⁵ I ₈	4	-	0.04	-	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁵
⁵ I ₄ → ⁵ I ₇	6	5	0.1			
⁵ I ₄ → ⁵ I ₆	29	-	0.47			
⁵ I ₄ → ⁵ I ₅	23	-	0.38			
⁵ F ₅ → ⁵ I ₈	1061	-	0.05	7x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁵	4x10 ⁴
⁵ F ₅ → ⁵ I ₇	244	1016	0.78			
⁵ F ₅ → ⁵ I ₆	58	395	0.18			
⁵ F ₅ → ⁵ I ₅	5	14	0.04			
⁵ F ₅ → ⁵ I ₄	0.03	0.1	4.10			
⁵ S ₂ → ⁵ I ₈	1680	-	2.10	4x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴	6x10 ³
⁵ S ₂ → ⁵ I ₇	365	1834	0.75			
⁵ S ₂ → ⁵ I ₆	133	664	0.15			
⁵ S ₂ → ⁵ I ₅	64	133	0.06			
⁵ S ₂ → ⁵ I ₄	20	8	0.03			
⁵ S ₂ → ⁵ F ₅	2	-	0.01			
⁵ F ₃ → ⁵ I ₈	1392	-	0.001	-		
⁵ F ₃ → ⁵ I ₇	807	1890	0.53			
⁵ F ₃ → ⁵ I ₆	240	-	0.31			
⁵ F ₃ → ⁵ I ₅	89	-	0.09			
⁵ F ₃ → ⁵ I ₄	97	-	0.04			
⁵ F ₃ → ⁵ F ₅	12	-	0.005			
⁵ F ₃ → ⁵ S ₂	0.02	-	0.0001			
⁵ F ₃ → ⁵ F ₄	0.70	-	0.003			

Tabela II.4 Características das transições espontâneas intracetro no Ho³⁺ no cristal de YLF ⁽⁴¹⁾.

II.2.2 "QUENCHING" DA LUMINESCÊNCIA TOTAL DO Ho^{3+} NO YLiF_4

A obtenção das características experimentais de tais transições apresenta dificuldades consideráveis e algumas vezes impossíveis de serem resolvidas.

Nossa preocupação, nesse trabalho, foi propor um método de medida experimental das eficiências de cada canal luminescente do Ho^{3+} no HoLiF_4 , medido relativamente ao caso do íon de Ho^{3+} isolado no $\text{YLF}:\text{Ho}^{3+}$ (1.71%).

A principal dificuldade que se encontra num tipo de medida como esse, é o amplo intervalo de detecção da luminescência, que vai do UV ao IR, o que faz com que seja necessária a utilização de diferentes detectores, diferentes redes de difração, diferentes filtros e até de diferentes geometrias de detecção. Todas essas dificuldades foram superadas pelo método da correção do sinal, apresentado no item anterior.

A transição $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$ em 440 nm, foi escolhida para a excitação da amostra. A escolha dessa transição em particular, vem do fato dela situar-se numa faixa de energia acima da região de luminescência, não coincidindo com a região de emissão dos principais canais luminescentes do Hólmio (a partir do nível $^5\text{S}_2$) e de ter uma alta intensidade de oscilador (6.13×10^{-6}). Os espectros de absorção do Hólmio nas amostras de 1.71% e 100% são apresentados na **fig II.4**. Na **fig II.5** pode-se ver o espectro de emissão na região do visível para essas mesmas amostras.

Os resultados foram obtidos, em unidades de potência para cada canal luminescente do Hólmio no cristal de 1.71% e para o cristal de 100% de Ho em 7 temperaturas diferentes.

Os resultados são apresentados em função do número de fótons emitidos por segundo e estão apresentados nas **tabelas II.5 e II.6**. Estes valores foram obtidos utilizando a relação:

$$N_i(\text{fótons/s}) = P_i (\hbar\omega)_i \quad \text{II.7}$$

onde P_i é a potência emitida de cada canal luminescente i e $(\hbar\omega)_i$ é a energia medida do fóton do canal i (em J) das transições correspondentes. A partir destes valores obteve-se os "branching-ratios" ($\beta_i = N_i/\sum N_i$) apresentados nas **tabelas II.7 e II.8**.

Verificamos a partir das **tabelas II.5 e II.6** que aumentando a temperatura de 10 a 300 K, existe um pronunciado aumento da emissão do

Hólmio na região do infravermelho, nos cristais de 1.71% e 100%. Particularmente, no cristal contendo 100 % de Hólmio, observa-se uma diminuição acentuada na potência total de luminescência (Σp_i ; i = cada canal luminescente) a temperaturas acima de 200 K. Estes resultados, que indicam um forte “quenching” da luminescência total do Ho^{3+} no HoLF serão interpretados mais adiante.

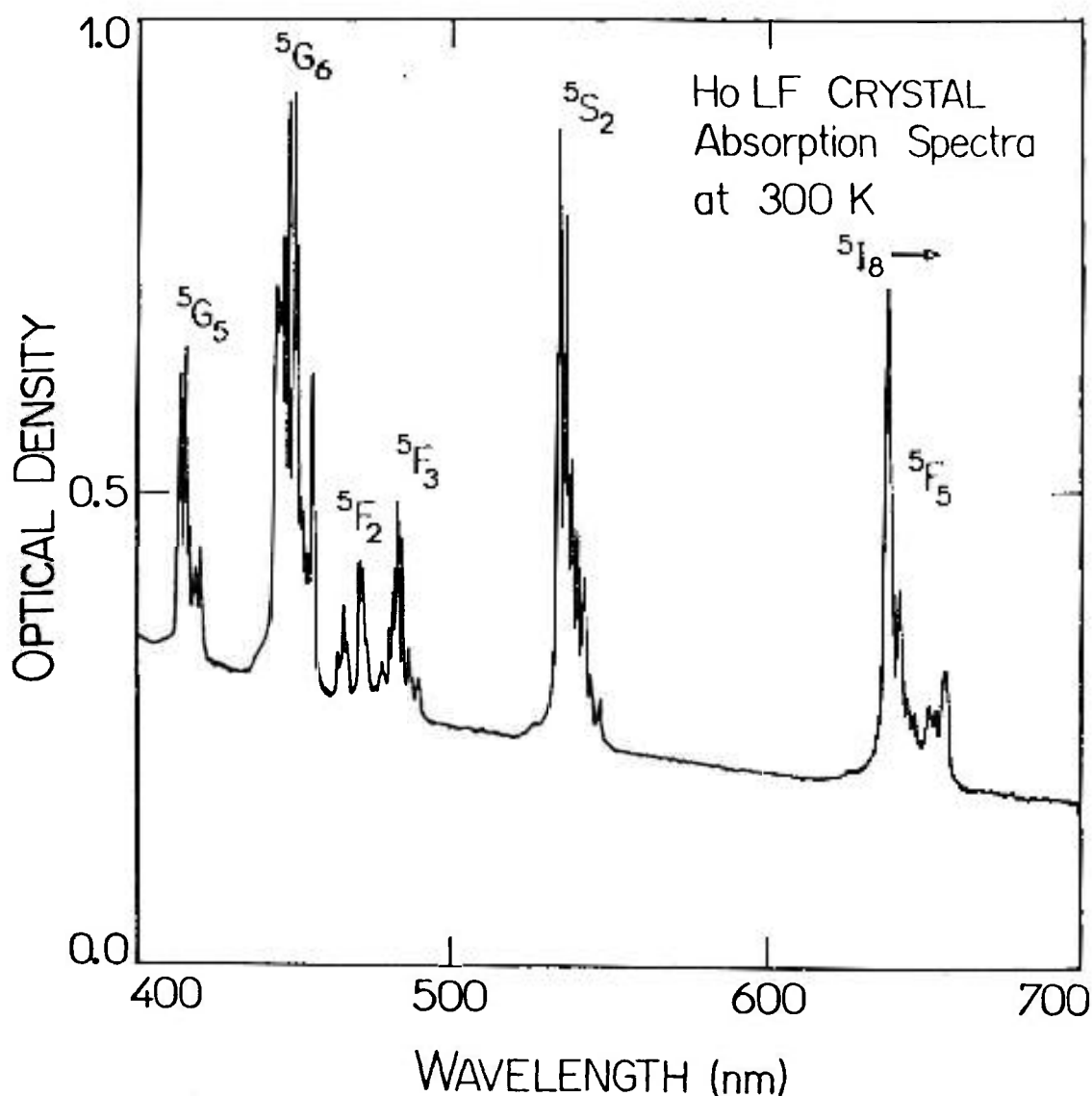


Fig II.4 Espectros de absorção ótica do Hólmio na amostra de HoLF a 300K.

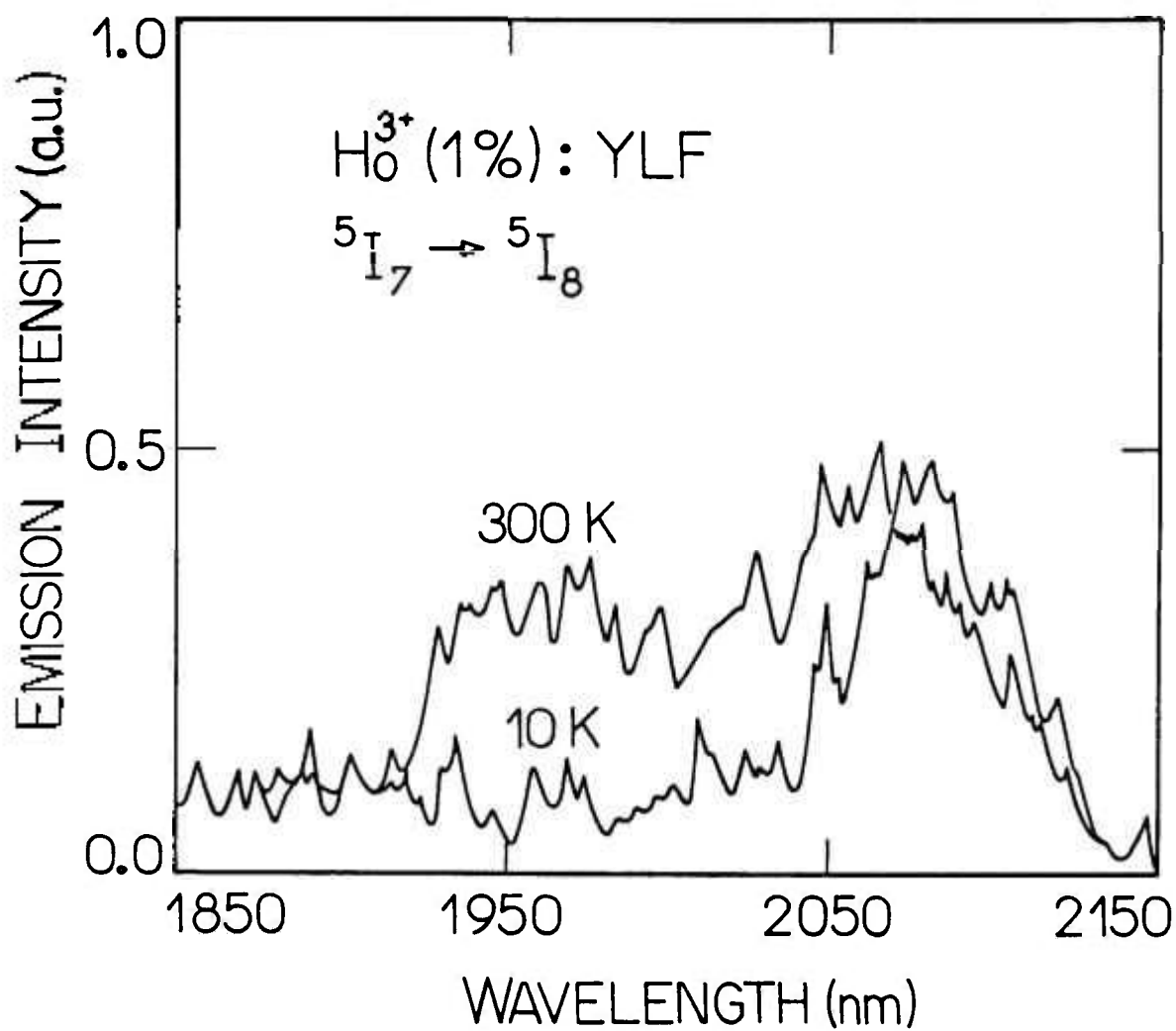


Fig II.5 Espectros de emissão do Hólmio sob excitação em 447 nm, nas amostras de YLF:1.1% Ho^{3+} a 300 K e a 10 K.

Transição	(10 ¹¹ fótons/s)						
λ_i (nm)	300	250	200	150	100	50	12
(K)							
⁵ F ₃ → ⁵ I ₈ (490)	1.660	4.197	4.452	3.818	3.474	3.034	5.865
⁵ S ₂ → ⁵ I ₈ (540)	417.17	442.47	352.83	316.63	253.17	280.94	231.60
⁵ F ₅ → ⁵ I ₈ (650)	101.02	99.74	102.62	113.66	105.16	75.35	78.93
⁵ S ₂ → ⁵ I ₇ (749)	603.72	662.07	547.87	676.34	648.26	656.23	1067.0
⁵ I ₄ → ⁵ I ₈ (790)	-	-	-	-	-	-	-
⁵ I ₅ → ⁵ I ₈ (900)	13.82	71.47	34.15	44.34	46.44	46.52	30.98
⁵ F ₅ → ⁵ I ₇ (1000)	134.30	152.42	143.72	131.55	133.70	111.99	86.09
$\lambda \geq 1050$	1859.1	1952.3	1859.4	2056.6	1909.2	1954.9	1772.2
TOTAL	3130.8	3384.6	3045.0	3343.3	3100.0	3129.2	3272.6

$g_A = 1789.94$ para todas as medidas com excessão de $\lambda \geq 1050$ nm onde $g_B = 63.99$

(-) fora do limite de detecção de 3×10^5 fótons/s.

Tabela II.5 Número de fótons por segundo de cada canal luminescente do Hólmio

Transição	(10 ¹¹ fótons/s)						
λ_i (nm)	300	250	200	150	100	50	12
	(K)						
⁵ F ₃ → ⁵ I ₈ (490)	-	-	-	-	-	-	-
⁵ S ₂ → ⁵ I ₈ (540)	-	-	-	-	-	-	-
⁵ F ₅ → ⁵ I ₈ (650)	0.352	17.46	19.51	22.00	78.35	237.35	204.41
⁵ S ₂ → ⁵ I ₇ (749)	-	-	-	-	-	-	-
⁵ I ₄ → ⁵ I ₈ (790)	0.456	0.871	14.39	31.50	61.44	23.63	23.40
⁵ I ₅ → ⁵ I ₈ (900)	-	-	-	-	-	-	-
(978)	100.0	213.0	343.0	350.0	331.0	241.0	151.0
⁵ F ₅ → ⁵ I ₇ (1000)	100.0	107.0	126.0	140.0	248.0	149.0	100.0
$\lambda \geq 1050$	276.40	412.87	427.08	474.32	806.80	1415.8	1644.2
TOTAL	477.21	751.20	930.00	1017.8	1525.6	2039.8	2123.0

$g_A = 1789.94$ para todas as medidas com excessão de $\lambda \geq 1050$ nm onde $g_B = 63.99$

(-) fora do limite de detecção de 3×10^5 fótons/s.

Tabela II.6 Número de fótons por segundo de cada canal luminescente do Hólmio no cristal de 100% .

$\lambda(n_i)$ (nm)	300 (K)	250 (K)	200 (K)	150 (K)	100 (K)	50 (K)	10 (K)
490	0.0005	0.0013	0.0015	0.0011	0.0011	0.0010	0.0018
540	0.13	0.13	0.12	0.09	0.08	0.09	0.07
655	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
749	0.19	0.19	0.18	0.20	0.21	0.21	0.33
790	-	-	-	-	-	-	-
900	0.004	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
978	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03
>1100	0.59	0.58	0.61	0.62	0.62	0.62	0.54

Tabela II.7 "Branching Ratio" dos canais luminescentes do YLF:Ho 1.71%.

$\lambda(n_i)$ (nm)	300 (K)	250 (K)	200 (K)	150 (K)	100 (K)	50 (K)	10 (K)
490	-	-	-	-	-	-	0.0002
540	-	-	-	-	-	-	-
655	0.0007	0.03	0.02	0.04	0.063	0.1	0.1
749	-	-	-	-	-	-	-
790	-	0.01	0.02	0.03	0.04	0.01	0.01
900	-	-	-	-	-	-	-
978	0.53	0.35	0.51	0.53	0.38	0.18	0.12
>1100	0.47	0.61	0.46	0.41	0.52	0.69	0.77

Tabela II.8 "Branching Ratio" dos canais luminescentes do HoLiF₄.

II.2.3 EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS TRANSIÇÕES DO HÓLMIO NO YLF

Fizemos um estudo dos tempos de vida dos canais luminescentes do íon de Hólmio em várias concentrações no YLF. Os resultados obtidos a 300 K são mostrados na **tabela II.9**.

Nível	1.71%	5.12%	10.72%	100%
3F_5	-	-	-	23 μ s
5S_2	38.6 μ s	16.5 μ s	7.2 μ s	6.5 μ s
5F_5	64.5 μ s	45 μ s	29 μ s	16.6 μ s
5I_4	-	-	-	-
5I_5	-	-	-	95 μ s
5I_6	1.72ms	1.7ms	1.1ms	<1 μ s
5I_7	17ms	17.2ms	15.7ms	1.6ms

Tabela II.19 Evolução temporal dos canais luminescentes do Hólmio a 300 K em função da concentração.

Na **tabela II.10** são mostrados os valores dos tempos radiativo (τ_r) e os tempos de vida experimentais (τ_T) de uma amostra de 0.1% de Ho^{3+} ⁽⁴⁴⁾ e a partir desses valores foram calculados os valores da probabilidade de desexcitação não radiativa (W_{nr}) para as respectivas energias do gap (ΔE) entre os níveis.

Nível	τ_r (ms)	X (ms)	W_{nr} (s ⁻¹)	ΔE (cm ⁻¹)
5S_2	0.67	0.27	2211.17	3098.47
5F_5	0.67	0.065	13892.08	2334.48
5I_5	11	>0.08	12409.09	2535.36
5I_6	9	3.1	211.47	3495.43
5I_7	23	16	19.02	5092.69

Tabela II.10 Tempo de vida radiativo (τ_r), tempo de vida experimental (τ_T) e taxa de decaimento por multifônon (W_{nr}) dos níveis de energia do Ho^{3+} para o YLF:0.1% Ho^{3+} .

Desses valores, constatamos a validade da **Lei da Energia do Gap** ⁽⁴⁵⁾ para o YLF :

$$W_{nr} = W_0 e^{-\alpha \Delta E} \tag{II.8}$$

onde os valores de W_0 e α foram calculados como sendo: $5.67 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ e $2.57 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. O ajuste está representado na **fig II.6** .

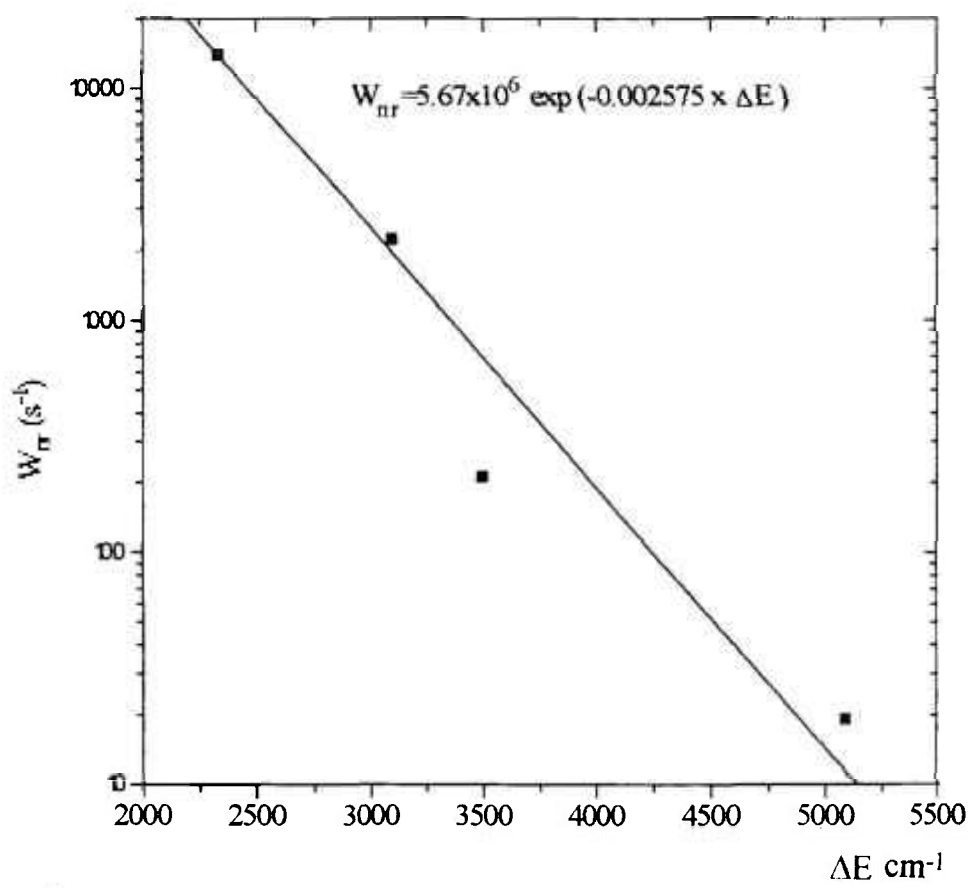


Fig. II.6 Lei da Energia do Gap para o YLF.

Realizando então, um estudo da variação da taxa de transição não radiativa, de um canal particular (5F_5) com a concentração de Ho^{3+} , observamos uma variação da energia do gap com esta, como mostra a **fig II.7** . Assim verificamos a existência de um gap efetivo $\Delta E^* = \Delta E \times f$ que diminui com o aumento da concentração por um fator f (**Fig II.8**) que obedece à lei:

$$f = 1 - 0.2604 \exp (-[X_0]/[X]) \tag{II.9}$$

onde $[X]$ é a concentração de Ho^{3+} . $[X_0] = 0.0653$ é a concentração crítica, para a qual a taxa de desexcitação não radiativa começa a ser importante.

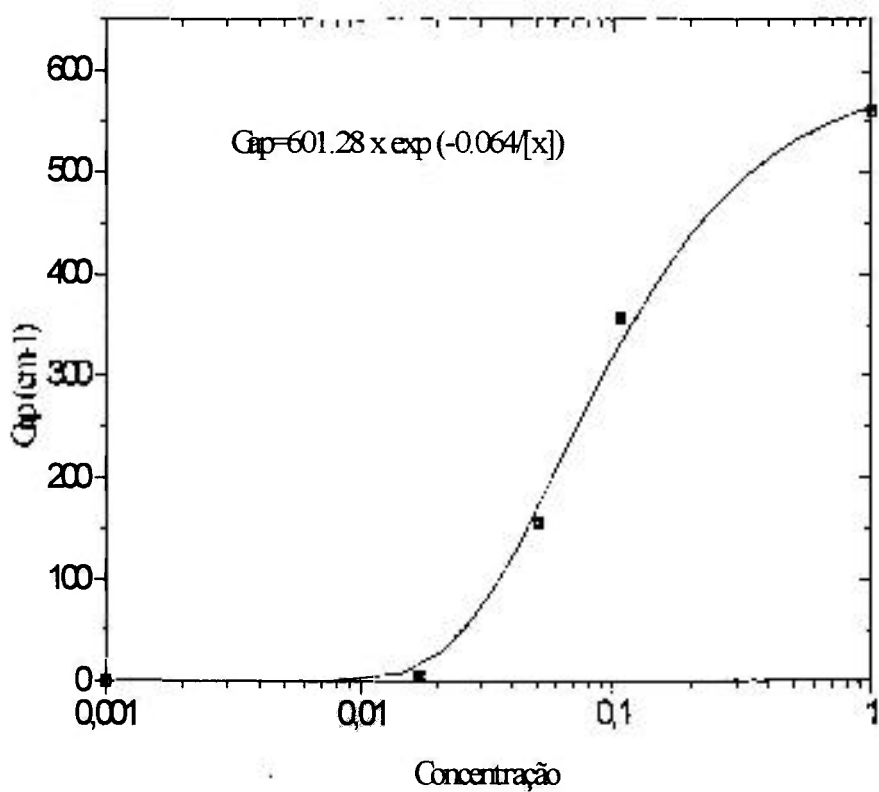


Fig. II.7 Variação da energia do gap com a concentração de Ho^{3+} ($\Delta E^* = \Delta E \times f$)

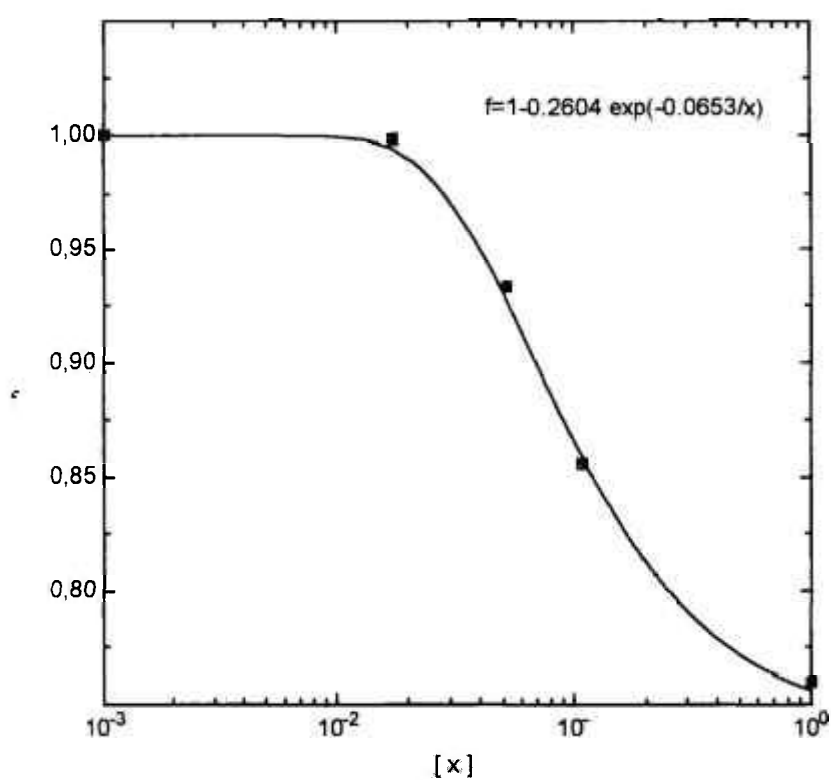


Fig II.8 Variação do fator f com a concentração de Ho^{3+} (x =fração molar).

INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

II.3 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Verificamos que aumentando a temperatura de 10 a 300 K, ocorre um pronunciado aumento da emissão do Hólmio na região do infravermelho nos cristais de 1.71 e 100%. Particularmente no cristal contendo 100 % de Hólmio, verificou-se uma diminuição acentuada na potência total de luminescência ($\sum p_i$ onde i = cada canal luminescente) em temperaturas acima de 200 K. Esse "quenching" da luminescência total foi atribuído à transferência de energia do nível mais favorecido 5I_7 para moléculas HCO^- através da excitação vibracional quase ressonante do estado fundamental. Possivelmente também ocorre migração da energia eletrônica do nível 5I_6 para a molécula $\text{Mg}(\text{OH})_2^-$ também presente na amostra de 100%.

A presença destas moléculas foi observada na rede do LiF e investigada em detalhes no nosso trabalho desenvolvido no mestrado⁽⁴⁶⁾. No LiF observa-se a absorção vibrônica do OH^- em 2.68 μm . A presença de impurezas Mg^{2+} em concentrações superiores a 10^{17} cm^{-3} , resulta no aparecimento no espectro de absorção no infravermelho, no lado de energia mais baixa do modo de estiramento do íon OH^- , de uma série de linhas finas entre 2.71 e 2.83 μm originárias dos vários complexos $\text{Mg}^{2+} - \text{OH}^-$ presentes. Em determinadas amostras de LiF, observou-se uma absorção em torno de 3.48 μm identificada como sendo característica de estiramentos C-H e C-H-O, de acordo com o "Handbook de Química"⁽⁴⁷⁾. No LiF, essa absorção corresponde, provavelmente, à absorção de uma molécula de carga negativa que ocupa o sítio do flúor, ou seja, CH^- ou HCO^- .

Uma vez que o cristal de YLiF_4 é crescido a partir do substrato de LiF, é bem provável encontrar-se estas impurezas na nova rede. Portanto, toda vez que o cristal de YLF é proveniente de uma amostra de LiF contaminada, normalmente será contaminado. De outra maneira, a contaminação pode aparecer também a partir da utilização, durante o crescimento, de cadinhos de platina.

Traços dessas impurezas foram observados nas amostras de 1.71% e 100% de Ho^{3+} no YLF, conforme indica o espectro da **fig II.9**. Na amostra de 100%, observou-se uma absorção correspondente à absorção da molécula $\text{Mg}^{++}(\text{OH})_2^-$ em 2.76 μm e a absorção correspondente às moléculas CH^- e HCO^- em 3.41 e 3.51 μm , respectivamente. Na amostra de 1.71% observou-se

unicamente as absorções correspondentes aos complexos carbono-hidrogênio-oxigênio. As amostras 1%, 3% e 7% crescidas a partir de amostras de LiF previamente tratadas por refino por zona, nos laboratórios de crescimento de cristais do IPEN, não apresentaram nenhum traço de contaminação.

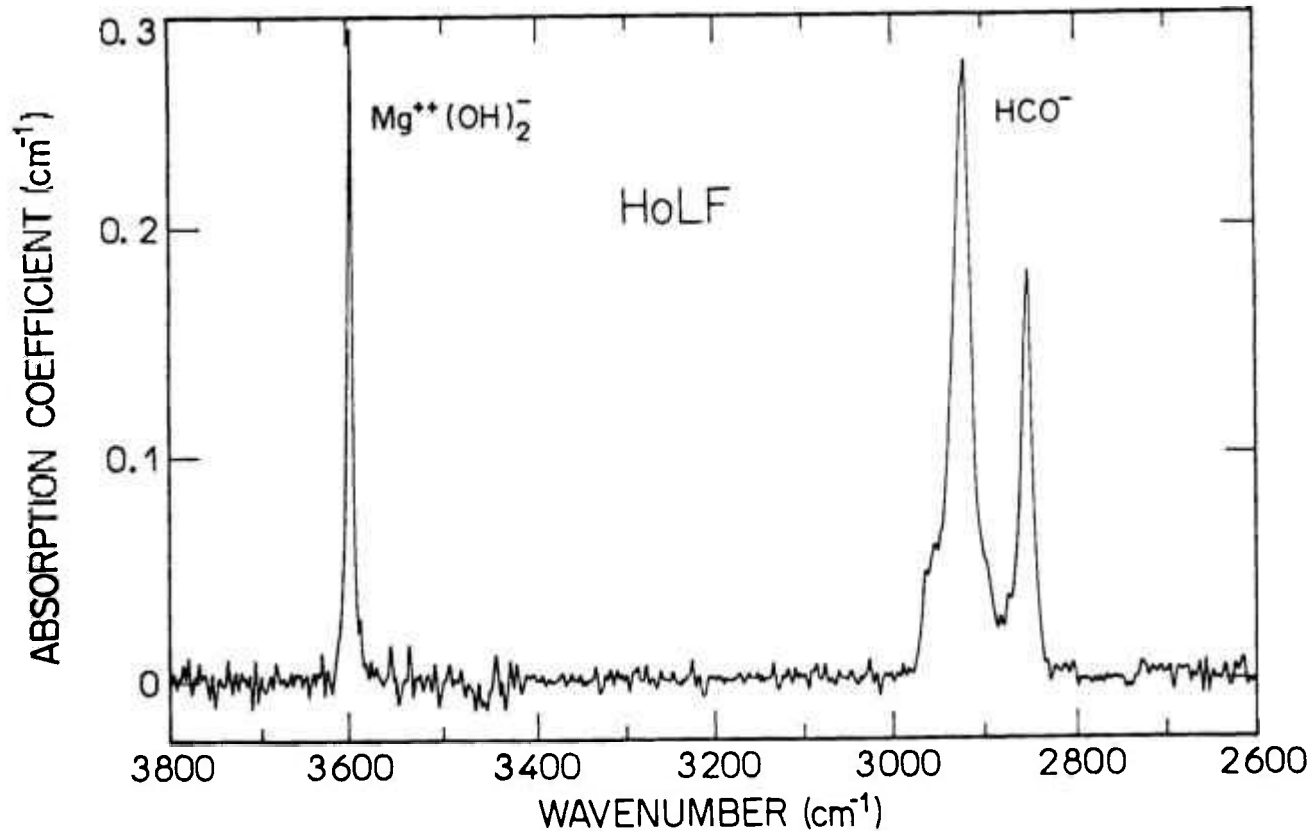


Fig II.9 Espectro de absorção no IR do HoLF.

Basicamente, verificou-se que no cristal de baixa concentração de Ho^{3+} (1.71%), onde prevalecem interações intracentro, o número total de fótons emitidos é constante com o decréscimo da temperatura de 300 a 12 K e os “branching ratios” (β_i) não sofrem nenhum decréscimo acentuado com a variação da temperatura. No cristal de 100%, por outro lado, ocorre formação de pares de íons, o que propicia o aparecimento de processos de relaxação multifônon intracentro e processos de “cross-relaxation”. O número total de fótons emitidos por segundo é reduzido drasticamente por um fator 6.6 a 300 K e um fator 1.5 a 12 K, quando comparamos com o sistema de baixa concentração. Neste caso, os “branching ratios” sofrem mudanças acentuadas com a temperatura. Os resultados do HoLF indicam um “quenching” total dos canais luminescentes 490 nm, 540 nm (749 nm) e 900 nm a partir dos níveis $^5\text{F}_3$, $^5\text{S}_2$ and $^5\text{I}_5$ respectivamente. Este “quenching” independente da temperatura indica que está ocorrendo uma transferência de energia entre íons de Ho^* vizinhos com “mismatch” de energia de $\Delta E \geq 0$. Esses processos são responsáveis pela conversão da luz do visível para o infravermelho.

No diagrama de níveis de energia dos íons de Ho^{3+} no cristal de HoLF, temos:

- $N_0, N_1, N_2, N_3, N_4, N_5$, e N_6 são as populações de equilíbrio dos níveis $^5\text{F}_3, ^5\text{S}_2, ^5\text{F}_5, ^5\text{I}_4, ^5\text{I}_5, ^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$, respectivamente.
- W_0, W_1, W_2, W_3 , e W_4 são as taxas de desexcitação por multifônon (como está indicado na fig II.10).
- P_1, P_3 , são as taxas de desexcitação por cross-relaxation ($\text{Ho}^* - \text{Ho}$) envolvendo transferência de energia com $\Delta E \approx 0$, e P_2 envolve $\Delta E = 1047 \text{ cm}^{-1}$. Tais processos são indicados por linhas escuras no diagrama da fig. II.10. Esses processos representados pela sequência:
($\text{Ho}^* (1), \text{Ho} (2)$) $\rightarrow$ ($\text{Ho}^* (1), \text{Ho}^* (2)$), são :

$$P_1: (^5\text{F}_3, ^5\text{I}_8) \rightarrow (^5\text{F}_5, ^5\text{I}_7)$$

$$P_2: (^5\text{S}_2, ^5\text{I}_8) \rightarrow (^5\text{I}_6, ^5\text{I}_6) (\Delta E = 1047 \text{ cm}^{-1})$$

$$P_3: (^5\text{I}_4, ^5\text{I}_8) \rightarrow (^5\text{I}_6, ^5\text{I}_7)$$

O processo P_1 foi identificado por medidas do espectro de excitação da emissão 655 nm do nível $^5\text{F}_5$. A partir deste espectro verificou-se apenas excitação proveniente dos níveis $^5\text{G}_6, ^5\text{F}_2$ e $^5\text{F}_3$. O nível $^5\text{S}_2$ não excita a emissão 655 no intervalo de temperatura analisado. Assim o processo P_1 provoca o “quenching” da fluorescência 490 nm ($^5\text{F}_3$) transpõe o nível $^5\text{S}_2$ e

popula o nível 5I_7 . A emissão verde do nível 5S_2 é suprimida pelos processos P_1 e P_2 .

A população do nível 5F_5 é modulada pelo processo P_1 , que compete com W_0 , um processo de multifônons com $n = 6$.

A 12 K, verificou-se que o tempo de vida da emissão 490 nm (τ_0) sob excitação em 447 nm é 43 μs , indicando que $(W_0 + P_1) = \tau_0^{-1}$ é igual a $2.33 \times 10^4 s^{-1}$. Em baixa temperatura, P_1 é muito maior que W_0 : $P_1 = 15.75 W_0$, ou seja $P_1 = 2.17 \times 10^4 s^{-1}$. Consequentemente a população do nível F_5 decresce com o aumento da temperatura para 300 K (quando $W_0 \approx P_1$). O valor do processo de cross-relaxation P_2 foi obtido da medida do tempo de vida do nível 5S_2 a 300 K utilizando-se $P_2 = \tau_1^{-1} - \tau_{r1}^{-1}$, onde $\tau_1 = 6.5 \mu s$ (300 K) e $\tau_{r1} = 0.45 ms$. O valor estimado de $P_2 = 1.52 \times 10^5 s^{-1}$ é dependente da temperatura (processo não-ressonante com $\Delta E = 1047 cm^{-1}$). O processo P_3 transpõe o nível 5I_5 e domina a desexcitação do nível 5I_4 no intervalo de temperatura de 12 a 50 K. A temperatura ambiente compete com W_3 , um processo de multifônons com $n = 7$, que popula o nível 5I_5 . O nível 5I_4 é também transposto pelo processo P_2 que é mais efetivo em altas temperaturas. Considerando que esses dois processos transpõem a população do nível 5I_4 , a emissão 900 nm não é observada, como foi verificado.

As populações dos níveis 5I_6 e 5I_7 são muito favorecidas devido a esses processos de cross relaxation. Na realidade observamos que a emissão em 1208 nm do nível 5I_6 é muito fraca e constante com a variação da temperatura. A emissão 2064 nm do nível 5I_7 é dependente da temperatura e tem um aumento de um fator de 10 quando se vai de 300 para 12 K. É evidente que essas duas emissões são fortemente (1208 nm) e parcialmente (2064 nm) suprimidas por um novo mecanismo de transferência de energia.

Na tabela II.11 são mostradas as eficiências totais de luminescência (η_T) dos íons de Ho^{3+} nos cristais de 100% e 1.71%; $\eta_T = 0.34$ para o YLF : Ho (1.71 %) e $\eta_T = 0.052$ para o HoLF a 300 K. A eficiência η_T foi calculada usando a expressão :

$$\eta_T = \frac{\sum N(i)}{U_0} \quad II.11$$

onde U_0 é o número de íons de Ho^{3+} excitados por segundo para a transição $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$ no YLF:Ho (1.71 %).

O “quenching” é devido a uma desexcitação não-radiativa dos dois estados de energia mais baixa (5I_6 and 5I_7) a partir dos 3 processos identificados.

(Ho ³⁺) (%)	300	250	200	150	100	50	12
	η_T (K)						
1.71	0.34	0.37	0.33	0.37	0.34	0.34	0.36
100	0.052	0.082	0.10	0.11	0.17	0.22	0.23

Tabela II. 11. Eficiências totais de luminescência (η_T) dos íons de Ho³⁺ nos cristais de 100% e 1.71%.

II.3.1 DINÂMICA DO SISTEMA

Esta análise quantitativa da luminescência nos ajuda a escrever as equações de taxa nas condições de equilíbrio para o cristal de HoLF sob bombeio contínuo ($^5I_8 \rightarrow ^5G_6$):

A 12 K:

$$U = N_0(W_0 + P_1) = N_0\tau_0^{-1} \quad (II.12)$$

$$N_0W_0 = N_1(W_1 + P_2) \cong N_1P_2 \quad (II.13)$$

$$N_1W_1 + N_0P_1 \cong N_0P_1 = N_2(W_2 + \tau_{r2}^{-1}) \quad (II.14)$$

$$N_2W_2 = N_3P_3 \quad (II.15)$$

$$2N_1P_2 + N_3P_3 = N_5W_{nr}(1) \quad (II.16)$$

$$N_0P_1 + N_3P_3 + N(1000) + N_5W_{nr}(1) = N_6(\tau_{r6}^{-1} + W_{nr}(3)) \quad (II.17)$$

A 300 K não se observa nenhuma mudança nas equações (II.12, II.13, II.14). No entanto, o processo W_3 torna-se mais rápido que P_3 à temperatura ambiente, alterando as outras equações de equilíbrio:

$$N_2W_2 = N_3W_3 \quad (II.18)$$

$$N_3W_3 = N_4W_4 \quad (II.19)$$

$$2N_1P_2 + N_4W_4 = N_5W_{nr}(2) \quad (II.20)$$

$$N_0P_1 + N(1000) = N_6(\tau_{r6}^{-1} + W_{nr}(3)) \quad (II.21)$$

onde U é o número de íons de Ho^{3+} excitados por segundo no HoLF e é igual a $2,1272 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Este valor foi obtido usando $U = 2.33 U_0$, onde U_0 é a taxa de excitação dos íons de Ho para o caso do íon isolado (1.71 %). U_0 foi calculado da equação de população do nível $^5\text{S}_2$, obtido para o caso do íon isolado a 300 K, onde não há processos de desexcitação. Neste caso, o número de íons de Ho^{3+} excitados por segundo é $U_0 = (1 + \tau_r W_{01}) \sum N(^5\text{S}_2 i)$ onde $\sum$ é a soma de todas as luminescências a partir do nível $^5\text{S}_2$ do Ho (1.71 %). W_{01} é a taxa de transição por multifônon ($1.63 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ à 300 K) e τ_r é o tempo de vida (0.45 ms) do nível $^5\text{S}_2$. Utilizou-se o mesmo valor de U para todas as temperaturas pois a potência absorvida pela transição ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$) é constante ($\alpha^* \gg 1$, α^* é o coeficiente de absorção efetivo).

Esses valores podem ser estimados das expressões:

$$W_i = \frac{W_0 \exp(\hbar\omega / KT)}{(\exp(\hbar\omega / KT) - 1)^P} \quad \text{II.22}$$

e

$$W_0 = N \left(\frac{S_0^P}{P!} \right) \exp(-S_0) \quad \text{II.23}$$

onde $\hbar\omega = 331 \text{ cm}^{-1}$, P é o número de fônons locais envolvidos na transição, $S_0 = 0.315$ e $N = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (48). Os valores de W_j foram calculados das medidas de tempo de vida de fluorescência τ_j usando $W_j = \tau_j^{-1} - \tau_{rj}^{-1}$.

A população de equilíbrio N_j foi obtida utilizando a expressão :

$$N_j = f_2 (\tau_{rj})^{-1} \sum N(i) \quad \text{II.24}$$

onde $N(i)$ é o número de fótons por segundo do i -ésimo canal e $\sum N(i)$ é a soma sobre todos os canais que contribuem para o nível fluorescente j , e τ_{rj} seu tempo de vida radiativo. Os valores de τ_{rj} são: 0.38 ms ($^5\text{F}_3$), 0.45 ms ($^5\text{S}_2$), 0.73 ms ($^5\text{F}_5$), 16 ms ($^5\text{I}_4$), 10 ms ($^5\text{I}_5$), 8 ms ($^5\text{I}_6$) e 17 ms ($^5\text{I}_7$). Como o nível $^5\text{S}_2$ é completamente suprimido pelos processos P_1 e P_2 , sua população não pode ser calculada. No entanto, podemos calcular as probabilidades dos três processos de cross-relaxation P_1 , P_2 e P_3 e as probabilidades de desexcitação não-radiativa $W_{nr}(1)$, $W_{nr}(2)$, e $W_{nr}(3)$, dos níveis $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$, respectivamente.

Os valores de N_j estão indicados na fig. II.11, de onde constata-se que $^5\text{I}_7$ (N_6) é o nível mais populado. A 12 K, quando os processos ressonantes

(P_1 e P_3) são mais prováveis que as relaxações intracentro, sua população aumenta de um fator 6.9.

Da equação II.15, nós temos respectivamente :

$$\text{a } 12\text{K} \quad P_3 = \frac{(N_2 W_2)}{N_3} \quad \text{II.25}$$

P_3 é um processo ressonante independente da temperatura. Seu valor calculado é $1.38 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

P_1 foi calculado usando as equações II.12 e II.14; o valor estimado de W_0 ($1.47 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) foi obtido do tempo de vida τ_0 medido a 12 K para o canal luminescente 490 nm ($\tau_0 = 43 \text{ } \mu\text{s}$) e o valor estimado de N_0 é 0.87×10^{11} . P_1 também é independente da temperatura e seu valor estimado é $2.17 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Pelo uso das equações II.12 a II.21 nós calculamos os valores de W_{nr} (1) e W_{nr} (3) à 12 K, e W_{nr} (2) e W_{nr} (3) a 300 K pelo uso das seguintes expressões

a 12 K:

$$\begin{aligned} W_{nr}(1) &= \frac{2U - N_2 W_2}{N_5} - \frac{1}{\tau_{r5}} \\ W_{nr}(2) &\cong 0 \\ W_{nr}(3) &= \frac{2U + N(1000) + N_2 W_2}{N_{ii}} - \frac{1}{\tau_{iie}} \end{aligned} \quad \text{II.26}$$

a 300 K:

$$\begin{aligned} W_{nr}(1) &\cong 0 \\ W_{nr}(2) &= \frac{2U - N_2 W_2}{N_5} - \frac{1}{\tau_{r5}} \\ W_{nr}(3) &= \frac{N(1000) + N_2 W_2}{N_e} - \frac{1}{\tau_{r5}} \end{aligned} \quad \text{II.27}$$

Nos dois casos os termos ($N_1 W_1$) são desprezados quando comparados aos valores de ($N_1 P_2$) e ($N_0 P_1$). Esses valores calculados de W_{nr} (i) são mostrados na tabela II.12 .

Finalmente, baseados nas equações de taxa II.12 a II.21 e incluindo as observações de que o tempo de população de cada nível fluorescente é sempre mais rápido que seu tempo de decaimento, no cristal de HoLF nós deduzimos as seguintes expressões para os tempos de decaimento dos níveis e são dados

por:

$$\begin{aligned}
 {}^5F_3 \quad \tau_0^{-1} &= W_0 + P_1 \\
 {}^5S_2 \quad \tau_1^{-1} &= W_1 + P_2 \\
 {}^5F_5 \quad \tau_2^{-1} &= W_2 + \tau_{r2}^{-1} \\
 {}^5I_4 \quad \tau_3^{-1} &= W_3 + P_3 + \tau_{r3}^{-1} \\
 {}^5I_5 \quad \tau_4^{-1} &= W_4 \\
 {}^5I_6 \quad \tau_5^{-1} &= W_{nr}(1) + W_{nr}(2) + \tau_{r1}^{-1} \\
 {}^5I_7 \quad \tau_6^{-1} &= W_{nr}(3) + \tau_{r6}^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{II.28}$$

Na **tabela II.13** nós mostramos os valores de (τ_i) calculados deste modelo e os valores medidos (τ_i (exp)) para comparação.

Outro parâmetro físico obtido por este modelo é a eficiência de população η_p , para o j-ésimo canal fluorescente. Esta eficiência é definida como:

$$\eta_p = (\text{taxa de população do j-ésimo nível}) / (\text{taxa de excitação}) \tag{II.29}$$

A taxa de população do j-ésimo nível é dada pela parte esquerda da equação de taxa correspondente, e a taxa de excitação é dada por U. Os valores de η_p para os níveis fluorescentes 5I_6 e 5I_7 2940 e 2064 nm são mostrados na **figura II.12** onde observa-se que o nível 5I_7 é populado mais eficientemente a 12 K enquanto a população do nível 5I_6 é favorecida a altas temperaturas (300 K) e tem valor sempre >1 . A eficiência η_p de população para o nível 5I_7 aumenta de 0.47 para 3.25 ao se diminuir a temperatura para 12 K. Quando essas eficiências são maiores que 1, as probabilidades de “cross relaxation” para a transferência de energia entre pares de Ho^{3+} , (Ho^*-Ho), são mais efetivas que as relaxações intra-centro (decaimento radiativo e por multifônon) e cada íon de Ho^* pode excitar outros íons de Ho^{3+} . A energia de excitação do nível 5F_3 pode ser convertida em 4 energias de excitação do nível 5I_7 .

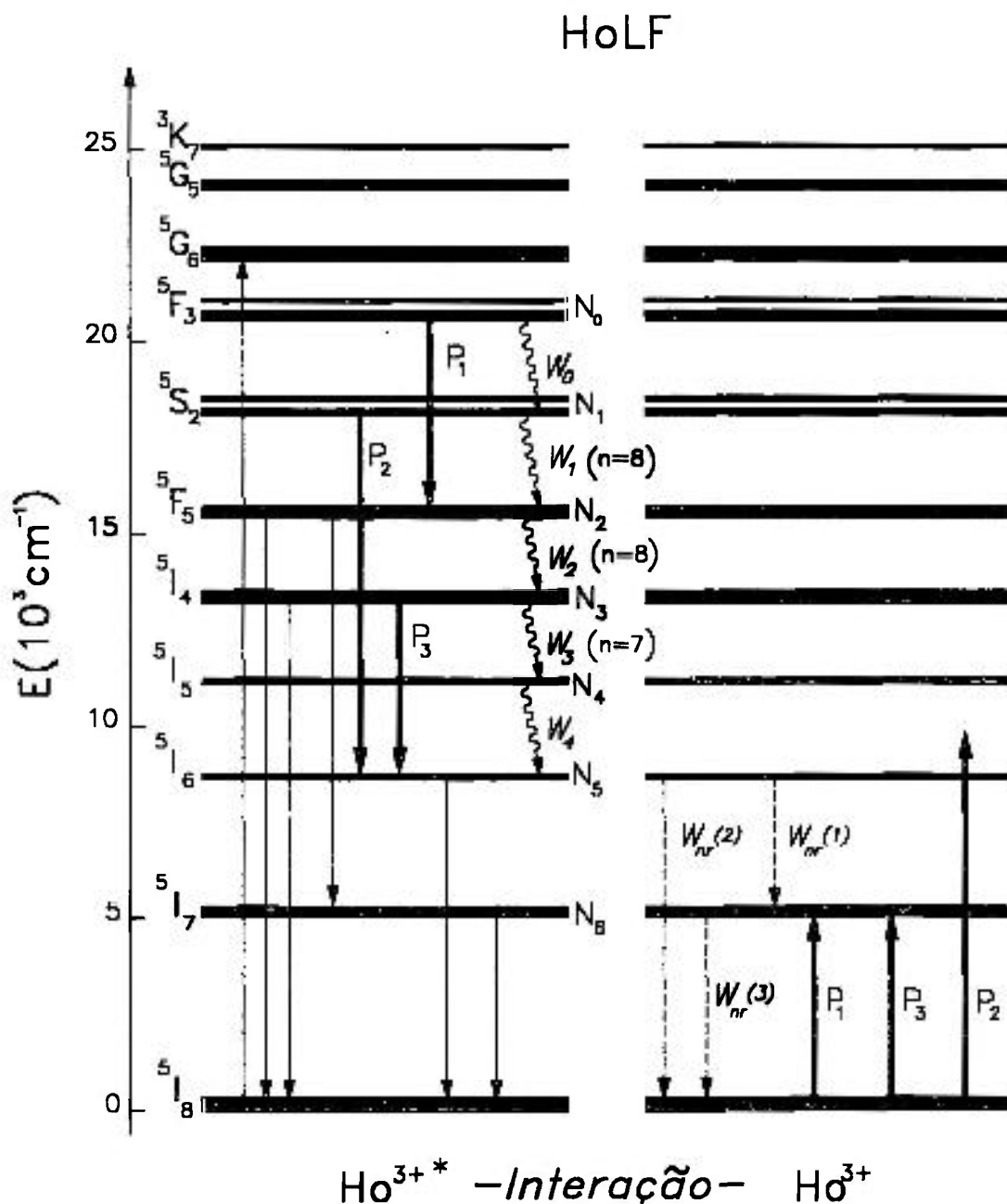


Fig II.10 Diagrama de níveis de energia dos íons de Hólmio no YLF. À esquerda indicam-se os processos intracentro (transições ópticas e multifônon) e à direita os processos de "cross-relaxation" intercentro (números 1 à 3), envolvendo um Hólmio vizinho. Os processos 1 e 3 são ressonantes e o processo 2 envolve um "mismatch" de energia.

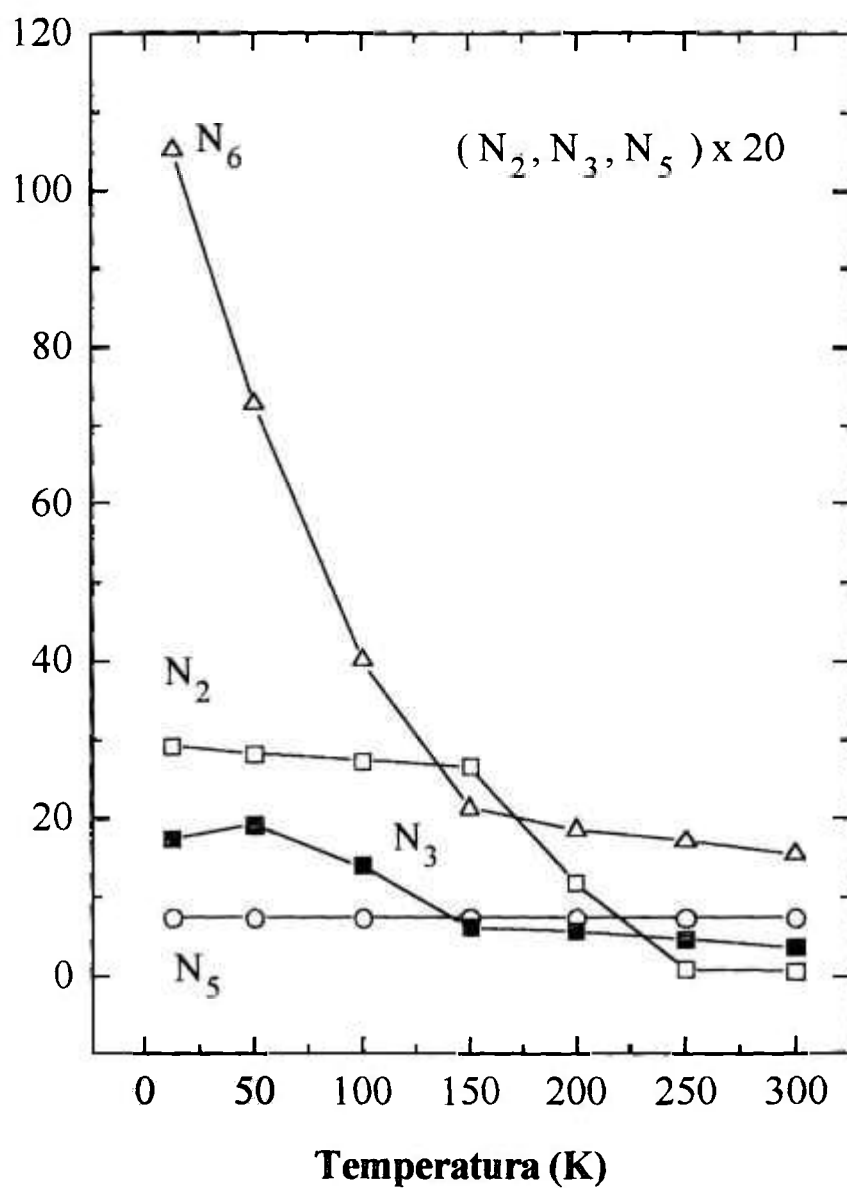


Fig II.11 Dependência das populações de equilíbrio N_j com a temperatura de alguns níveis fluorescentes verificados no HoLF.

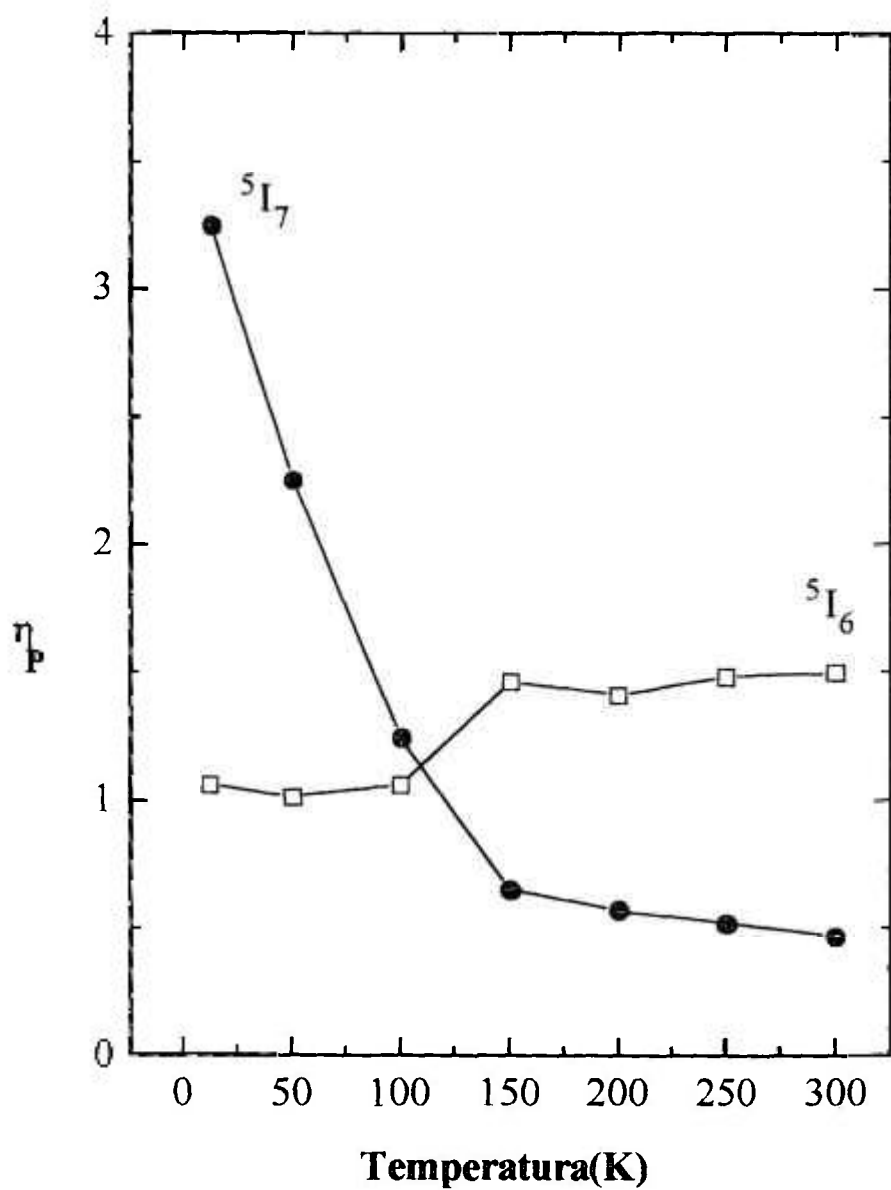


Fig II.12 Dependência das eficiências de população η_p para os níveis fluorescentes 5I_6 e 5I_7 do HoLF, com a temperatura.

Taxas Não Radiativas (s ⁻¹)		
	300K	12K
P ₁	2.17 x 10 ⁴	2.17 x 10 ⁴
P ₂	1.51 x 10 ⁵	-
P ₃	1.38 x 10 ⁴	1.38x 10 ⁴
W ₀	2.17 x 10 ⁴	1.5 x 10 ³
W ₂	6.11 x 10 ⁴	2.20 x 10 ⁴
W ₃	6.23 x 10 ⁵	<<1 x 10 ⁴
W _{nr} (1) (a)	≈0	6.25 x 10 ⁴
W _{nr} (2) (b)	8.86 x 10 ⁴	≈0
W _{nr} (3) (c)	635.6	566.9

(a) Ho³⁺ (⁵I₆) → (0→1) Mg⁺⁺(OH)⁻₂

(b) Ho³⁺ (⁵I₆) → (0→1→2) Mg⁺⁺(OH)⁻₂

(c) Ho³⁺ (⁵I₇) → (0→2) CHO⁻

Tabela II.12 Probabilidades de decaimento não-radiativo induzidos nos níveis ⁵I₆ e ⁵I₇ devido a presença de moléculas aceitadoras de energia.

Ho ³⁺ :YLF		τ _{exp} (μs)	
Level	T=300K		T=12 K
	(100%)	(1%)	(100%)
³ F ₅	23*	-	43
⁵ S ₂	6.5	54	-
⁵ F ₅	16	100	43
⁵ I ₄	1.6*	-	72*
⁵ I ₆	11.3*	2300	16*
⁵ I ₇	1600	17000	1400
	1400*		1600*

(-) não foi medido

(*) calculado do modelo para o HoLF

Tabela II.13 Tempos de vida experimentais (τ_{exp}) e calculados do modelo (*) proposto para o HoLF a 300 e 12 K.

II.4 CONCLUSÕES

Foi demonstrado neste modelo para o Ho^{3+} no cristal de HoLF a necessidade de três processos não-radiativos para desexcitação dos níveis $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$ que não podem ser justificados por processos multifônon intracentro (uma vez que a energia do gap envolve mais que 16 fônons locais). Assim as energias dos níveis $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$ devem migrar ($\text{Ho}^* - \text{Ho}$) para um íon de Ho^{3+} num sítio conveniente de onde é transferida para um centro aceitador de energia capaz de absorvê-la de maneira quase ressonante. Este centro pode ser um tipo particular de molécula com absorção correspondente às energias transferidas pelos níveis ($^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ e $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$) do Ho^{3+} . Este tipo particular de molécula deve ter um dipolo elétrico permanente e absorção fundamental entre 3650 e 2800 cm^{-1} de maneira que a energia seja transferida do estado eletrônico excitado do Ho^{3+} para a molécula via uma interação induzida (dipolo - dipolo) . Essas particularidades da molécula nos induzem a dizer que o centro aceitador de energia do HoLF contém um íon OH^- . Da observação do espectro de absorção, no infravermelho de 4000 a 1800 cm^{-1} , a 300 K, observou-se a presença de complexos $\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2^-$ em 3610 cm^{-1} e HCO^- em 3610, 2920 e 2850 cm^{-1} .

O $\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2^-$ constitui centros de armadilha para energia que provém do nível excitado $^5\text{I}_6$ do Ho^{3+} por 2 maneiras: 1) processo quase-ressonante de transferência de 3450 cm^{-1} ($^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$) com uma probabilidade $W_{\text{nr}}(1) = 6.25 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ à 12 K. 2); 2) uma sequência de duas transferências de energia (uma quase-ressonante de 3450 cm^{-1}) seguida de uma outra de (4802 - 5400 cm^{-1} do $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$), deixando a molécula $\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2^-$ no segundo estado vibracional ($n=2$) com uma probabilidade $W_{\text{nr}}(2)$ efetiva em altas temperaturas ($8.86 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ a 300K).

Outro tipo de impureza é responsável pelo quenching da luminescência do nível $^5\text{I}_7$, uma vez que o valor observado para a probabilidade de transferência de energia ($W_{\text{nr}}(3) = 635.6 \text{ s}^{-1}$ a 300 K), é duas ordens de grandeza menor que o observado para a desexcitação do nível $^5\text{I}_6$. Este centro aceitador é a molécula HCO^- presente no HoLF. Neste caso, é esperada uma probabilidade de transferência de energia quase-ressonante do nível $^5\text{I}_7$ excitando a molécula diretamente para o seu segundo estado vibracional ($n=0 \rightarrow 2$).

Eletrônico	-	Vibracional
$^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ (3450 cm ⁻¹)		(0→1) $Mg^{2+}(OH)^{-}_2$ (3610 cm ⁻¹)
$^5I_6 \rightarrow ^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ (3450 + 4802 cm ⁻¹)		(0→1→2) $Mg^{2+}(OH)^{-}_2$ (2 x 3610 cm ⁻¹)
$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ (5400 cm ⁻¹)		(0→2) HCO^- (2 x 2850 cm ⁻¹)

Concluindo, como a energia da transição $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ é equivalente a 16 fônons da rede de 331 cm⁻¹, um "quenching" por um processo multifônon não radiativo entre esses dois níveis, em temperaturas entre 10 a 300K é pouquíssimo provável. Por esse argumento, a única explicação razoável para o "quenching" da luminescência total do Hólmio, verificada no HoLiF₄ é a seguinte:

→a maioria da população dos íons de Hólmio no estado excitado é transferida, por mecanismos de "cross-relaxation", para os níveis 5I_6 e 5I_7 , que são níveis de tempos de vida altos (cerca de 2 e 16 ms, respectivamente). Esses níveis então, transferem sua energia para as moléculas HCO⁻ e Mg²⁺(OH)⁻, que por sua vez dissipam a energia absorvida em forma de calor para a rede. Este mecanismo segue uma eficiente repopulação não radiativa do estado fundamental dos íons de Hólmio.

A transferência da emissão 2.9 μm ($^5I_6 \rightarrow ^5I_7$) para as moléculas Mg²⁺(OH)⁻ é direta, enquanto a transferência da emissão 2.01 μm ocorre com o primeiro "overtone" da absorção da molécula HCO⁻.

As transferências de energia observadas são importantes, uma vez que podem diminuir a eficiência laser do material ativo que contém impurezas moleculares como as identificadas.

CAPÍTULO III

GGG:Yb:Tm:Ho

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III

SENSITIZAÇÃO DOS ÍONS DE HÓLMIO POR INTERMÉDIO DE ÍONS DE ITÉRBIO E TÚLIO NO GGG E ESTUDOS DE PERDAS DE ENERGIA POR "UP-CONVERSION"

III.1 PARTE EXPERIMENTAL

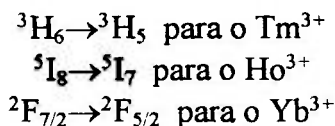
Os cristais de $Gd_{3-x-y-z}Yb_xTm_yHo_zGa_5O_{12}$ utilizados foram crescidos pelo método de Czochralski por C. Madej no laboratório da Universidade de Lyon. Os valores de x, y e z e as concentrações dos íons dopantes são indicados na **tabela III.1**.

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO NOMINAL			CONCENTRAÇÃO DETERMINADA		
	X(%)	Y(%)	Z(%)	Yb ³⁺	Tm ³⁺	Ho ³⁺
	Yb	Tm	Ho	10 ²⁰ cm ⁻³	10 ²⁰ cm ⁻³	10 ²⁰ cm ⁻³
45P	5	0	0	8.49	0	0
45T	5	0	0	7.01	0	0
46P	5	5	0	6.44	7.92	0
46T	5	5	0	8.46	8.74	0
51P	5	5	0.5	6.48	7.89	0.69
51T	5	5	0.5	7.70	8.87	0.76
53P	5	0	3	7.46	0	4.12
53T	5	0	3	8.62	0	4.64
54P	5	0	0.5	7.48	0	0.70
54T	5	0	0.5	8.04	0	0.74
55T	0	5	0	0		0

Tabela III.1 Composição química dos cristais de GGG utilizados.
P→amostras tiradas da base do “boule”
T→amostras tiradas do topo do “boule”

III.1.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS

A composição química cristalina foi obtida por meio de uma análise de espectroscopia de absorção. Para isto, selecionamos no espectro de absorção de cada íon uma transição particularmente intensa e isolada



para a qual calculamos o coeficiente de absorção no máximo da banda, para 2 amostras de 3 mm extraídas de cada extremo do cristal, "base" e "topo". A relação dos 2 coeficientes de absorção, K_T e K_P , é igual a relação das concentrações C_T e C_P do íon no topo e na base.

$$\frac{K_T}{K_P} = \frac{C_T}{C_P} \quad \text{III.1}$$

O conhecimento de C_T/C_P conduz à determinação do coeficiente de segregação de cada íon luminescente: 1.316 para o Itérbio; 1.464 para o Hólmio e 2.245 para o Túlio.

Em seguida, determina-se a concentração C_T e C_P de cada íon em cada cristal aplicando-se as relações:

$$\begin{aligned} C_T &= C_0 \left[1 - \frac{M_1}{M'_0} \right]^{K_e-1} \\ C_P &= C_0 \left[1 - (M_1 + M_T + M_2) / M'_0 \right]^{K_e-1} \\ \frac{C_P}{C_T} &= \left[\frac{1 - M_1 / M'_0}{1 - (M_1 + M_T + M_2) / M'_0} \right]^{K_e-1} \end{aligned} \quad \text{III.2}$$

onde:

- M_T e M_P são as massas das partes "topo" e "base", indicados na **Fig III.1**. A parte superior do cristal tem massa M_1 e a parte situada entre as 2 amostras tem massa M_2 . A massa total do banho inicial é M'_0 .

- C é a concentração molar que é determinada a partir de $C_0 = k C'_0$ onde C'_0 é a concentração inicial do íon terra rara (TR) no "melting".

$$C'_0 = 2 \times \frac{6.022 \times 10^{20} \times \text{massa do (TR)}_2\text{O}_3}{\text{Peso atômico do (TR)}_2\text{O}_3} \quad \text{III.3}$$

e k_e está relacionado ao coeficiente de segregação pela relação:

$$k_e = k \frac{\rho'}{\rho}$$

III.4

onde $\rho = 7.1 \text{ g/cm}^3$ é a densidade do sólido e $\rho' = 6 \text{ g/cm}^3$ é a densidade do líquido.

De **III.1** determinamos então o valor de k_e , de **III.4** determinamos k , sabendo o valor de C_0 a partir de **III.3** determinamos C_T e C_P .

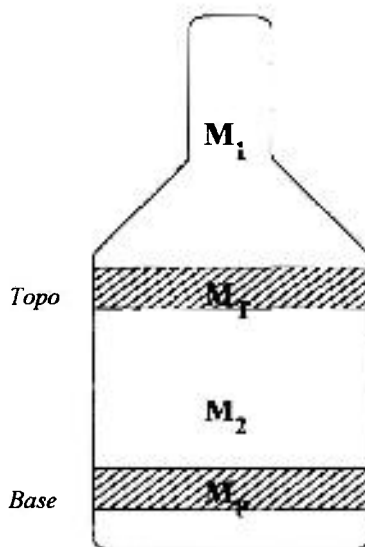


Fig III.1 Disposição dos cristais de GGG.

III.1.2 MEDIDAS DA EVOLUÇÃO TEMPORAL DA LUMINESCÊNCIA

III.1.2.1 Fonte de Excitação

Como fonte primária de excitação utilizamos um laser de **Nd:YAG** da QUANTEL YG 580, com pulsos de 15 ns com 900 mJ em $1.06\mu\text{m}$.

Com a utilização de um sistema de espelhos dicróicos e um cristal dobrador de frequência gerou-se o segundo harmônico em $532\mu\text{m}$ com 390 mJ de energia. Na **fig. III.2** é apresentado o esquema completo do sistema de bombeamento.

A esse laser é acoplado um **laser de corante** da marca QUANTEL DATACHROM 5000, sintonizável na região do visível e ultravioleta próximo, com uma resolução espectral da ordem de 0.3 cm^{-1} . O esquema do laser de corante é mostrado na **Fig III.3**. Para se estender ainda mais sintonia do sistema para o infravermelho próximo, utilizou-se uma **célula Raman de hidrogênio**, com pressão de $\cong 30 \text{ bars}$ (**Fig III.4**). Na célula ocorre o espalhamento Raman estimulado onde ocorrem deslocamentos de múltiplos da energia vibracional da molécula de hidrogênio (4155 cm^{-1}). O feixe emergente é coerente e deslocado em energia de $\pm n \times 4155 \text{ cm}^{-1}$ onde n é a ordem do processo. Ocorre assim, um

deslocamento "Stokes" toda vez que a energia do feixe gerado for inferior à energia do feixe do laser de corante e um deslocamento "anti-Stokes" quando a energia do feixe gerado for superior à do laser de corante. Os termos "Stokes" 1, 2,.. correspondem a $n = -1, -2, ..$ e os termos "anti-Stokes" 1,2,.. correspondem aos valores $n = 1, 2, ...$. Pode-se gerar o primeiro e segundo "Stokes" sem problemas. O "Stokes" é convenientemente gerado com a utilização de um corante com maior potência de saída como por exemplo Rodamina 590. As flutuações de intensidade em "Stokes" 1 são da ordem de 10%, em "Stokes" 2 de 20% e "Stokes" 3 de 30%. A região de sintonia do sistema é indicada na Fig III.5, e permite cobrir o intervalo de excitação entre 210 e 1900 nm.

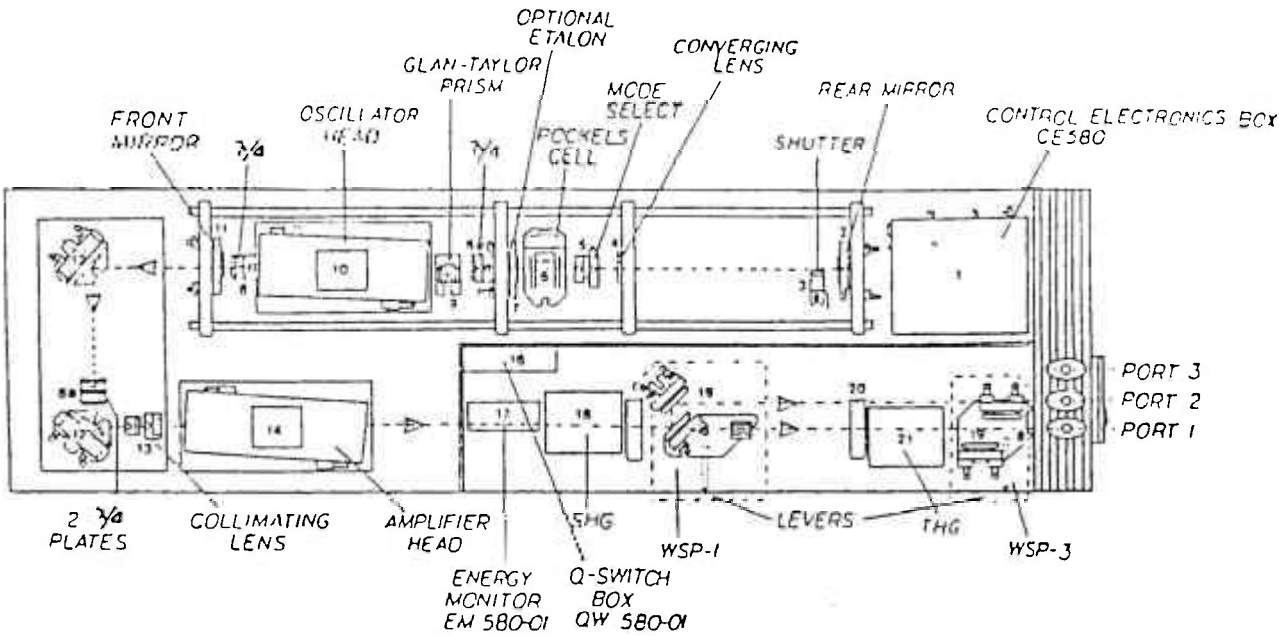


Fig III.2 Esquema do laser de bombeio.

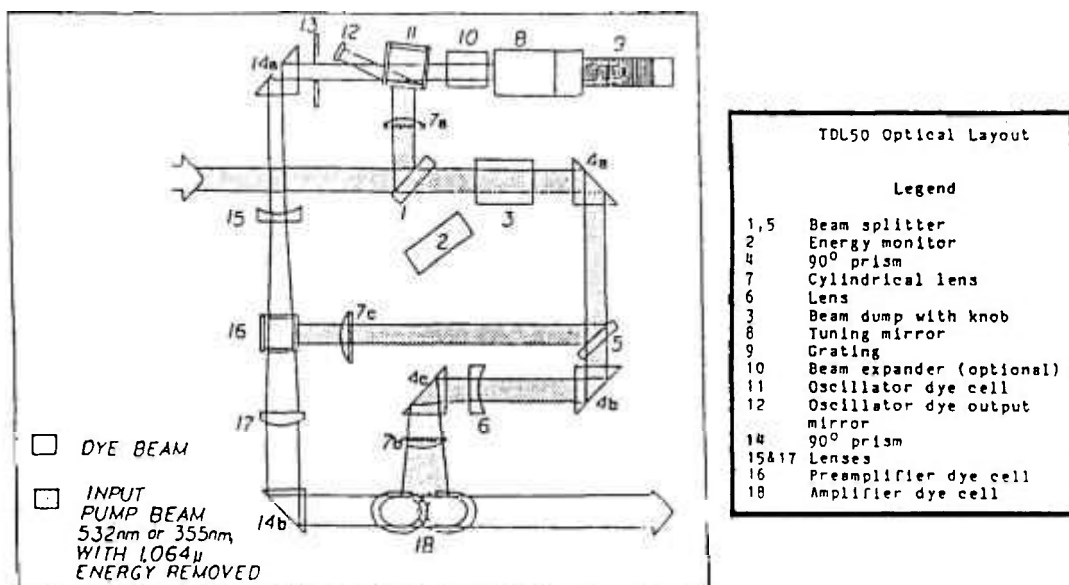


Fig III.3 Esquema do laser de corante.

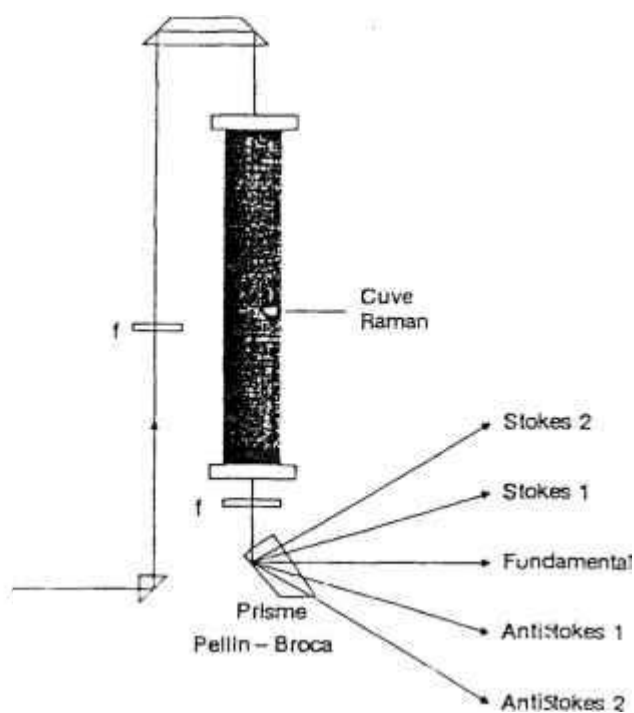


Fig III.4 Célula Raman de hidrogênio.

The Quantel DATACHROM-5000 Spectrum

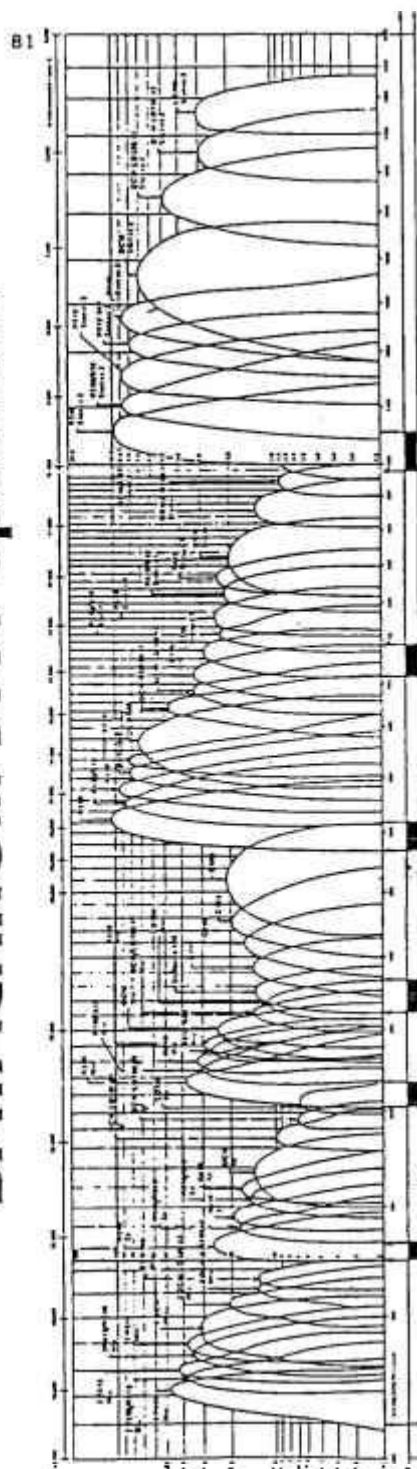


Fig III.5 Região de sintonia do laser de corante com célula Raman.

III.1.2.2 Detecção e Tratamento do Sinal de Fluorescência Visível e Infravermelho

No domínio espectral compreendido entre 400 e 850 nm, a fluorescência foi analisada utilizando-se um **monocromador JOBIN-YVON HRS1 de 1m**. Na região do IR utilizou-se um detector de InSb e no visível uma **fotomultiplicadora EMI 9789**. De 1 a 2 μ m, utilizou-se o monocromador **JOBIN-YVON H20 FIR de 0.25m**. Como detector, nessa região, utilizou-se uma **célula de germânio refrigerada a nitrogênio líquido NORTH COAST ADC 430 H S**, sensível no intervalo de 900 a 1700 nm e com tempo de resposta de 200 ns. Foram utilizados também, filtros interferenciais em 2.0 e 1.8 μ m e o **detector de InSb refrigerado a nitrogênio líquido da JUDSON INFRARED INC. modelo J10-D**, com tempo de resposta de 1 μ s.

A energia do feixe de excitação foi medida utilizando-se um detector de potência **SCIENTECH** e um detector piroelétrico **MOLECTRON J3-05**.

A aquisição dos dados dos decaimentos fluorescentes foi efetuada com um **osciloscópio LECROY 9400** (banda passante 175 MHz) conectado ou a um **boxcar**, ou a um **multicanal STANFORD SCIENTECH INSTRUMENTS SR-430**, interfaceados com um **computador**.

Os sistemas de medida de emissão e tempo de vida são apresentados nas **figuras III.6 e III.7**, respectivamente.

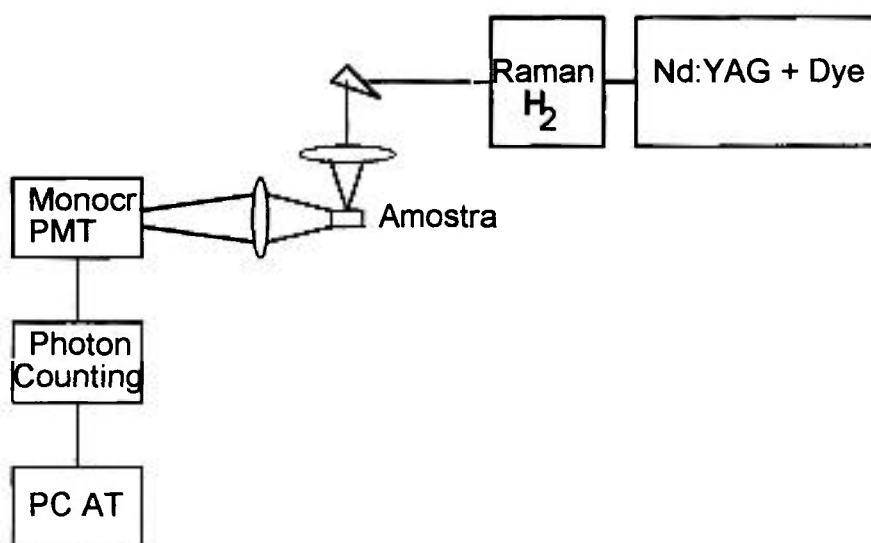


Fig III.6 Sistema de medida de emissão

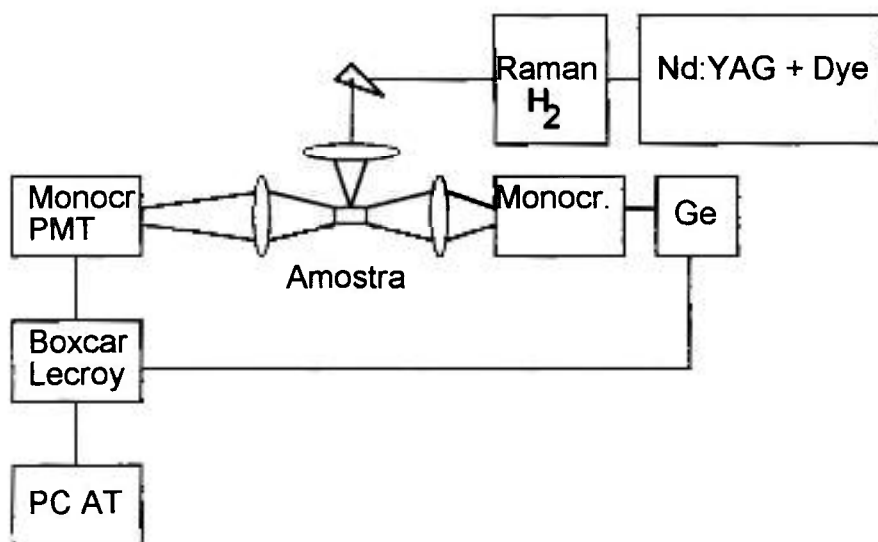


Fig III.7 Sistema de medida de decaimento fluorescente.

RESULTADOS OBTIDOS

III.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nesse novo sistema, os íons de Hólmio são íons ativadores, e os íons de Itérbio e Túlio são sensitizadores. A importância da utilização do íon de Itérbio como sensitizador vem do fato de sua única absorção poder ser excitada por um laser de diodo sintonizado entre 920 e 975 nm. A composição mais indicada dos íons sensitizadores e ativadores, bem como a compreensão dos processos de transferência de energia entre estes íons, foi o objeto de estudo nesse terceiro capítulo.

Nesse estudo, nós mostramos que os processos de transferência de energia $\text{Yb} \rightarrow \text{Tm}$ e $\text{Yb} \rightarrow \text{Ho}$ que ocorrem no GGG, conduzem a um aumento da fluorescência do Hólmio no infravermelho, ou seja, contribuem para a emissão laser $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ em 2 μm .

Contudo, a presença de íons sensitizadores pode introduzir alguns tipos de perdas. Uma fonte de perdas, por exemplo, é o "back-transfer" $\text{Ho} \rightarrow \text{Tm}$ quando a concentração de Tm é aumentada⁽⁵⁰⁾. Outra importante fonte de perdas é originária dos processos de "up-conversion", que foram recentemente identificados em sistemas contendo Tm/Ho ^(51,52) e descritos freqüentemente em sistemas Yb/Er ^(53,54,55), Yb/Tm ^(56,57) ou Yb/Ho ⁽⁵⁸⁾. Nós identificamos alguns processos de "up-conversion" do nível do Yb no infravermelho para os níveis do Tm (ou Ho) no visível, medimos as eficiências quânticas destes processos e analisamos a dinâmica dos estados excitados induzidas pela excitação com laser pulsado de 15 ns.

III.2.1 ESTUDO ESPECTROSCÓPICO

O íon de Itérbio no GGG apresenta apenas uma banda de absorção maior intensidade centrada em 970 nm, correspondente a transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (**Fig III.8**).

Os espectros de absorção óptica dos íons de Túlio nos cristais de GGG:Yb/Tm e de Hólmio nos cristais de GGG:Yb/Ho são mostrados na **Fig III.9 a e b** em todo seu intervalo.

Na **Fig III.10 a e b** apresentam-se os espectros de emissão Stokes e anti-Stokes estudados, nesse capítulo, sob excitação laser em diferentes níveis.

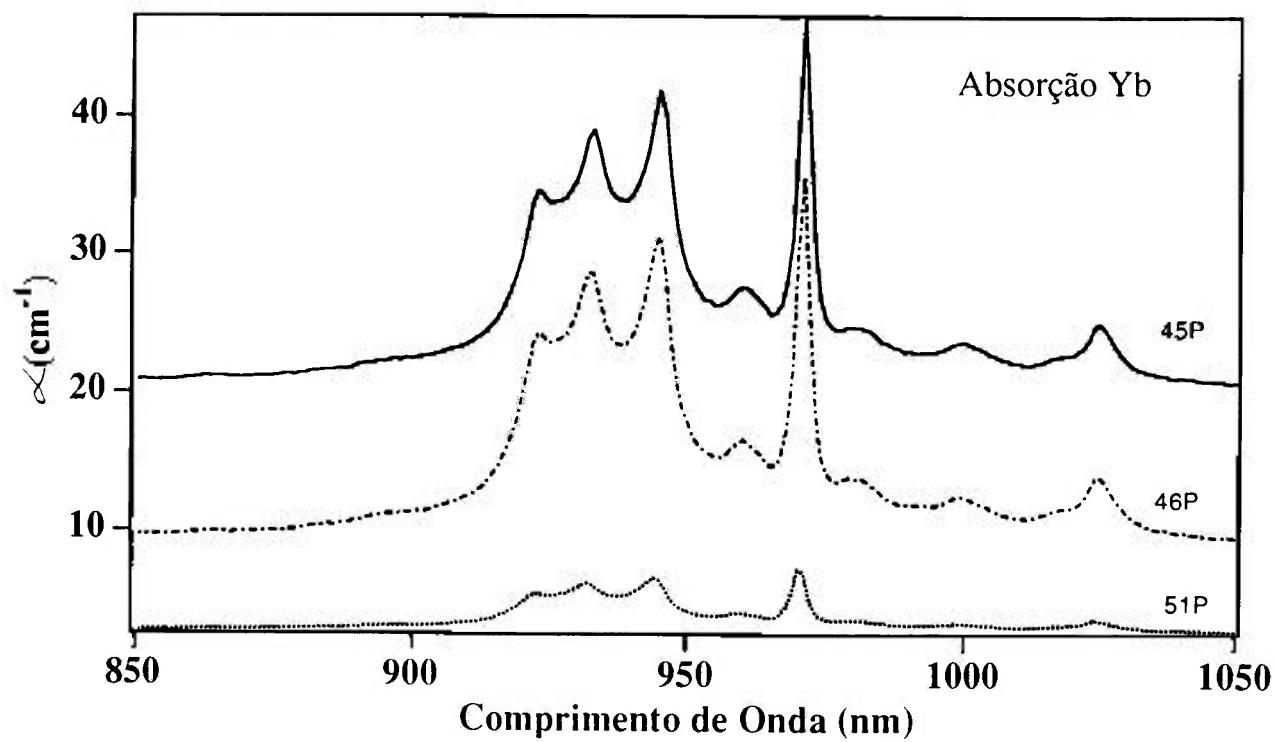


Fig III.8 Espectro de absorção do Yb^{3+} nos cristais, a) GGG:Yb (45P), b) GGG:Yb:Tm (46P) e c) GGG:Yb:Tm:Ho (51P).

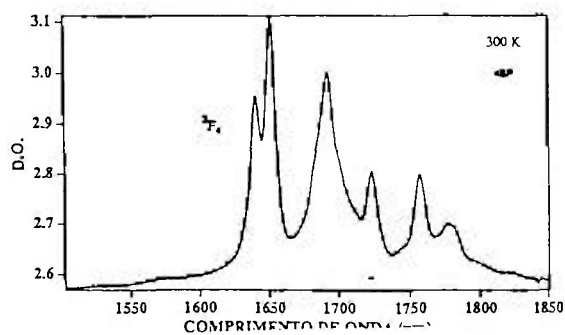
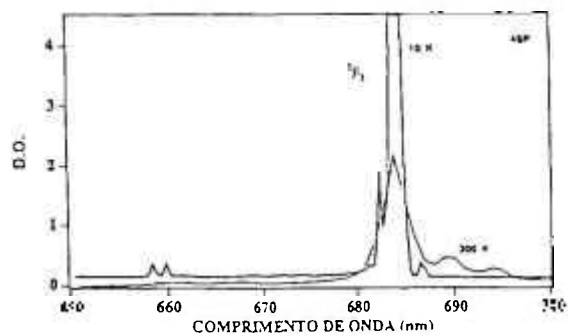
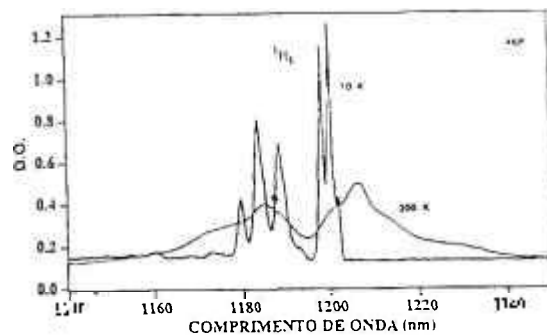
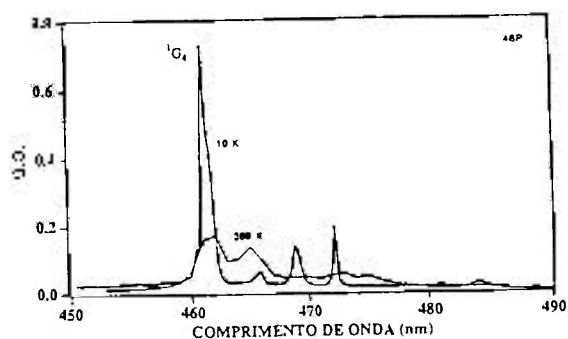
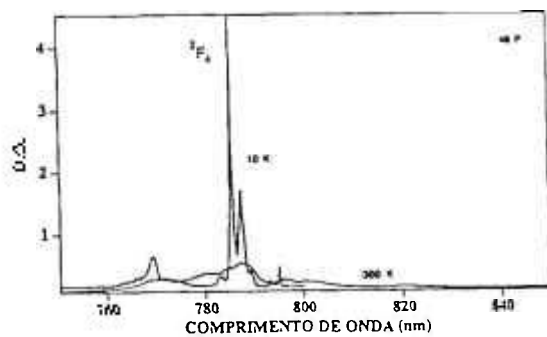
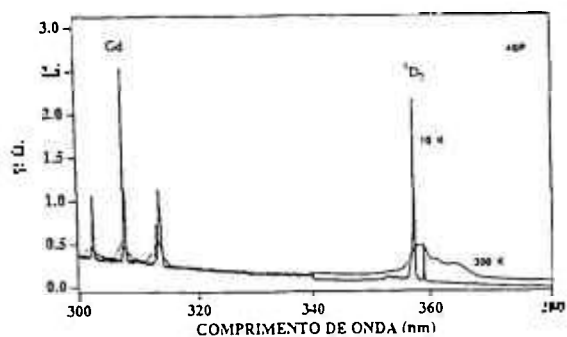


Fig III.9 a) Espectros de absorção óptica a 300 e 10 K das transições do Tm^{3+} no $\text{GGG:5\%Yb:5\%Tm}$.

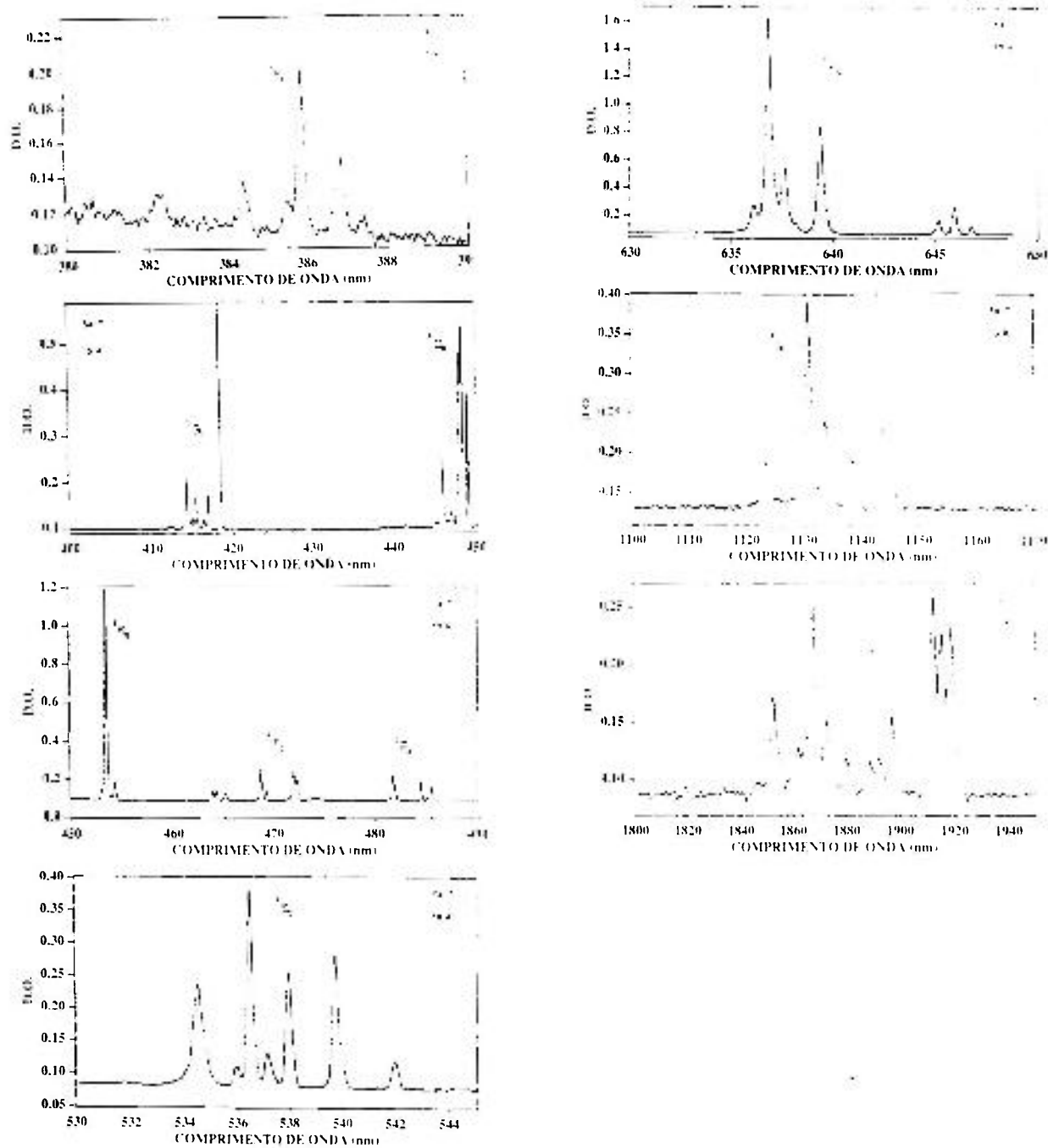
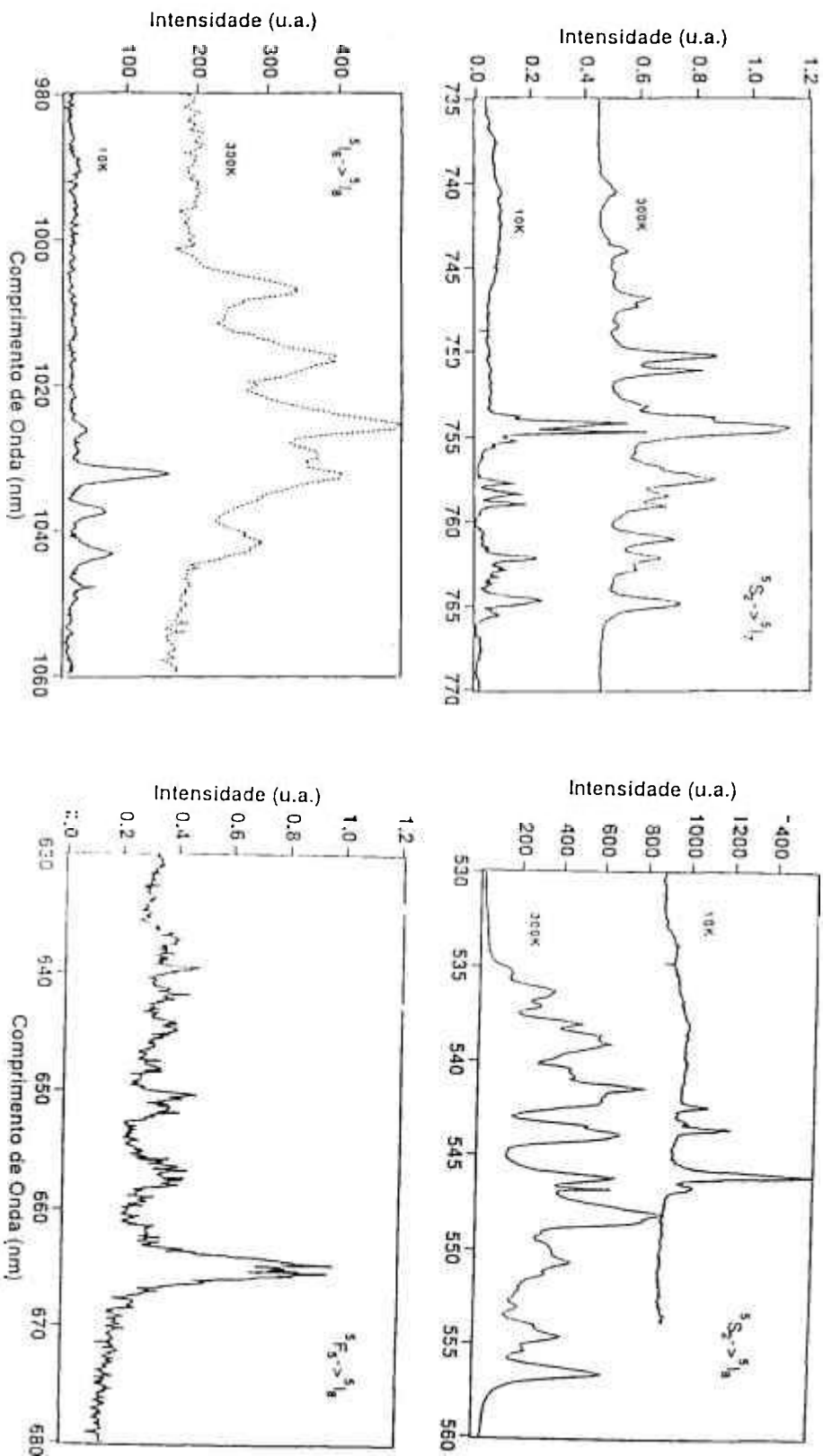


Fig III.9 b) Espectros de absorção a 10 K do Ho^{3+} no $\text{GGG:5\%Yb:0.5\%Ho}$.

Fig III.10 a) Espectros de emissão Stokes das transições $5S_2 \rightarrow 5I_7$ (300 e 10 K), $5S_2 \rightarrow 5I_8$ (300 e 10 K), $5I_6 \rightarrow 5I_8$ (300 e 10 K), e $5F_5 \rightarrow 5I_8$ (300 K) do Ho^{3+} no GGG:Yb:Ho com excitação em 462 nm a 300 K



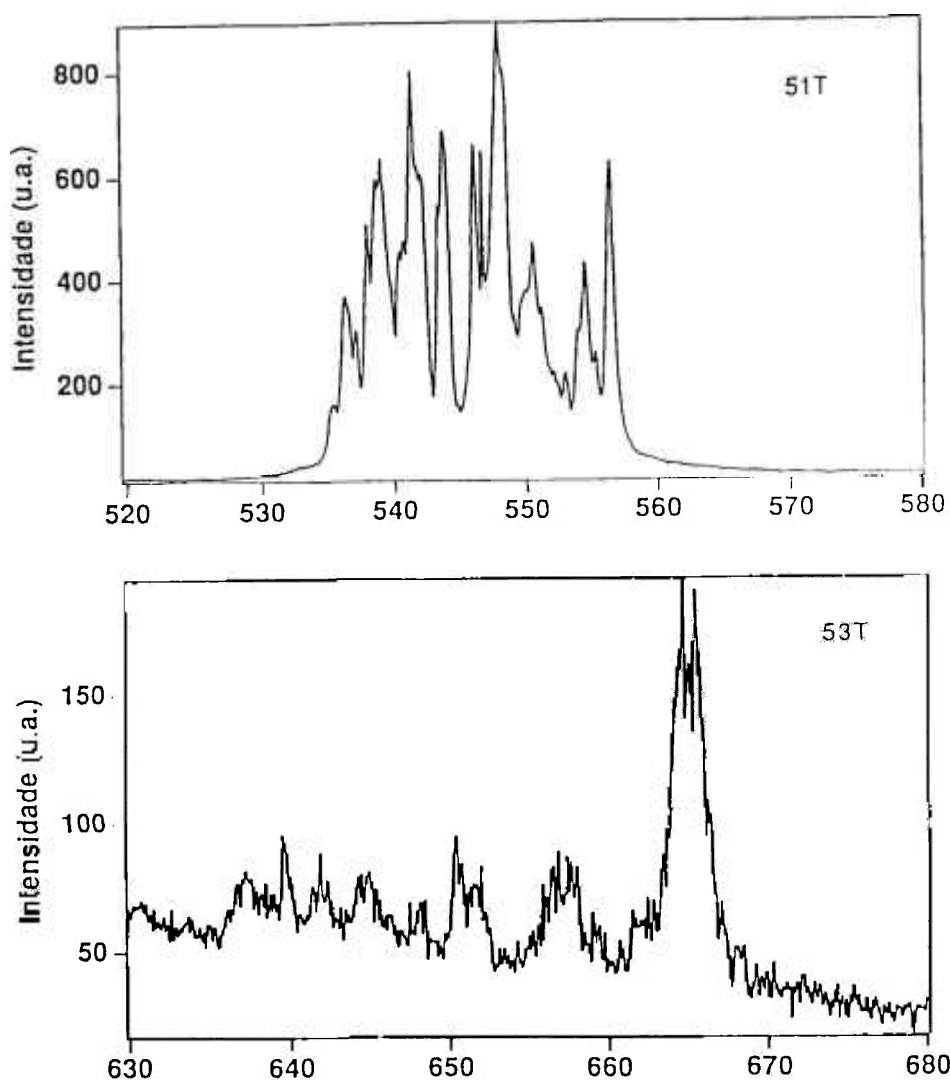


Fig III.10 b) Espectros de emissão anti-Stokes das transições $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ (300 K) no GGG:5%Yb:5%Tm:0.5%Ho, e $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ (300 K) no GGG:5%Yb:3%Ho com excitação em 975 nm.

III.2.2 PROCESSOS DE "DOWN-CONVERSION" NOS SISTEMAS Yb/Tm, Yb/Ho, Tm/Ho E Yb/Tm/Ho

III.2.2.1 Constatação do Processo de Transferência de Energia a partir da evolução temporal das luminescências do Yb/Tm/Ho.

-Dinâmica do doador (Yb³⁺):

Na amostra de GGG:Yb (5%), a evolução temporal da população do estado excitado $^2F_{5/2}$ (Yb) após uma excitação pulsada (15 ns) em 975 nm, é exponencial com constante de tempo: $\tau = 1.47$ ms.

Nas amostras de GGG codopadas com Yb/Tm ou Yb/Ho, a fluorescência é fortemente não exponencial (Fig III.11). A explicação para esse fato é a ocorrência de processos de transferência de energia Yb→Tm e Yb→Ho exemplificados na Fig III.12.

TRANSFERÊNCIA (1) $^2F_{5/2}$ (Yb), 3H_6 (Tm) → $^2F_{7/2}$ (Yb), 3H_5 (Tm)

TRANSFERÊNCIA (2) $^2F_{5/2}$ (Yb), 5I_8 (Ho) → $^2F_{7/2}$ (Yb), 5I_6 (Ho)

Estas transferências são não ressonantes: o "gap" de energia entre o pico de emissão da transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Yb e o pico de absorção do Ho ($^5I_8 \rightarrow ^5I_6$), é 900 cm⁻¹ e o "gap" de energia dessa transição do Yb com a absorção do Tm ($^3H_6 \rightarrow ^3H_5$) é 1400 cm⁻¹ (Fig III.13).

Para as amostras duplamente dopadas Yb/Ho e Yb/Tm, a evolução temporal da fluorescência do nível $^2F_{5/2}$ do Yb³⁺ foi ajustada pela expressão de YOKOTA-TANIMOTO^(34,59):

$$N_D(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) - bt^{1/2} \left(\frac{1 + 10.87x + 15.50x^2}{1 + 8.743x} \right)$$

$$\text{com } b = (-4/3)\pi^{3/2} C_{Ho} R_{DA} \tau^{-1/2}$$

III.5

$$x = D(Yb - Yb) R_{DA}^{-2} \tau^{1/3} t^{2/3}$$

$$D(Yb - Yb) = kC_{Yb}^{4/3}$$

- ⇒ onde $\tau = 1.47$ ms
- ⇒ C_{Ho} é a concentração de Hólmio;
- ⇒ C_{Yb} é a concentração de Yb;
- ⇒ $D(Yb-Yb)$ é a constante de difusão do Yb;
- ⇒ R_{DA} é o raio crítico da interação dipolo-dipolo do Yb/Ho.

A utilização da expressão de Yokota-Tanimoto é justificada pelo fato da concentração de íons de Yb³⁺ ser alta (5%) ocasionando, o processo de difusão de energia.

Na **tabela III.2** estão apresentados os resultados dos ajustes dos processos de “down-conversion” a partir da excitação da transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Yb; também são indicados os valores dos raios críticos de interação (R_{DA}), as constantes de difusão (K), as eficiências de transferência de energia. Tais eficiências foram calculadas sabendo-se o tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ (Yb) nas amostras de GGG:Yb³⁺ (τ_{Yb} =1.47 μ s), e comparando-se com o valor do tempo de vida do $^2F_{5/2}$ (τ''_{Yb}) nas amostras dopadas com Ho e Ho/Tm, ou seja:

$$\eta = 1 - \frac{\tau''_{Yb}}{\tau_{Yb}}$$

TRANSFERÊNCIA	AMOSTRA	$R_{DA}(\text{\AA})$	$k(10^{-39} \text{cm}^6 \text{s}^{-1})$	$\eta(\%)$
Yb→Tm	5%Yb,5%Tm	10.9	0.3	96
Yb→Ho	5%Yb,3%Ho	11.4	0.558	83
Yb→Ho	5%Yb,0.5%Ho	12.2	0.76	97

Tabela III.2 Valores do raio crítico de interação dipolo-dipolo (R_{DA}), constante de difusão entre doadores (k) e eficiência de transferência de energia entre Yb-Tm e Yb-Ho (η), obtidos pelo ajuste pela fórmula de Yokota-Tanimoto.

Os dados experimentais e os ajustes são mostrados na **Fig III.14**.

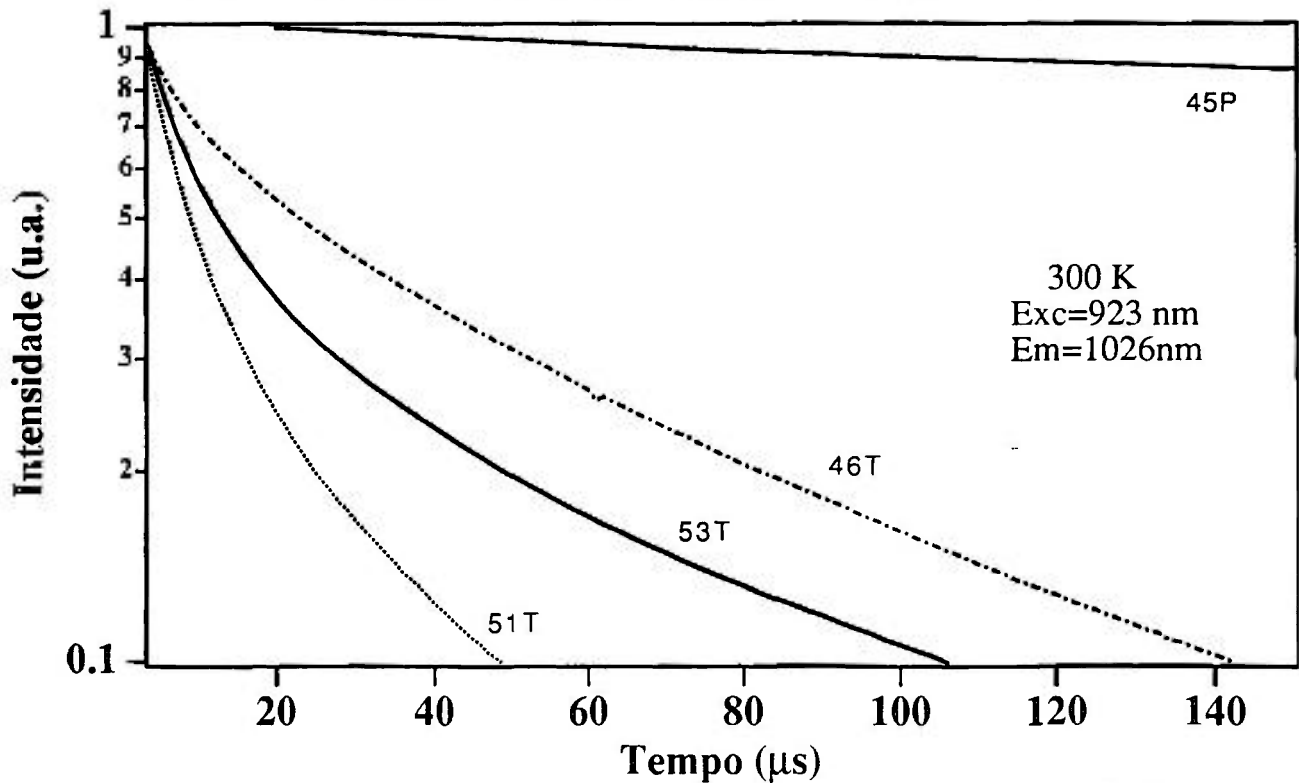


Fig III.11 Evolução temporal da luminescência do Yb no GGG dopado Yb (45P), Yb/Tm (46P), Yb/Ho (53T) e Yb/Tm/Ho (51T).

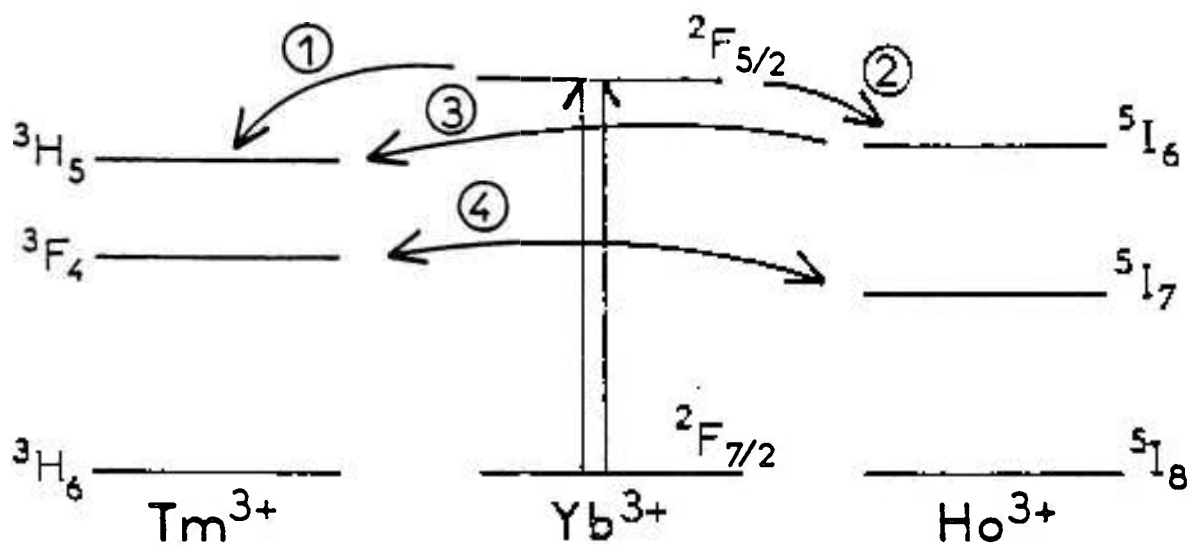


Fig III.12 Transições de energia entre os ions Yb/Tm/Ho.

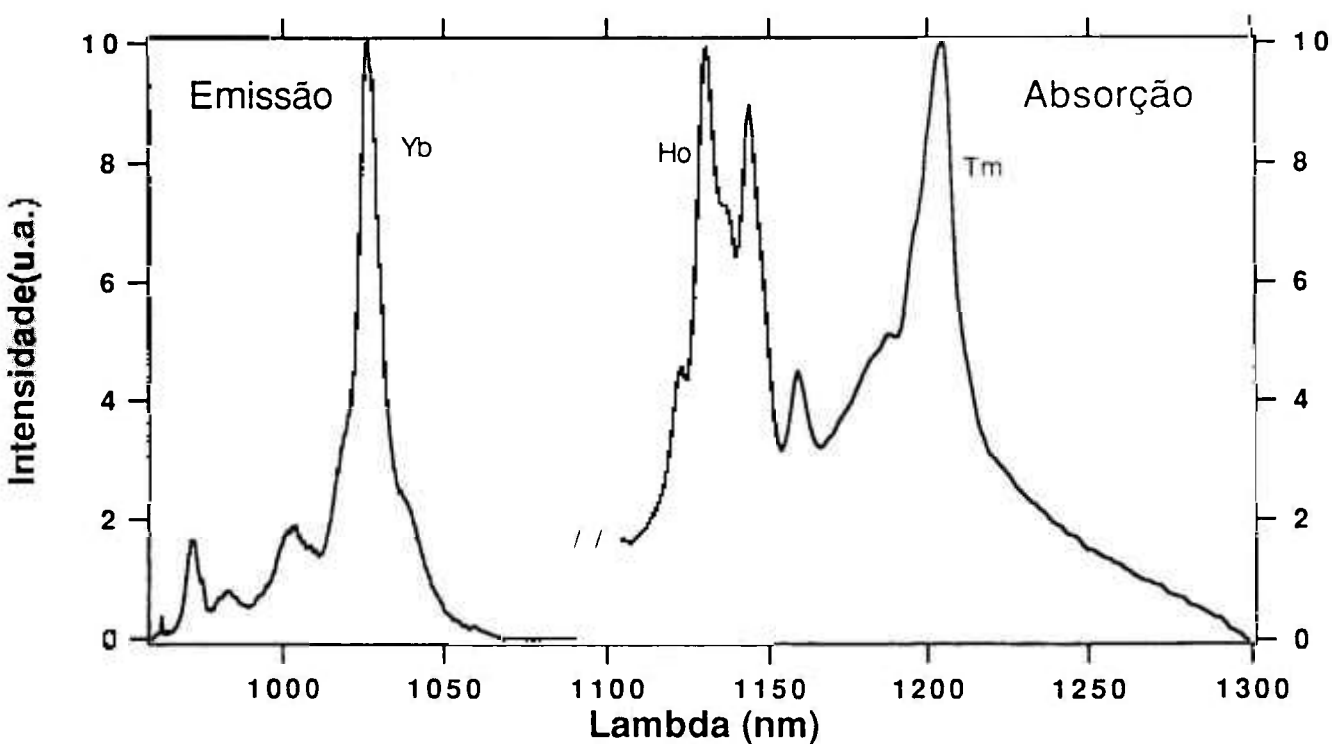


Fig III.13 Comparação espectral entre a emissão do Yb e a absorção do Tm e Ho.

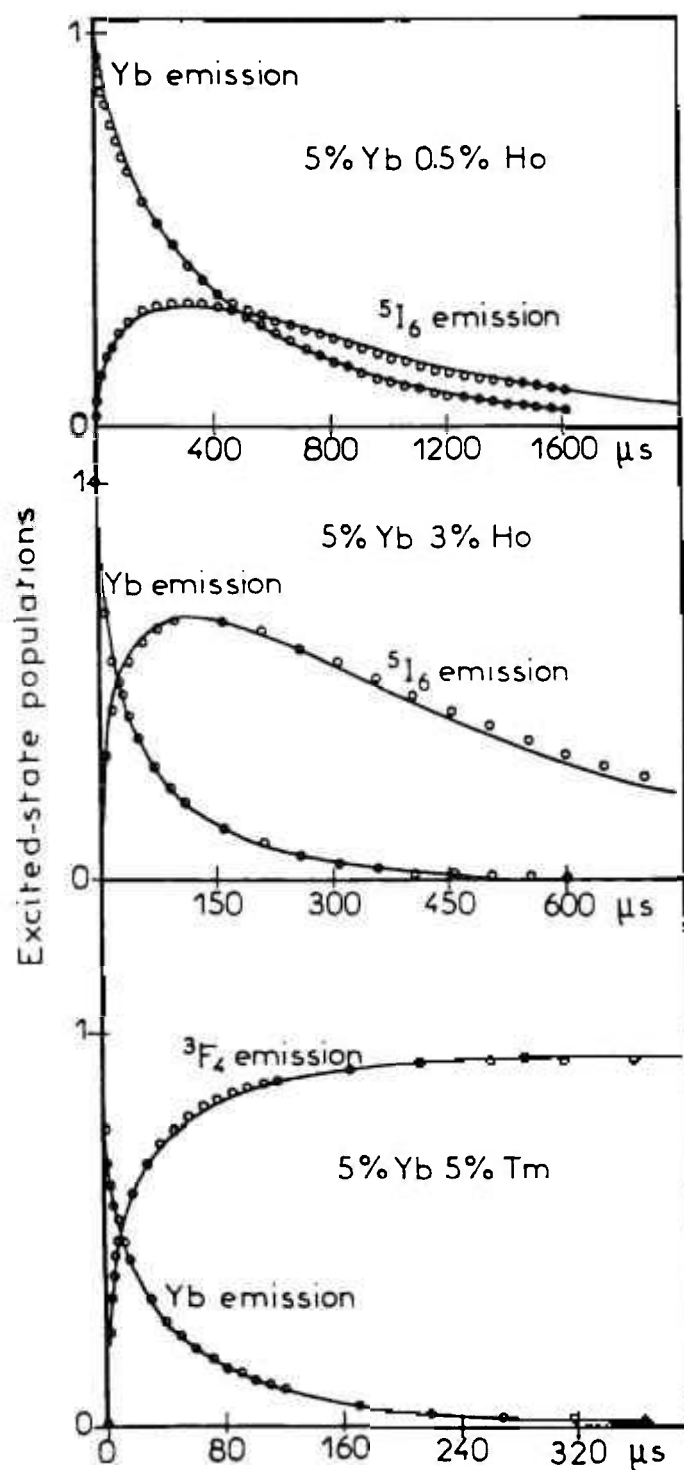


Fig III.14 Evolução temporal das populações dos níveis no infravermelho após excitação pulsada no Itérbio.

-Dinâmica dos Aceitadores (Ho e Tm) (método de Chandrasekhar)

A evolução temporal da população dos níveis aceitadores 5I_6 (Ho) e 3F_4 (Tm) foi ajustada com a seguinte equação:

$$N_A(t) = \int_0^t e^{-(t-t')} K_A(t') dt' \quad \text{III.6}$$

onde $e(t) = -(N_D + N_D/\tau)$ é a taxa de transferência no tempo t (N_D é a população de doador dado pela expressão III.5 e $K_A(t)$ é a resposta do nível aceitador para uma excitação direta δ e é dada por:

$$K_A(t) = \exp(-t/\tau_A) \quad \text{III.7}$$

sendo τ_A o tempo de vida do aceitador, que é 550 μ s para o nível 5I_6 do Ho no GGG:5%Yb:0.5%Ho, e 9 ms para o nível 3F_4 do Tm para a amostra de GGG:5%Yb:5%Tm a 300 K.

Na amostra dopada com Yb/Tm/Ho as transferências (1) e (2) coexistem porém a transferência (2) é seguida pela transferência (3):

TRANSFERÊNCIA (3) 5I_6 (Ho), 3H_6 (Tm) $\rightarrow$ 5I_8 (Ho), 3H_5 (Tm)

Através de uma comparação da curva de decaimento do nível 5I_6 (Ho) da amostra dopada 5%Yb/0.5%Ho, com a curva da amostra triplamente dopada 5%Yb/5%Tm/0.5% Ho, após excitação da transição $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$ (Ho) (**fig. III.15**), verifica-se que o decaimento do nível 5I_6 (Ho) é muito rápido na segunda amostra (eficiência quântica de transferência de 90 %). Isto ocorre devido à transferência Ho $\rightarrow$ Tm, processo (3), que é explicado pelo "overlap" entre a emissão 5I_6 e a absorção 3H_5 na região próxima a 1200 nm (**Fig III.16**).

III.2.2.2 Propriedades Espectrais e Parâmetros de Intensidade do Ho:GGG e Tm:GGG

Através dos espectros de absorção e de acordo com a teoria de Judd-Ofelt (apêndice 1), as intensidades de oscilador e os parâmetros de intensidade do campo cristalino do GGG:Ho, assim como as probabilidades de transição eletrônica e os tempos de vida radiativos, foram calculados por W. Qingyuan et al (60) são apresentados na **tabela III.3**.

Nós calculamos estes mesmos parâmetros para o GGG:Tm, adotando o método descrito na referência 61 (e incluído no apêndice 1) e ainda a razão de ramificação de cada canal luminescente desse cristal, e apresentamos os dados obtidos na **tabela III.4**.

Transição	A(s ⁻¹)	$\tau_{\text{rad}}(\text{ms})$	$\tau_{\text{exp}}(\text{ms})$
⁵ I ₇ - ⁵ I ₈	94.80	10.55	9.4
⁵ I ₆ - ⁵ I ₈	29.40	3.34	0.52
- ⁵ I ₇	23.40	42.74	
⁵ I ₅ - ⁵ I ₈	81.70	12.24	
- ⁵ I ₇	109.40	9.14	
- ⁵ I ₆	6.53	153.14	
⁵ I ₄ - ⁵ I ₈	11.60	86.21	
- ⁵ I ₇	53.50	18.69	
- ⁵ I ₆	38.86	25.73	
- ⁵ I ₅	4.96	201.61	
⁵ F ₅ - ⁵ I ₈	2309.30	0.43	0.99
- ⁵ I ₇	528.24	1.89	
- ⁵ I ₆	114.15	8.76	
- ⁵ I ₅	9.13	109.53	
- ⁵ I ₄	0.10	10.00	
⁵ S ₂ - ⁵ I ₈	1616.52	0.62	0.072
- ⁵ I ₇	1060.24	0.96	
- ⁵ I ₆	177.93	0.56	
- ⁵ I ₅	44.10	22.68	
- ⁵ I ₄	0.35	21.34	
⁵ F ₅	0.35	2857.14	

Tabela III.3 Probabilidades de transição radiativa e tempos de vida do Ho³⁺ medidos experimentalmente para a amostra de GGG:Yb(5%):Ho(0.5%) a 300K⁽⁶⁰⁾.

A probabilidade total de transição $1/\tau$ de um dado nível é:

$$\frac{1}{\tau_i} = \sum_j (A_{ij} + W_{ij})$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = \sum_j A(i, j) \quad \text{III.8}$$

onde A_{ij} e W_{ij} são as probabilidades de decaimento radiativo e não radiativo, respectivamente ($i \rightarrow$ nível inicial e $j \rightarrow$ nível final).

A probabilidade A_{ij} é calculada a partir dos parâmetros de Judd-Ofelt da transição de dipolo elétrico forçado pela fórmula:

$$A(J; J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3(2J+1)\hbar} \frac{n(n^2+2)^2}{9\lambda^3} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t (\langle SLJ || U^{(t)} || S' L' J' \rangle)^2 \quad \text{III.9}$$

Neste caso, nós utilizamos os elementos de matriz reduzida dos tensores unitários $U^{(t)}$ ($t=2, 4, 6$) dados na referência 13.

Os parâmetros de Judd-Ofelt foram calculados a partir da comparação da intensidade de oscilador de absorção obtidos experimentalmente dos espectros de absorção ótica com a intensidade de oscilador teórica calculada pelo método de Judd-Ofelt (anexo 1). Os valores obtidos para o Tm no GGG são:

$$\begin{aligned} \Omega_2 &= 1.85 \times 10^{-21} \text{cm}^2 \\ \Omega_4 &= 9.61 \times 10^{-21} \text{cm}^2 \\ \Omega_6 &= 7.36 \times 10^{-21} \text{cm}^2 \end{aligned} \quad \text{III.10}$$

A discrepância com os valores teóricos encontrada para as intensidades de oscilador foi de 9%.

O tempo de vida de desexcitação espontânea τ em III.8, para um determinado nível do Ho ou Tm, foi obtido pelo ajuste da evolução temporal após a excitação direta pulsada (quando ela é não exponencial) com a utilização da expressão de *Yokota-Tanimoto*, na qual nós fazemos a simplificação $D=0$. Com o valor obtido, determinamos, a partir da fórmula III.8, os valores das taxas de relaxação multifônon para o Tm e Ho.

O estudo da relaxação multifônon das terras raras em vários materiais ⁽⁶³⁾ apresenta uma dependência exponencial com a energia do “gap” ΔE , e é da forma ⁽⁶⁴⁾:

$$W_{nr} = W_{nr}(0)e^{-\alpha\Delta E} \quad \text{III.10}$$

As constantes $W_{nr}(0)$ e α na equação *III.10* são dependentes do material hospedeiro, e a força de acoplamento íon-rede é independente do íon de terra-rara ou dos estados eletrônicos.

Os ajustes dos valores dos parâmetros W_{nr} encontrados estão representados na tabela *III.5* e *Fig III.17* e são:

$$W(0)=2.4\times10^9s^{-1}$$

$$\alpha=3.79\times10^{-3}cm^{-1}$$

III.11

Os valores das probabilidades de transição radiativa dos níveis 3H_5 (Tm) e 5I_6 (Ho), são $126\ s^{-1}$ e $29.6\ s^{-1}$, respectivamente. Destes valores nós podemos dizer que a energia de bombeio nos íons de Yb, volta para os níveis 3F_4 (Tm) e 5I_7 (Ho) com uma eficiência quântica de quase 100%.

No entanto, um outro importante processo ocorre: trata-se da transferência direta e o "back-transfer" (4) entre $Tm\leftrightarrow Ho$ que será considerado na próxima secção. (*Fig III.12*)

TRANSFERÊNCIA (4) 3F_4 (Tm), 5I_8 (Ho) $\leftrightarrow$ 3H_6 (Tm), 5I_7 (Ho)

Transição	A(s ⁻¹)	$\tau_{rad}(ms)$	$\tau_{exp}(ms)$	$\beta(\%)$	$W_{nr}(s^{-1})$
3F_4 - 3H_6	89.29	89.29	13.2	1	-
3H_5 - 3H_6	1.160	162.73	-	0.0072	-
3F_4	161.567	-	-	0.99	-
3H_4 - 3H_6	213.549	0.722.11	0.723	0.30	661.018
3F_4	54.824	-	-	0.076	-
3H_5	453.734	-	-	0.63	-
3F_2 - 3H_6	2.149	1249.69	-	0.0017	-
3F_4	53.75	-	-	0.043	-
3H_5	44.639	-	-	0.035	-
3H_4	1149.15	-	-	0.92	-
1G_4 - 3H_6	72.734	1128.88	0.671	0.064	361.43
3F_4	124.726	-	-	0.11	-
3H_5	447.975	-	-	0.39	-
3H_4	143.785	-	-	0.13	-
3F_2	339.665	-	-	0.30	-
1D_2 - 3H_6	27.055	5112.98	-	0.0053	-
3F_4	169.805	-	-	0.033	-
3H_5	404.911	-	-	0.079	-
3H_4	48.343	-	-	0.0095	-
3F_2	1280.02	-	-	0.25	-
1G_4	3182.85	-	-	0.44	-

Tabela III.4 Probabilidades de transição radiativa, tempo de vida e "branching-ratios" das transições do Tm no GGG a 300 K.

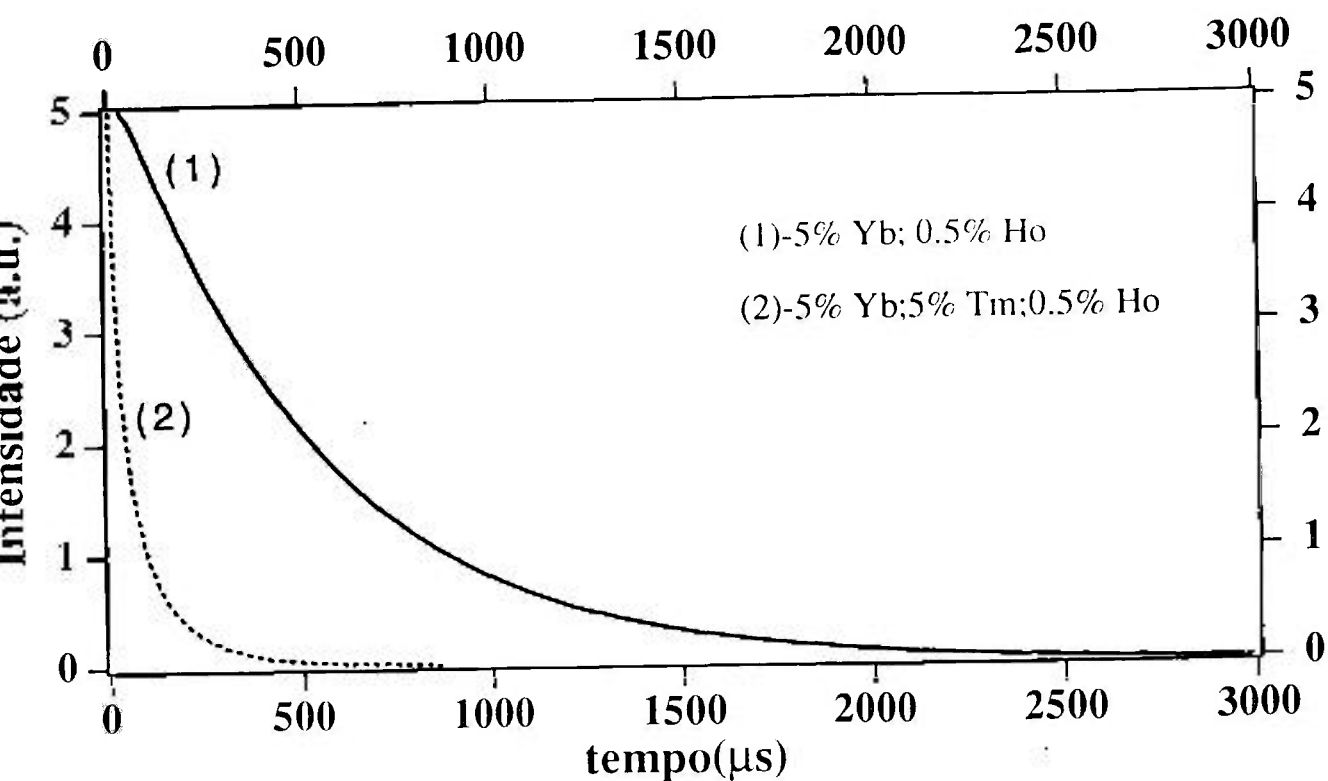


Fig III.15 Decaimento radiativo do nível 5I_6 (Ho) nas amostras dopadas com Yb/Ho (54T) e Yb/Tm/Ho (51T) sob excitação em 650 nm a 300 K.

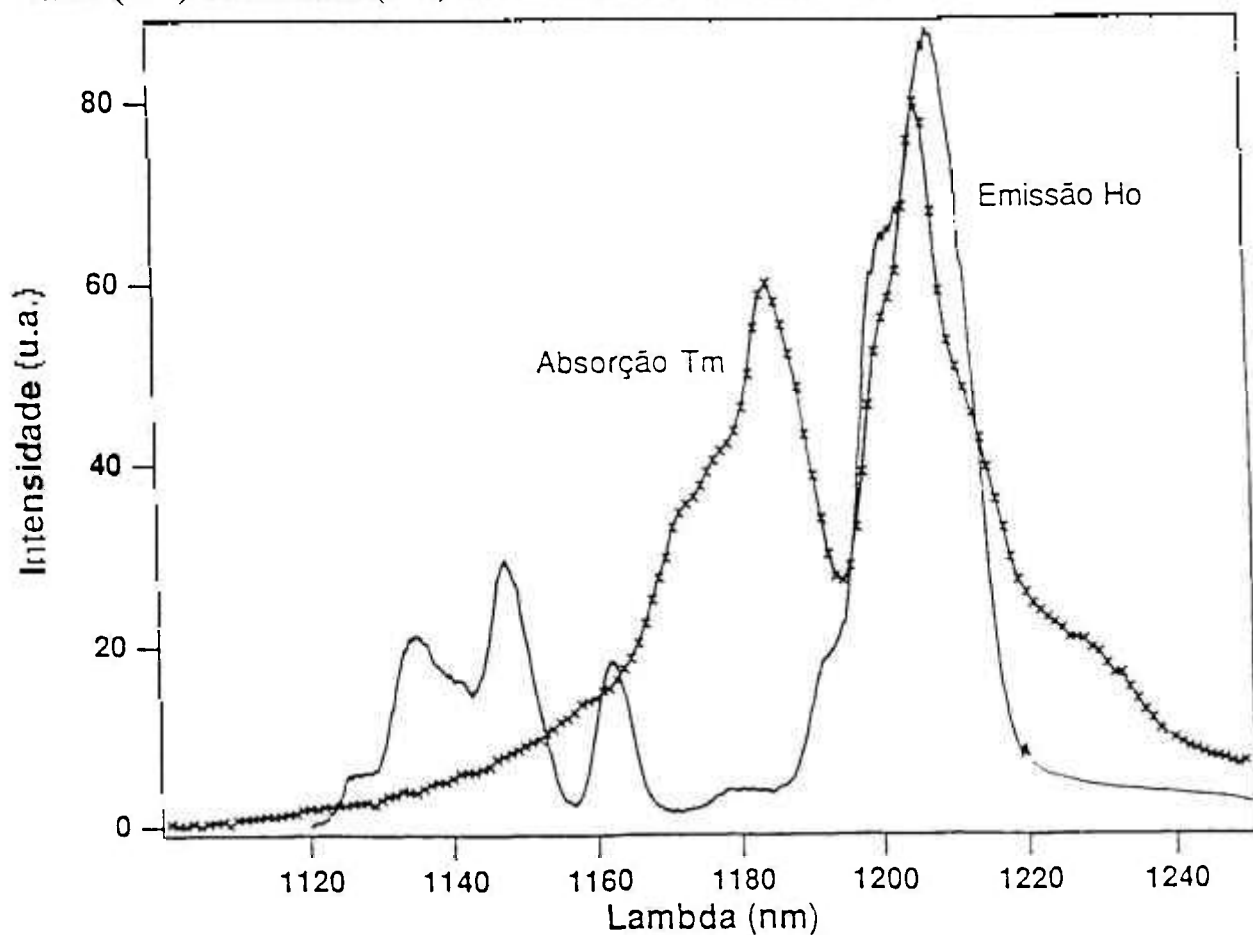


Fig III.16 "Overlap" entre a emissão 5I_6 (Ho) e a absorção 3H_5 (Tm).

TRANSIÇÃO	Energia do Gap (cm ⁻¹)	W _{nr} (s ⁻¹)
⁵ F ₅ → ⁵ I ₄	2100.0	10 ⁶
⁵ S ₂ → ⁵ F ₅	2730.6	12848
⁵ I ₆ → ⁵ I ₇	3344.6	1900.3
³ H ₄ → ³ H ₅	3960.9	789.9
⁵ I ₇ → ⁵ I ₈	5081.7	11.6

Tabela III.5 Valores da energia do gap e taxa de desexcitação multifônnon para os níveis do Ho e Tm no GGG a 300 K.

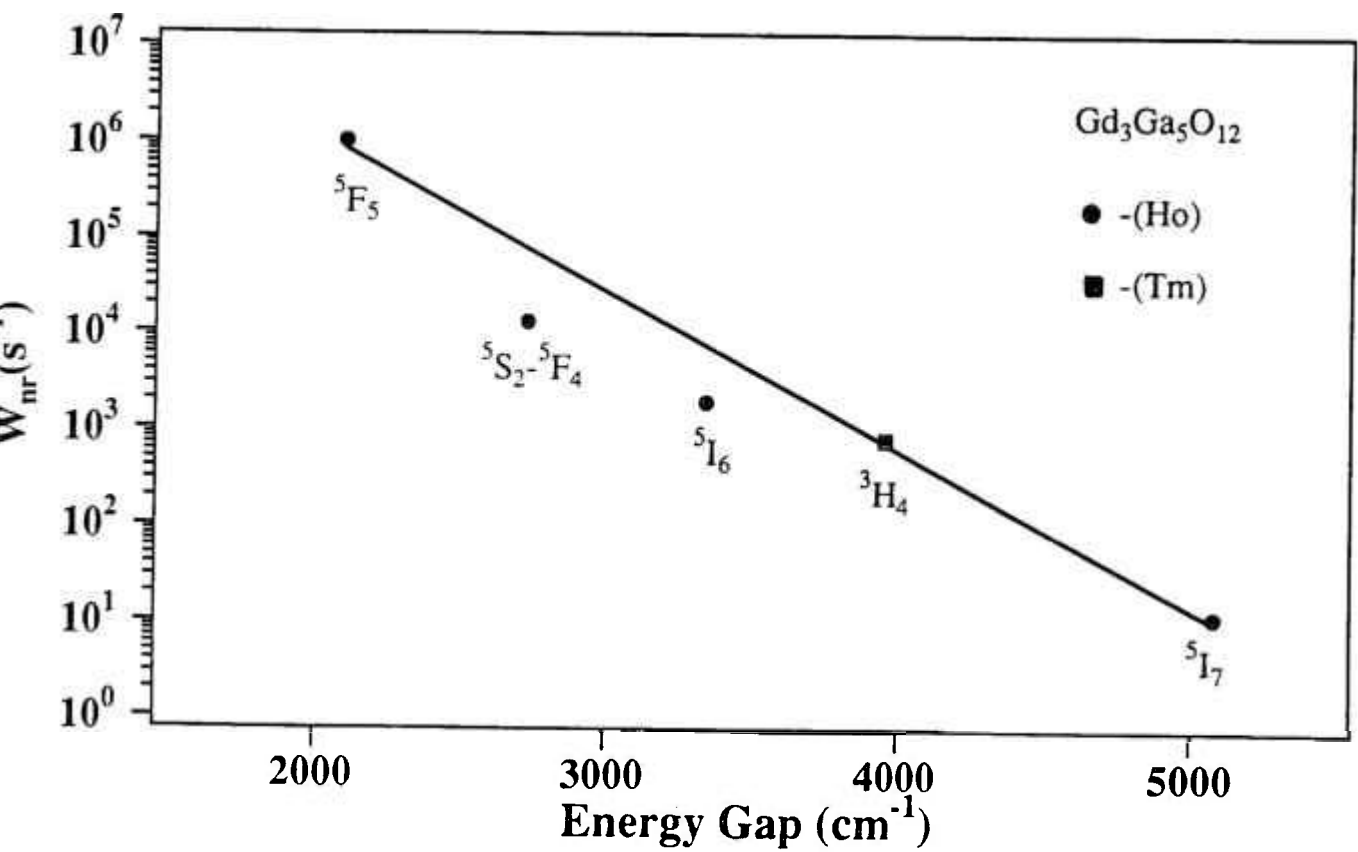
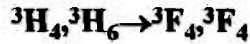


Fig III.17 Lei da energia do gap no GGG relacionando a taxa de desexcitação multifônnon de um dado nível e sua energia de gap com seu nível mais próximo.

III.2.2.3 Cinética da transferência Direta e "Back-Transfer" no GGG:Tm/Ho

A transferência de energia Tm→Ho foi extensivamente estudada em vários cristais ^(65,66), uma vez que o sistema Tm /Ho é conveniente para uma excitação de laser de diodo próxima a 800 nm. Um mecanismo de "cross-relaxation" Tm→Tm eficiente (Fig III.18)



conduz a um aumento da população do nível ³F₄(Tm) seguido por uma transferência ³F₄(Tm)→⁵I₇(Ho) cuja eficiência (99%) é reduzida pelo "back-transfer" ⁵I₇→³F₄.

Se for assumida uma interação dipolo-dipolo entre um íon doador e um íon aceitador, é possível calcular o raio crítico R da interação a partir de dados espectroscópicos, utilizando-se a fórmula de Dexter ⁽³²⁾:

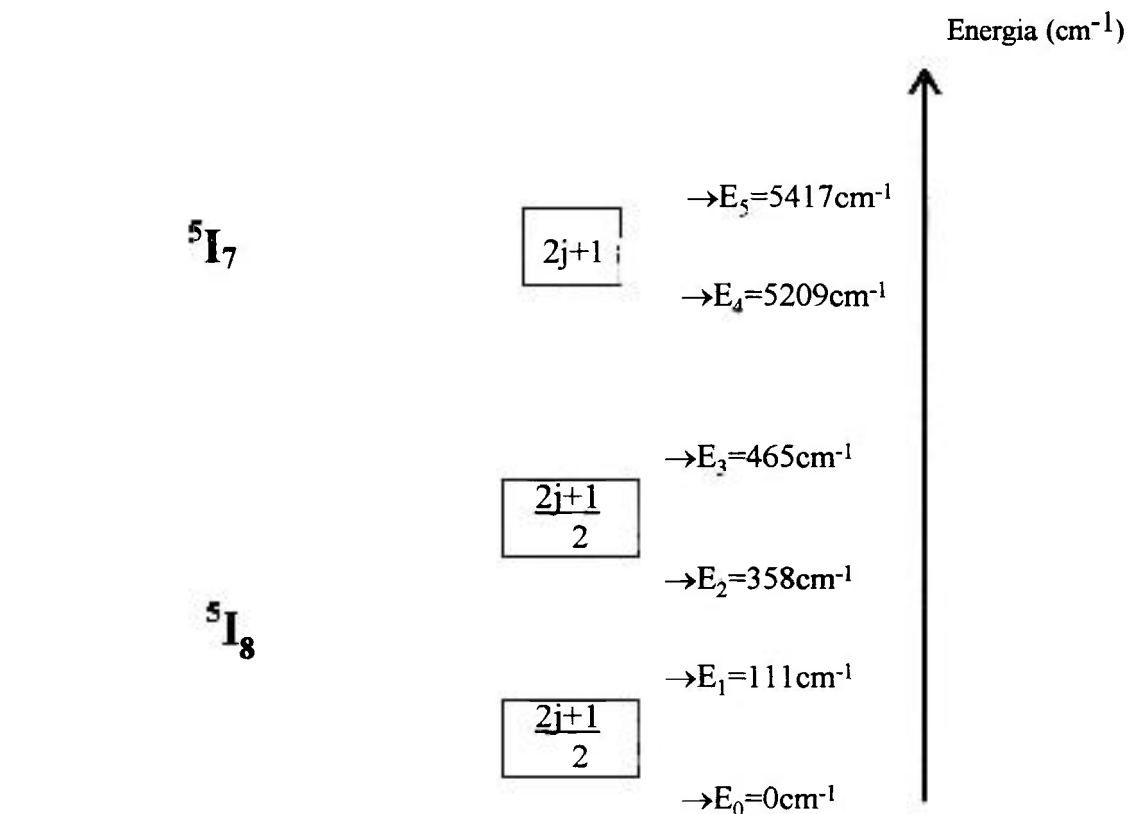
$$R^6 = \tau(1/2\pi)^4(6c/n^2) \int \sigma_a(\lambda) \sigma_e(\lambda) d\lambda \quad III.12$$

onde τ é o tempo de vida de transferência que nesse caso é igual ao tempo de vida intracento ($\tau_{intra} = \tau_r^{-1} + W_{nr}$), e σ_a e σ_e são as secções de choque de absorção do aceitador, e de emissão estimulada do doador, respectivamente.

Para o nível ⁵I₇ do Hólmio, σ_a é obtida diretamente dos espectros de absorção. O valor de σ_e é obtido a partir da relação de McCumber ⁽⁶⁷⁾:

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{N_1^0}{N_2^0} \sigma_a(\lambda) e^{-\hbar\omega/KT} \quad III.13$$

onde $\omega = 2\pi c/\lambda$, e N_1^0 e N_2^0 são as populações dos níveis ⁵I₈ e ⁵I₇ equilíbrio termodinâmico, respectivamente. Na estatística de Boltzman é possível conhecer a posição de cada sub-nível Stark. A estrutura do nível ⁵I₈ é identificada no espectro de emissão, na temperatura do Hélio líquido, da transição ⁵I₇→⁵I₈ (Fig III.19), onde podem-se distinguir claramente 2 grupos de picos. A estrutura do nível ⁵I₇, por outro lado, é dada pelo espectro de absorção desse nível (Fig III.9a).



$$N_1^0(^5I_8) \propto KT \frac{2J+1}{2E_1} (1 - e^{-E_1/KT}) + \frac{2j+1}{2(E_3 - E_2)} (e^{-E_3/KT} - e^{-E_2/KT})$$

$$N_2^0(^5I_7) \propto KT \frac{2j+1}{E_5 - E_4} (e^{-E_4/KT} - e^{-E_5/KT})$$

III.14

Na **Fig III.20** são mostrados os valores das secções de choque de absorção σ_a e de emissão estimulada σ_e do nível 5I_7 do Hólmio no GGG.

O tempo de vida total do nível 5I_7 pode ser calculado por:

$$\frac{1}{\tau} = 8\pi n^2 c \int \frac{\sigma_e}{\lambda^4} d\lambda$$

III.15

e tem o valor de 10.1 ms. Esse valor é muito próximo do tempo de vida obtido experimentalmente de 9.4 ms, indicando que as perdas não radiativas na transição $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ são baixas (o gap de energia entre esses níveis é 5000 cm^{-1}).

Para o nível 3F_4 do Túlio, utilizando o mesmo procedimento, encontra-se um tempo de vida de 11.25 ms, e os valores de σ_a e σ_e para esse nível são mostrados na **Fig III.20**.

Os valores dos raios críticos calculados são apresentados na **tabela III.6**⁽⁵⁰⁾.

Devido ao "overlap" entre a absorção e a emissão, a energia de difusão entre

os íons de Ho e Tm terá um importante papel na transferência direta e “back-transfer” $Tm \leftrightarrow Ho$, dependendo da concentração destes íons. A constante de difusão D relaciona-se à concentração do doador C_D segundo:

$$D = (1 / \tau) (R / R_{min})^6 R_{min}^2$$

$$R_{min} = 0.555396 C_D^{-1/3}$$

III.16

onde R_{min} é a distância média entre doadores na rede.

Os valores de D para Ho-Ho e Tm-Tm são mostrados na **tabela III.7**. No caso de uma amostra contendo concentração de 7% de Tm, ocorre uma intensa transferência $Tm \rightarrow Ho$ e numa amostra de 2% de Ho, o "back-transfer" $Ho \rightarrow Tm$ é fortemente considerado. Nestes dois casos, a energia de difusão tem um papel importante.

Interação	Raio Crítico (Å)
Ho→Ho	17.9
Ho→Tm	8.4
Tm→Ho	15.1
Tm→Tm	13.3

Tabela III.6 Raio critico da interação íon-íon assumindo o mecanismo dipolo-dipolo e difusão entre doadores ⁽⁵⁰⁾.

CONSTANTES DE DIFUSÃO (10⁻¹²cm²s⁻¹)

ÍONS	7% (Tm) 0.5%(Ho)	1%(Tm) 0.5%(Ho)	1% (Tm) 2%(Ho)
Tm→Tm	44.7	3.2	3
Ho→Ho	7.3	8.7	49.6

Tabela III.7 Constantes de difusão D (10⁻¹²cm²s⁻¹) obtidas das secções de choque de absorção e emissão estimulada⁽⁵⁰⁾.

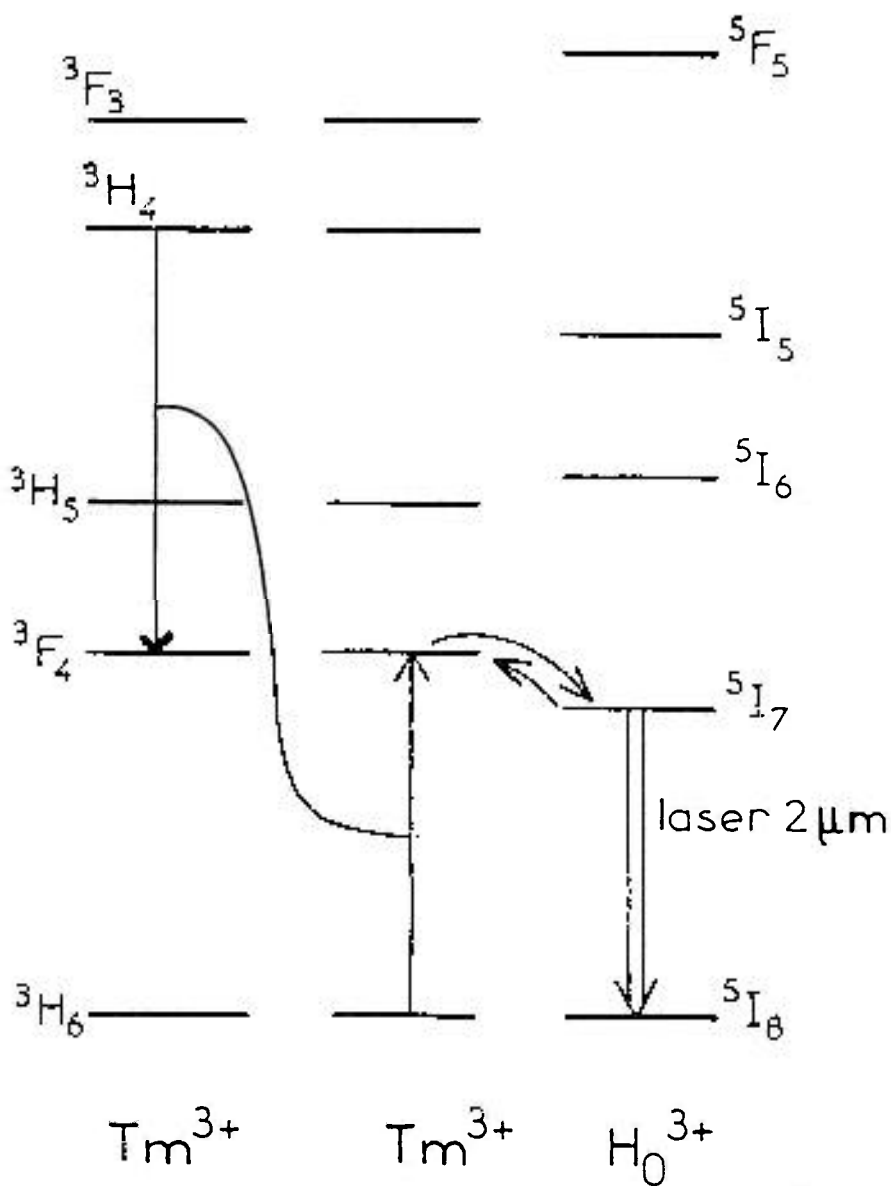


Fig III.18 Esquema de níveis e mecanismos de transferência de energia no GGG:Tm:Ho.

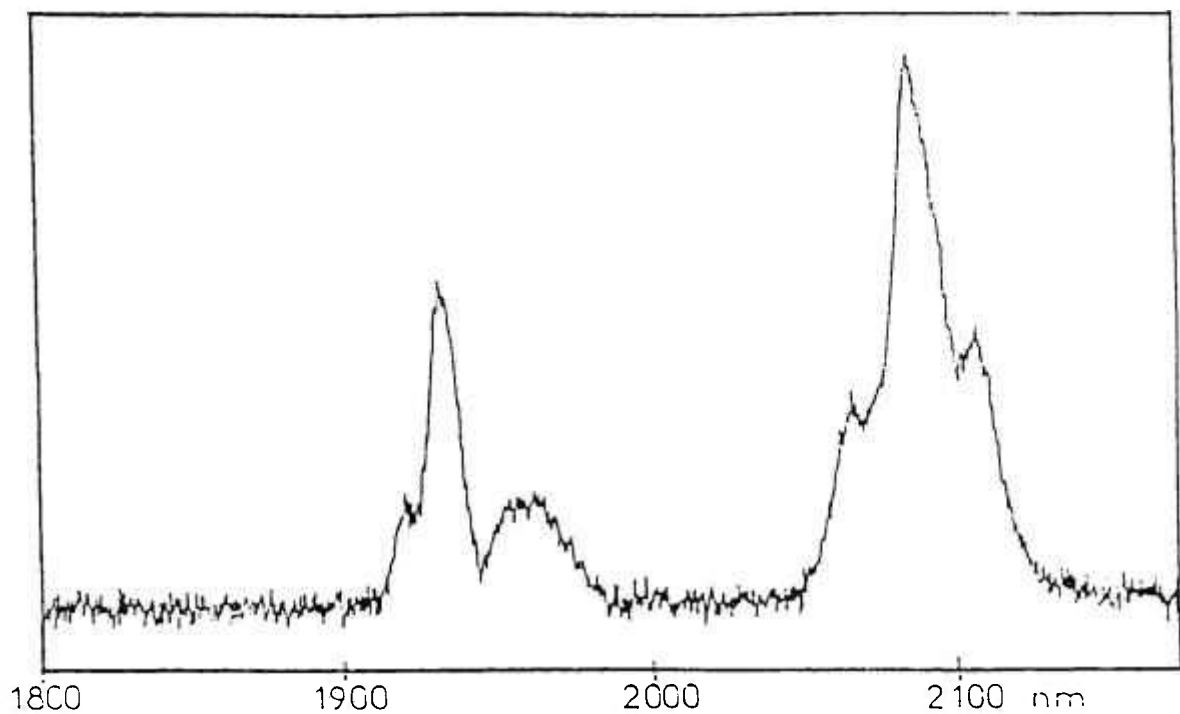


Fig III.19 Espectro de emissão à 4.2 K do Ho ($^5I_7 \rightarrow ^5I_8$) no GGG

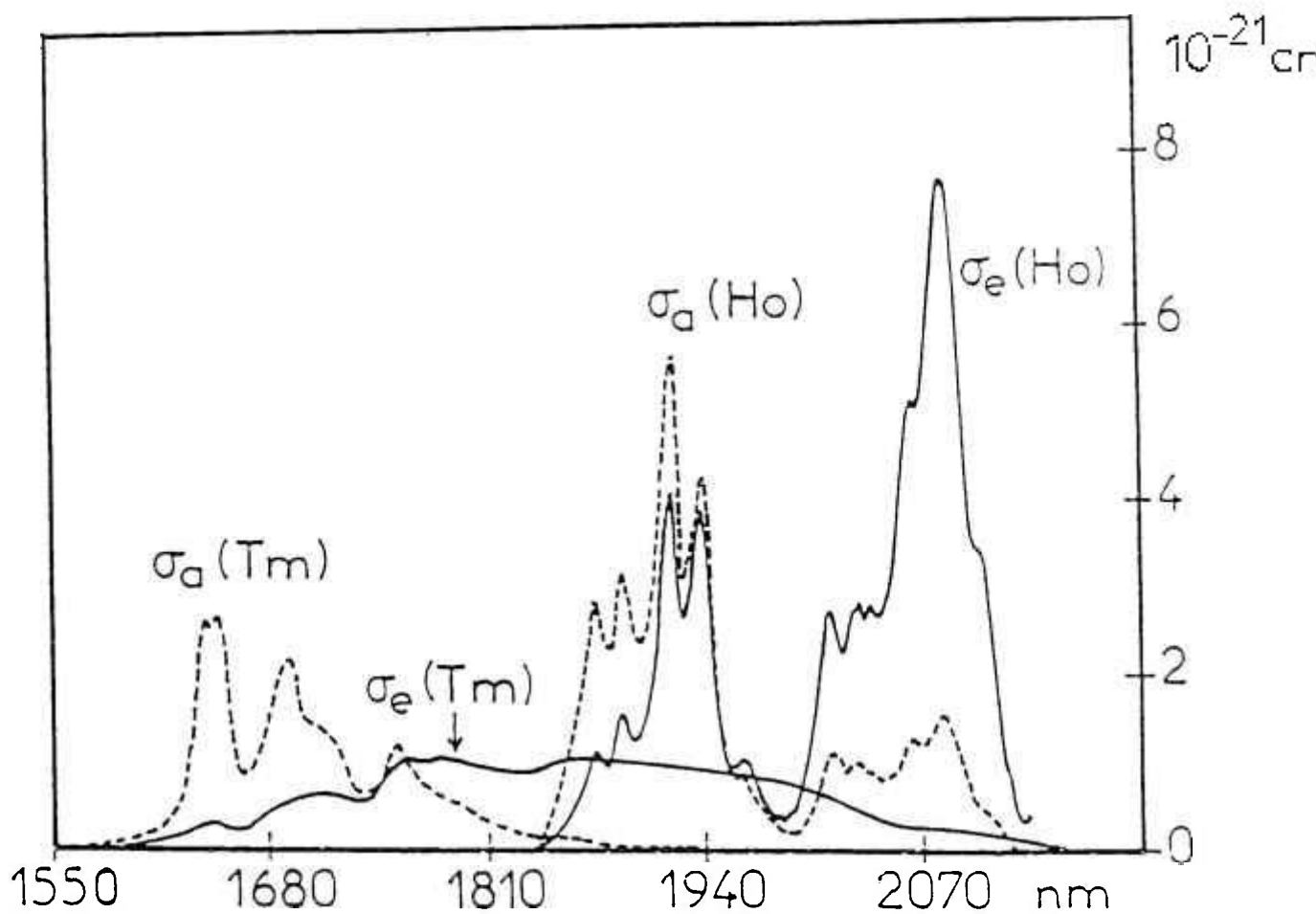


Fig III.20 Secções de choque de absorção (σ_a) e emissão estimulada (σ_e) dos níveis 5I_7 (Ho) e 3F_4 (Tm) no GGG.

III.2.3 PERDAS DE ENERGIA POR "UP-CONVERSION"

III.2.3.1 Eficiência Quântica do Processo de "Up-Conversion"

A excitação intensa da transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} a 300K da amostra de GGG:5%:Yb:5%Tm:0.5%Ho é acompanhada por emissões anti-stokes provenientes dos níveis: 820 nm (3H_4), 481 nm (1G_4) do Tm e 548 nm (5S_2 - 5F_4) e 665 nm (5F_5) do Ho. Para verificar as eficiências quânticas dos processos de "up-conversion", foram determinadas as razões das duas intensidades de fluorescência do nível, sob duas excitações diferentes: uma na absorção dos íons de Yb^{3+} , e outra diretamente no nível analisado. As duas intensidades de fluorescência foram integradas no tempo para o mesmo número de fótons absorvidos (as energias incidentes e transmitidas do feixe laser foram medidas em comprimentos de onda conhecidos).

Sistema de Medida de Rendimento Quântico

Nesse tipo de medida utilizou-se o sistema apresentado na **fig III.21**.

A amostra de GGG:Yb:Tm:Ho foi colocada num cilindro de 151 cm³ que permite integrar a luz emitida pela amostra. A eficiência do cilindro, ou seja, a razão entre a energia luminosa recuperada pela abertura de saída, e a energia liberada pela amostra, depende do revestimento interno, que difunde a luz segundo a lei de Lambert (devido as múltiplas reflexões pelas quais a luz passa antes de sair), e da reflectância R.

O revestimento interno do cilindro utilizado é a pintura Eastman Kodak (à base de sulfato de bário) que resulta numa eficiência fraca no infra-vermelho como mostra a curva da eficiência em função de λ (**fig III.22**)⁽⁶⁸⁾. Escolheu-se um cilindro uma esfera, pois a redução da área da esfera melhora a eficiência, como verificamos através da expressão do cálculo da eficiência x efetuado por Goebel⁽⁶⁹⁾ para uma esfera com o mesmo revestimento:

$$\xi = \frac{R}{1 - R(1 - f_0)} \times f_s \quad \text{III.17}$$

onde f_s = área de abertura de saída/área da esfera. f_0 = soma das áreas de todas aberturas/área da esfera.

Na medida de rendimento quântico dos processo de "up-conversion", a energia transmitida (E_T) e a energia incidente (E_I) são medidas diretamente no detector de potência e a função de energia absorvida E_A pelo nível é:

$$\frac{E_A}{E_I} = \frac{(1-R)^2 - E_c / E_I}{1-R}$$

$$\frac{E_T}{E_I} = (1-R)^2 e^{-kl} \tag{III.18}$$

$$R^{1/2} = \frac{n-1}{n+1} = 0.1 \text{ no GGG}$$

Os valores das eficiências quânticas de transferência são obtidos pela razão dos valores (área/E_aλ) onde a área é

$$\int_0^{t_{\max}} N(t) dt$$

ou seja, a área da curva do decaimento fluorescente onde t_{máx} é o instante no qual a fluorescência atinge seu máximo, λ é o comprimento de onda de excitação no caso de excitação direta no nível ou a excitação do Yb.

Portanto o rendimento quântico dos processos de "up-conversion" é dado por:

$$\eta_T = 1 - \frac{1}{N^0 \tau} \int_0^{t_{\max}} N(t) dt \tag{III.19}$$

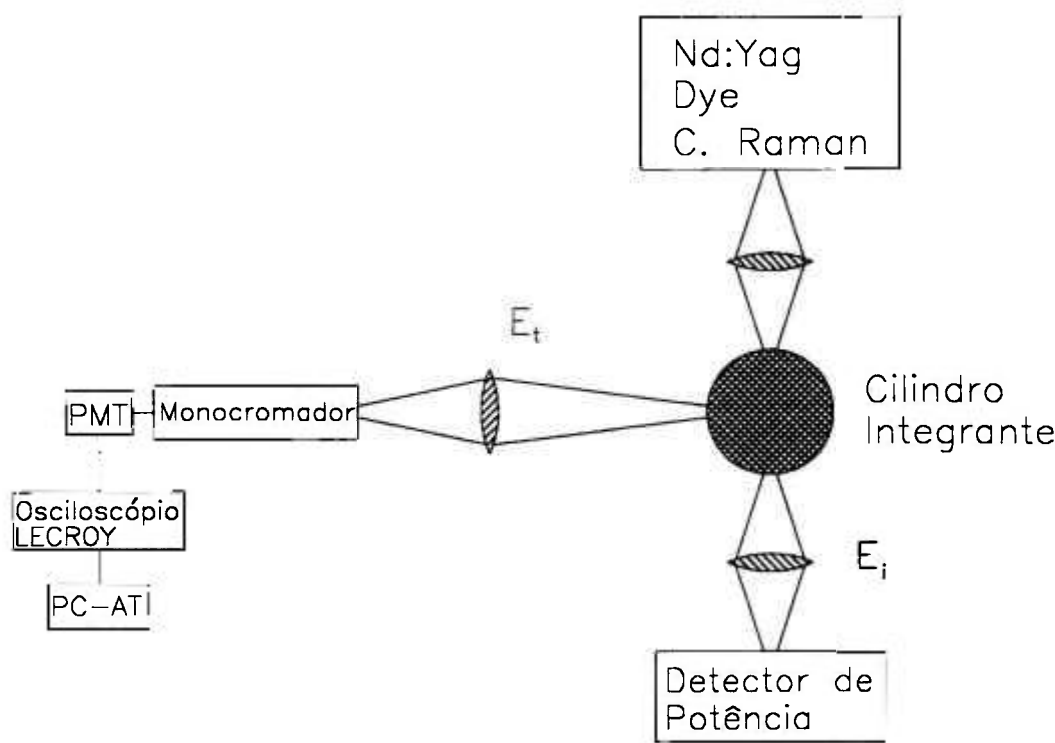


Fig III.21 Sistema de medida de rendimento quântico do processo de "up-conversion".

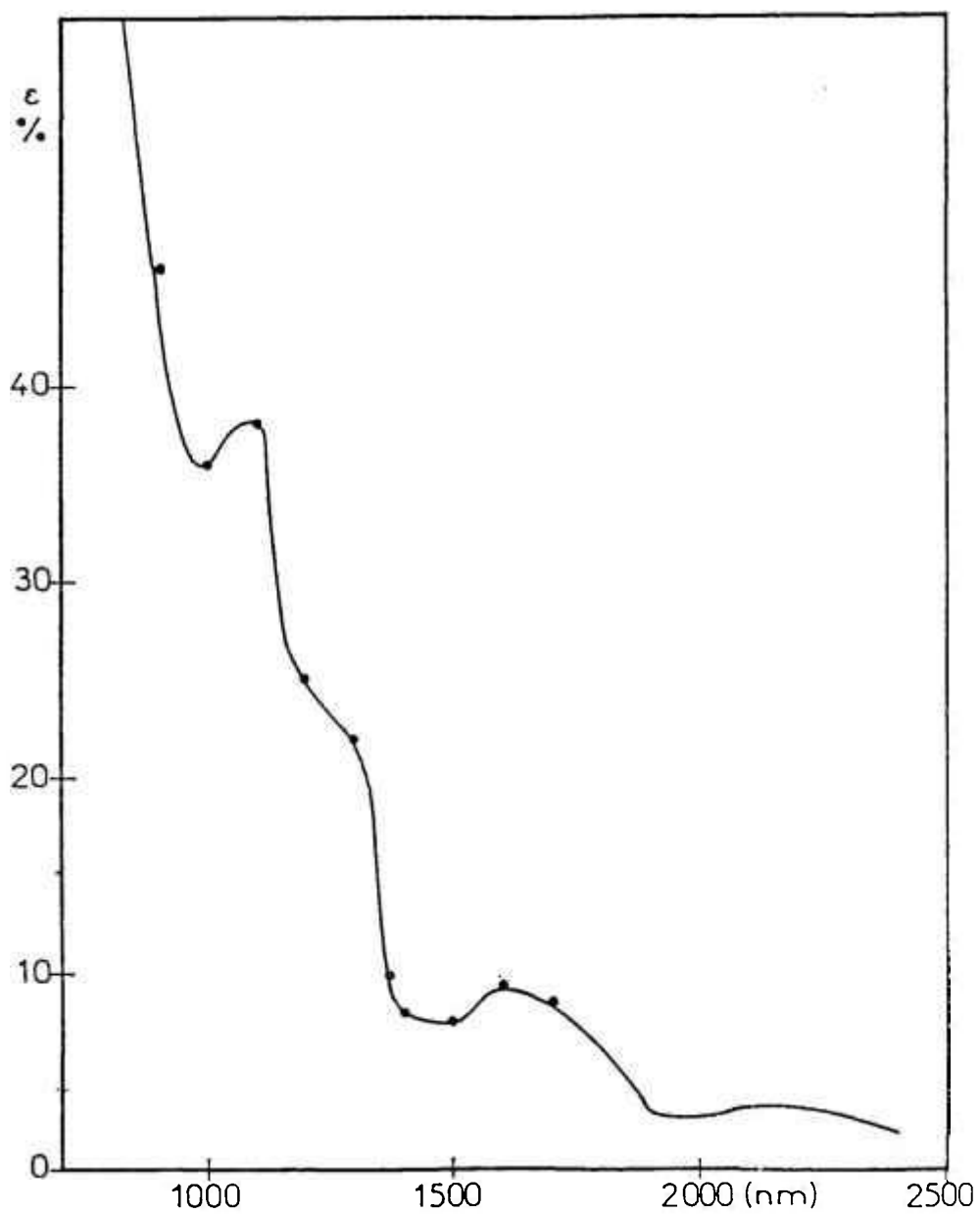


Fig III.22 Eficiência do cilindro integrante em função do comprimento de onda.

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas III.8 a III.12.

GGG:5%Yb:5%Tm (46P)

EXC. EM. (nm)	$E_T (\mu J)$	$E_I (\mu J)$	E_T/E_I	$E_A(\mu J)$	$1/E_A\lambda$ ($\times 10^{-6}$) (μJnm) $^{-1}$	ÁREA	ÁREA/ $E_A\lambda$ ($\times 10^{-7}$) (μJnm) $^{-1}$
684.1 820	40	340	0.12	261.58	5.59	0.20	10.23
921.4 820	500	1600	0.31	884.44	1.23	0.06	0.67
486 462	70	130	0.54	39.22	52.47	1.10	577.53
921.4 462	550	2000	0.28	1188.89	0.91	0.02	0.19

GGG:5%Yb:3%Ho(53P)

EXC. EM. (nm)	$E_T (\mu J)$	$E_I (\mu J)$	E_T/E_I	$E_A(\mu J)$	$1/E_A\lambda$ ($\times 10^{-6}$) (μJnm) $^{-1}$	ÁREA	ÁREA/ $E_A\lambda$ ($\times 10^{-7}$) (μJnm) $^{-1}$
562.5 548	35	90	0.39	42.11	42.22	0.17	0.91
921.4 548	525	1950	0.27	1171.67	0.93	0.04	0.05

Tabelas III.8 e 9 Valores experimentais obtidos para as amostras 46P e 53P respectivamente, para excitação direta e excitação do Itérbio.

GGG:5%Yb:5%Tm:0.5%Ho (51P)

EXC. EM. (nm)	E_T (μ J)	E_I (μ J)	E_T/E_I	E_A (μ J)	$1/E_A \lambda$ ($\times 10^{-6}$) (μ Jnm) $^{-1}$	ÁREA	ÁREA/ $E_A \lambda$ ($\times 10^{-7}$) (μ Jnm) $^{-1}$
689.1 820	25	340	0.07	278.22	5.22	0.16	0.81
921.4 548	430	1650	0.26	1007.22	1.08	0.02	0.02

GGG:5%Yb:0.5%Ho (54P)

EXC. EM. (nm)	E_T (μ J)	E_I (μ J)	E_T/E_I	E_A (μ J)	$1/E_A \lambda$ ($\times 10^{-6}$) (μ Jnm) $^{-1}$	ÁREA	ÁREA/ $E_A \lambda$ ($\times 10^{-7}$) (μ Jnm) $^{-1}$
562.5 548	64.46	90	0.72	9.38	189.50	10.22	1932.90
921.4 548	650	2000	0.33	1007.78	1.01	52.80	53.17

Tabelas III 10 e III.11 Informação dos valores de energia experimentais obtidos para as amostras 51P e 54P sob excitação direta e excitação no Itérbio.

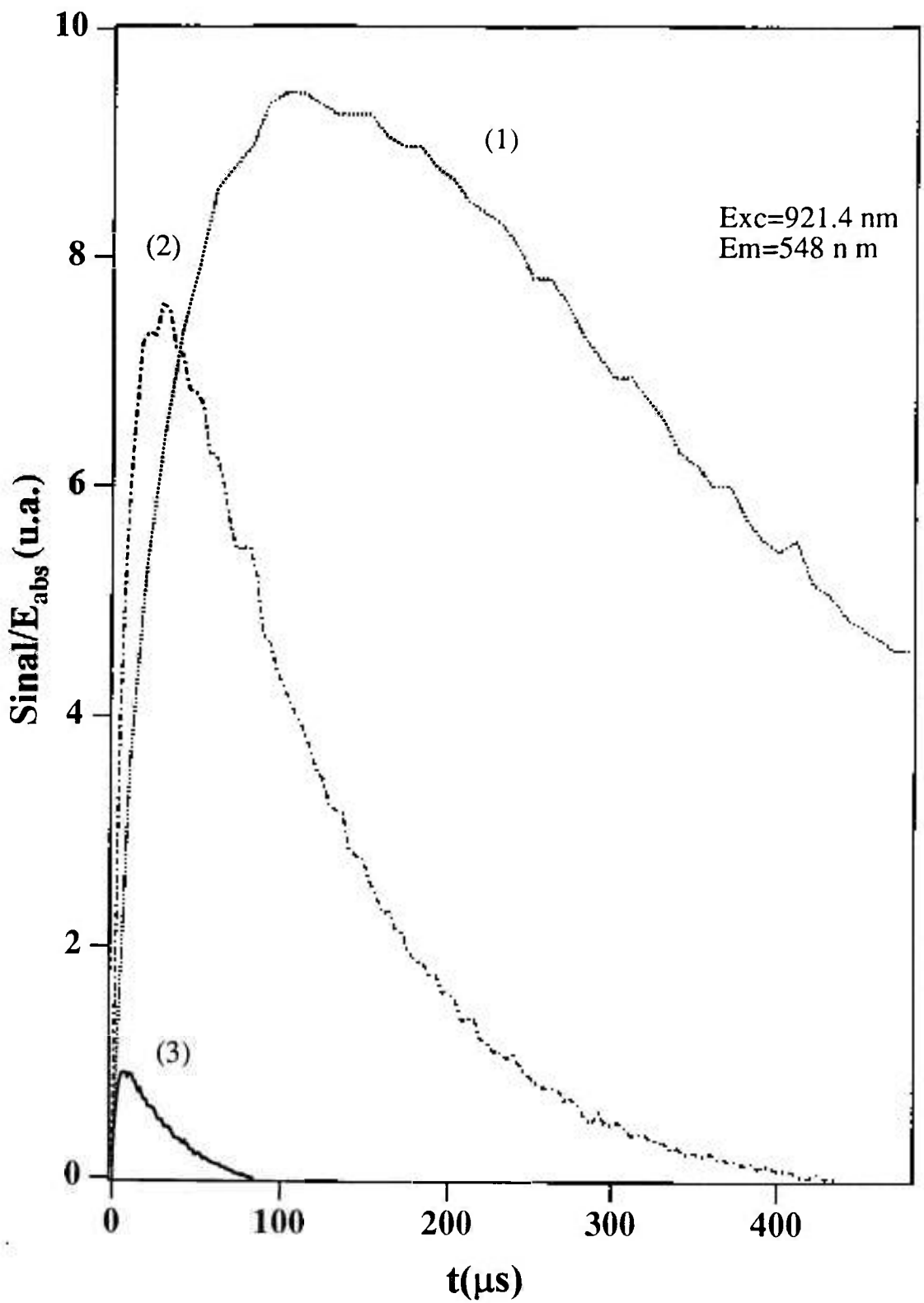


Fig III.23 Populações relativas da transição $^5S_2-^5F_4(\text{Ho})$ após excitação no Itérbio. (1) 54P; (2) 53P e (3) 51P.

RENDIMENTOS QUÂNTICOS

EM. (nm)	R.Q. (%)	AMOSTRA
462	0.033	<i>GGG:5%Yb:5%Tm - 46P</i>
548	2.75	<i>GGG:5%Yb:0.5%Ho - 54P</i>
548	4.42	<i>GGG:5%Yb:3%Ho - 53P</i>
820	5.10	<i>GGG:5%Yb:5%Tm:0.5%Ho - 51P</i>
820	6.03	<i>GGG:5%Yb:5%Tm - 46P</i>

Tabela III.12 Rendimento quântico (R.Q.) do processo de "up-conversion" após excitação no Itérbio.

O estudo das evoluções temporais dos níveis excitados indica que os processos de "up-conversion" são suficientemente fracos para modificar a dinâmica de estado excitado. As transferências por "up-conversion" que nós medimos são de alguns % apenas.

Nós notamos que na **tabela III.12** não foi indicado o valor da eficiência do processo de "up-conversion" para a transição 5S_2 - 5F_4 (Ho) para o cristal triplamente dopado, 51P. Neste caso, foi utilizada a excitação no nível 2F_5 (Ho) que pode ser fracamente absorvida pelo nível 1G_6 (Tm). Na **fig III.23** verificamos a evolução temporal da fluorescência 5S_2 - 5F_4 sob excitação no Itérbio normalizada para o mesmo número de fótons absorvidos pelo Itérbio. As curvas apresentadas correspondentes a essa transição para as três amostras diferentes (51, 53 e 54), indicam que a amostra triplamente dopada apresenta uma população relativa muito fraca em relação as outras amostras duplamente dopadas cuja eficiência máxima é de 4.4% (53P).

III.2.3.2 Correlação da intensidade das fluorescências anti-Stokes com a potência de excitação.

Sob a mesma excitação laser, na região de absorção dos íons de Itérbio com energia de 1.6 a 2 mJ/pulso, foi realizada uma nova experiência onde as intensidades das fluorescências anti-Stokes originárias dos processos de "up-conversion", foram medidas em função da potência de excitação. O mesmo tipo de dependência foi analisado na fluorescência dos íons de Itérbio.

O sistema de medida de correlação potência de excitação x sinal de emissão é apresentado na **fig III.24**. O feixe laser foi dividido por um "beam-splitter", e o sinal luminescente foi analisado por uma fotomultiplicadora e pode ser comparado à variação da potência incidente utilizando-se um detector piroelétrico.

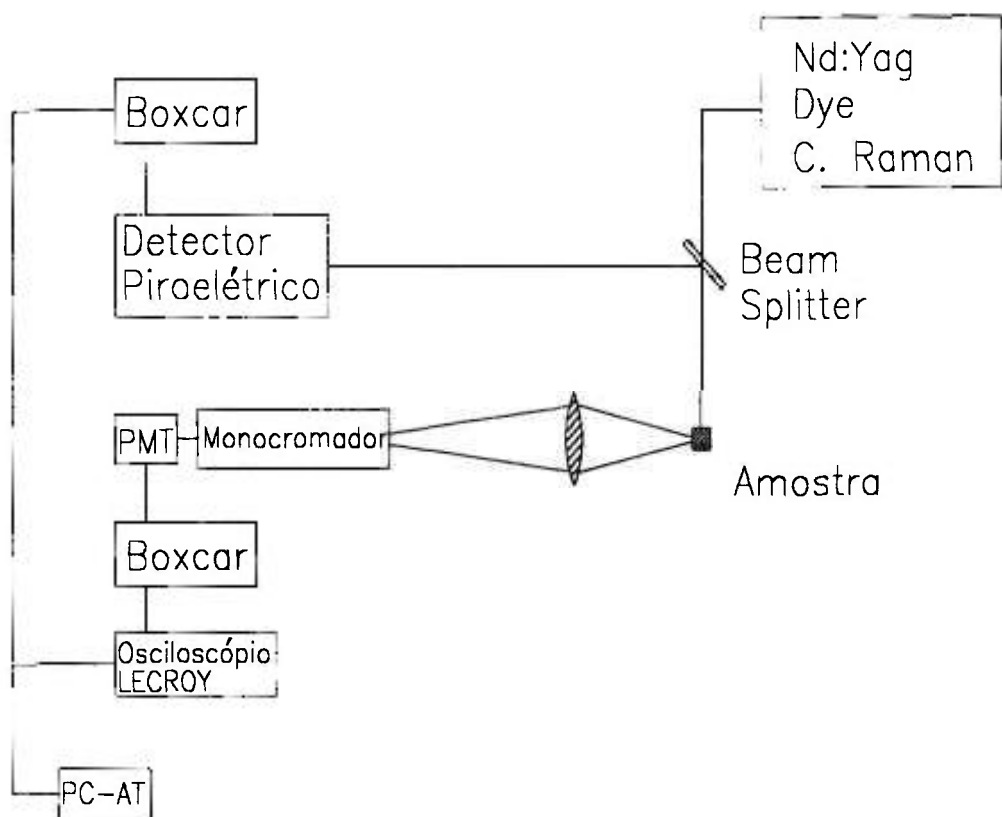


Fig III.24 Sistema de medida de correlação de potência de excitação e intensidade do sinal de emissão.

Os resultados obtidos são mostrados na **fig III.25**. Os dados foram ajustados com a lei e^n , onde n é dado na **tabela III.13** para as diferentes emissões. Os valores de n esperados são 1, 2 e 3 dependendo do processo, envolvendo um, dois ou três fótons. Os valores não inteiros não podem ser explicados facilmente, mas indicam mesmo assim o caminho mais provável da transição como por exemplo, que a emissão azul dos íons de Túlio ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$), depende de um processo de três fótons onde os níveis 3F_4 e 3H_4 podem atuar como níveis intermediários. No caso da emissão verde do Hólmio ($^5S_2 \rightarrow ^5I_8$), ocorre uma dependência de dois fótons e o nível intermediário é o 5I_6 .

EMISSÃO	n
$^2F_{5/2}$ (Yb)	1
5I_6 (Ho)	1
5F_5 (Ho)	2
$^5S_2 \rightarrow ^5F_4$ (Ho)	2.5
3H_4 (Tm)	1.7
1G_4 (Tm)	2.6

Tabela III.13 Dependência da potência de luminescência a partir da excitação no Itérbio onde n = número de fótons envolvidos no processo.

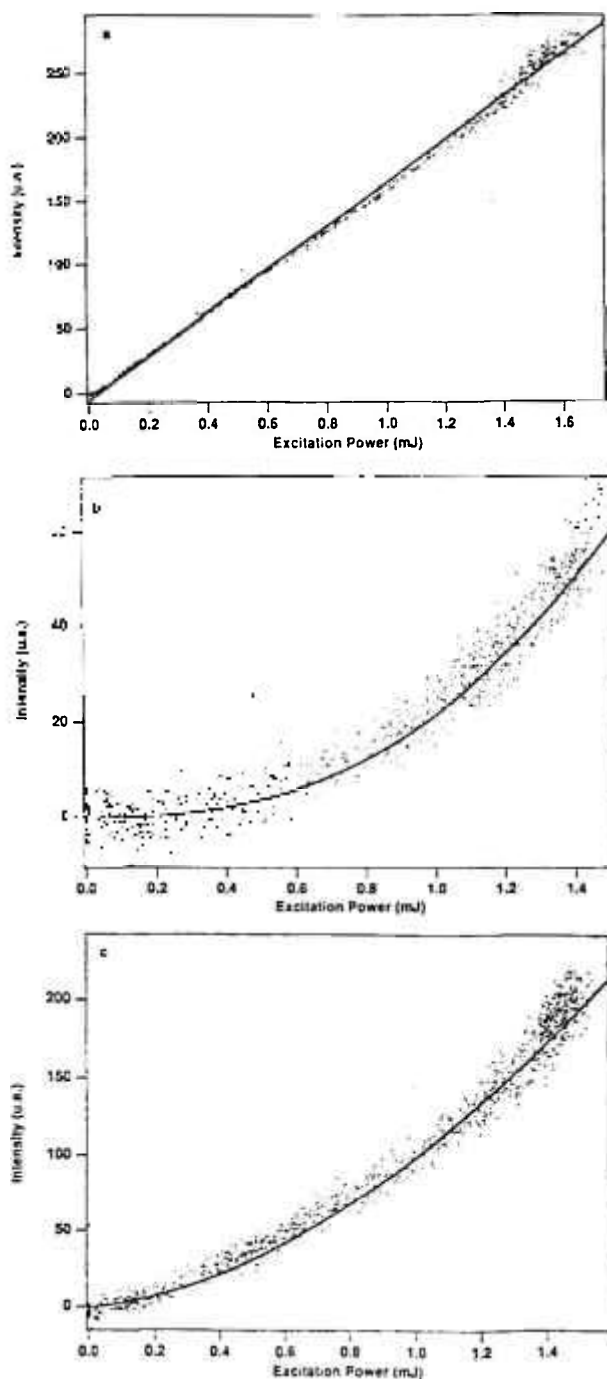


Fig III.25 Resultados obtidos da medida de correlação da potência laser de excitação e o sinal de luminescência. Os pontos representam dados experimentais e o ajuste é representado pela linha contínua. (a) Emissão do Itérbio em 1200 nm; (b) emissão azul em 486 nm do Túlio; (c) emissão verde em 543 nm do Hólmio.

III.2.4 SECÇÕES DE CHOQUE DE EMISSÃO ESTIMULADA

Após a excitação dos íons de Yb^{3+} , apenas os níveis ou $^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb})$ e $^3\text{F}_4(\text{Tm})$ $^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb})$ e $^5\text{I}_6$ - $^5\text{I}_7$ (Ho) são simultaneamente e fortemente populados como um resultado das transferências (1) e (2) (fig III.11). Uma vez povoados, esses níveis podem atuar como intermediários nos processos de "up-conversion" (processos 5, 6, 7 e 8) da fig III.26.

O "overlap" entre a secção de choque de emissão do Yb^{3+} e as secções de choque de absorção das transições $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{S}_2$ - $^5\text{F}_4$ (Ho) e $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{F}_5$ (Ho), explica as transferências (5) e (6).

Os valores de $\sigma_e(\lambda)$ foram obtidos a partir da relação:

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4}{n^3 8\pi c \tau_R} \frac{\text{SE}(\lambda)}{\int \text{SE}(\lambda) d\lambda} \quad \text{III.20}$$

onde $\int \text{SE}(\lambda) d\lambda$ é a área obtida diretamente do espectro de emissão ($\text{SE}(\lambda)$) medido. Os valores de τ_R são 3.85 ms e 1.89 ms para as transferências (5) e (6) respectivamente.

As secções de choque de absorção das transições $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{S}_2$ - $^5\text{F}_4$ e $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{F}_5$ são deduzidas pelas relações de Mc Cumber (III.12) descritas na secção III.2.2.3.

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{N_1^0}{N_2^0} \sigma_a(\lambda) e^{-\hbar\nu/KT}$$

A razão das populações do estado excitado, no equilíbrio térmico N_1^0/N_2^0 , é obtida a partir da lei de Boltzman, onde é necessário conhecer as posições dos subníveis Stark. Os íons de Ho^{3+} substituem o Gd^{3+} no GGG e ocupam o sítio de simetria D_2 . Neste caso cada canal $^{2S+1}\text{S}_J$ do Ho^{3+} é subdividido em $J+1$ subníveis $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ e G_4 , correspondendo às representações irredutíveis do grupo de ponto D_2 . Uma vez que as transições de dipolo magnético não são identificadas entre os subníveis correspondentes à mesma representação irredutível⁽¹⁸⁾, as posições não podem se encontradas sem cálculo do campo cristalino juntamente com medidas de absorção e emissão a baixa temperatura. Assim, utiliza-se a lei de Boltzman (III.14), apenas no intervalo de energia no qual os subníveis Stark de um dado canal são distribuídos continuamente. Os valores utilizados são indicados na fig III.27. A fig III.28 mostra as secções de choque de emissão estimulada do Yb^{3+} e as secções de choque de absorção dos estados excitados a) $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{S}_2$ - $^5\text{F}_4$ e b) $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{F}_5$.

Assumindo-se a interação dipolo-dipolo entre os íons de Yb^{3+} e Ho^{3+} , nós podemos calcular o raio crítico R das transferências de energia por "up-conversion" por meio da fórmula de Dexter (III.11). O valor de τ utilizado é o tempo de vida radiativo do Itérbio, σ_e a secção de choque de emissão estimulada do Itérbio, e σ_a a secção de choque de absorção do estado excitado

da transição $^5I_6 \rightarrow ^5S_2 - ^5F_4$ (Ho) ou $^5I_7 \rightarrow ^5F_5$ (Ho). Os valores dos raios críticos obtidos para as transferências (5) e (6) são $11.9\text{\AA}$ e $7.7\text{\AA}$, respectivamente.

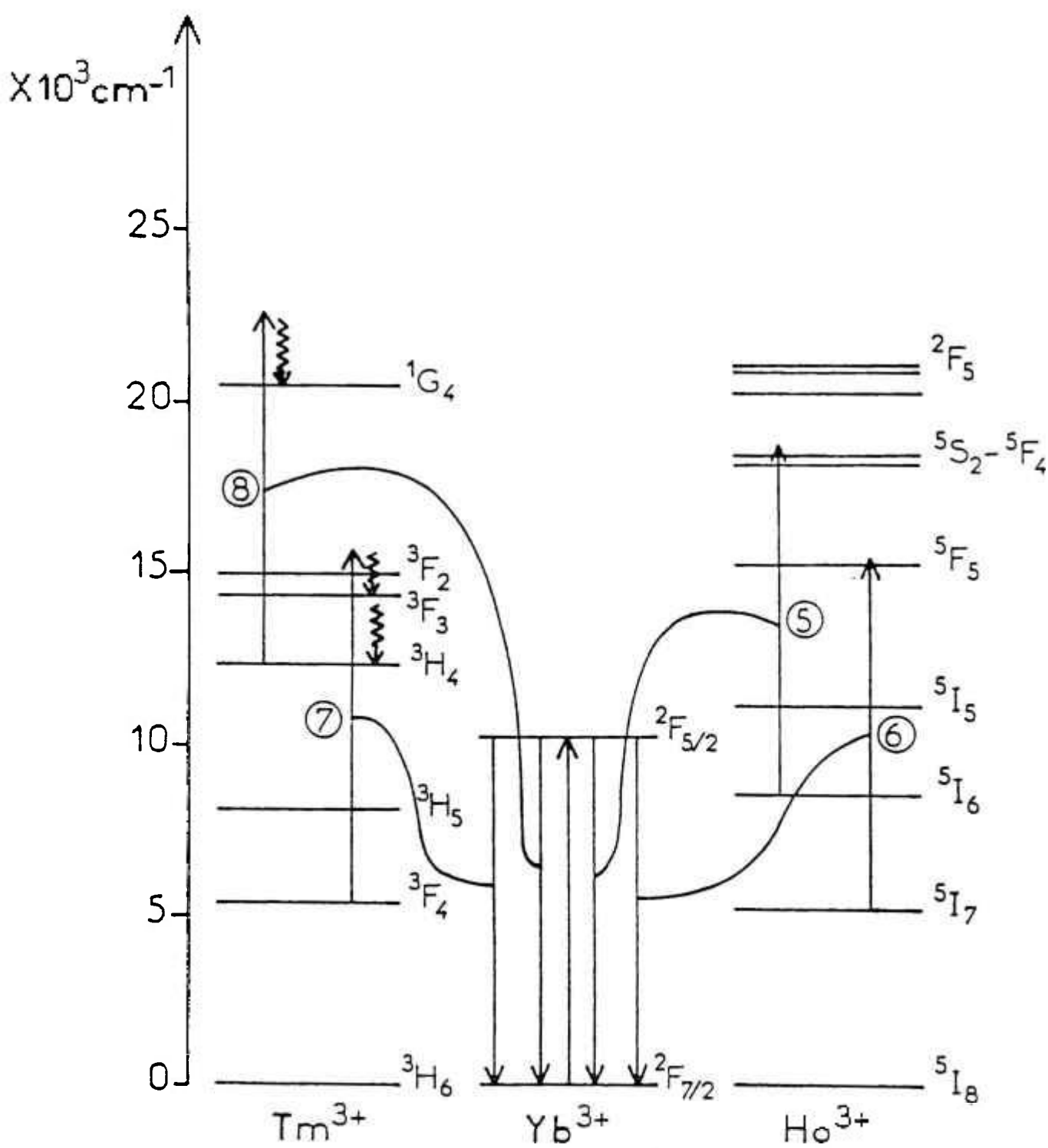


Fig III.26 Esquema dos mecanismos de transferência de energia por "up-conversion".

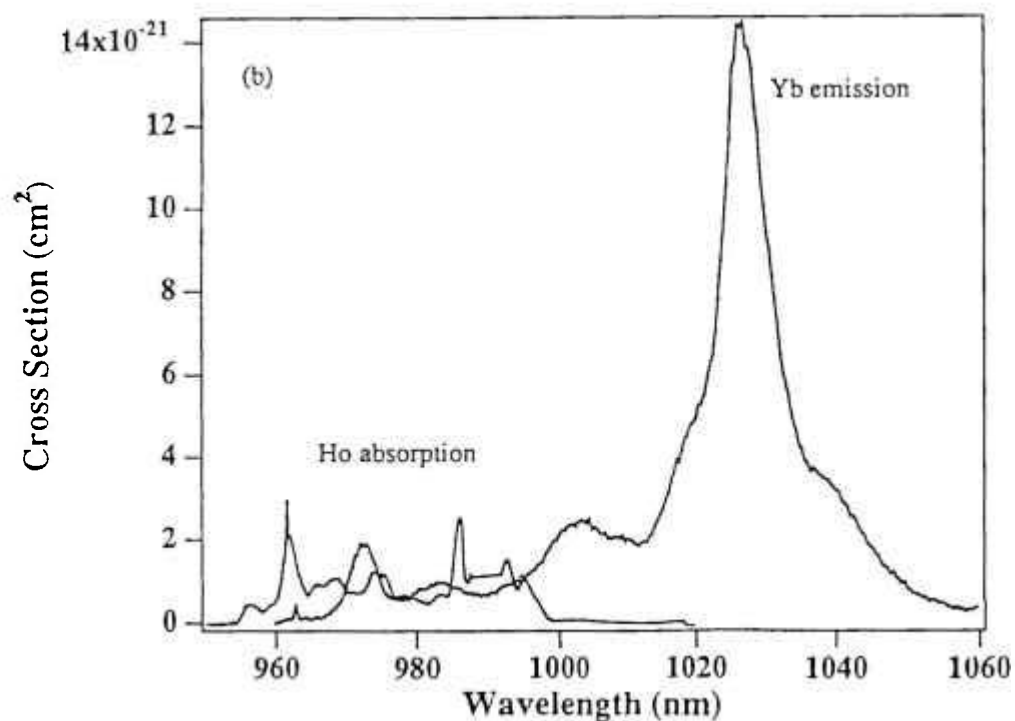
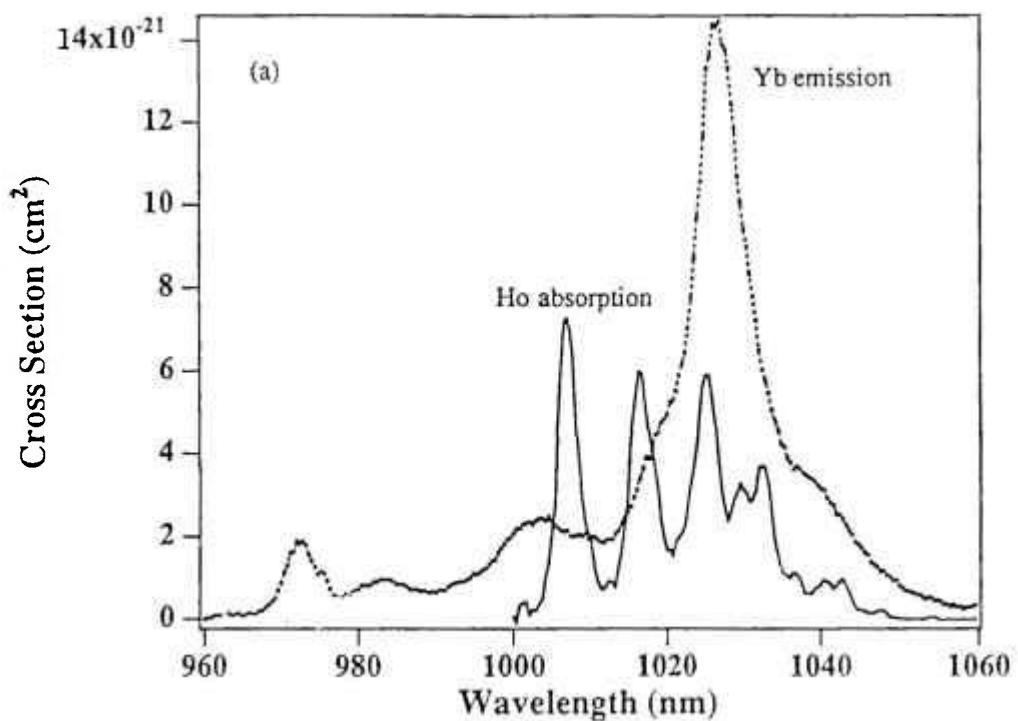


Fig III.27 "Overlap" espectral entre a secção de choque de emissão do Yb e as secções de choque de absorção do estado excitado dos níveis: a) $^5I_6 \rightarrow ^5S_2-^5F_4$ (Ho) e b) $^5I_7 \rightarrow ^5F_5$ (Ho).

As transferências entre os íons de Yb/Tm (7) e (8) não são ressonantes: os gaps de energia são de 660 e 770 cm^{-1} respectivamente, mas mesmo assim podem ser eficientes.

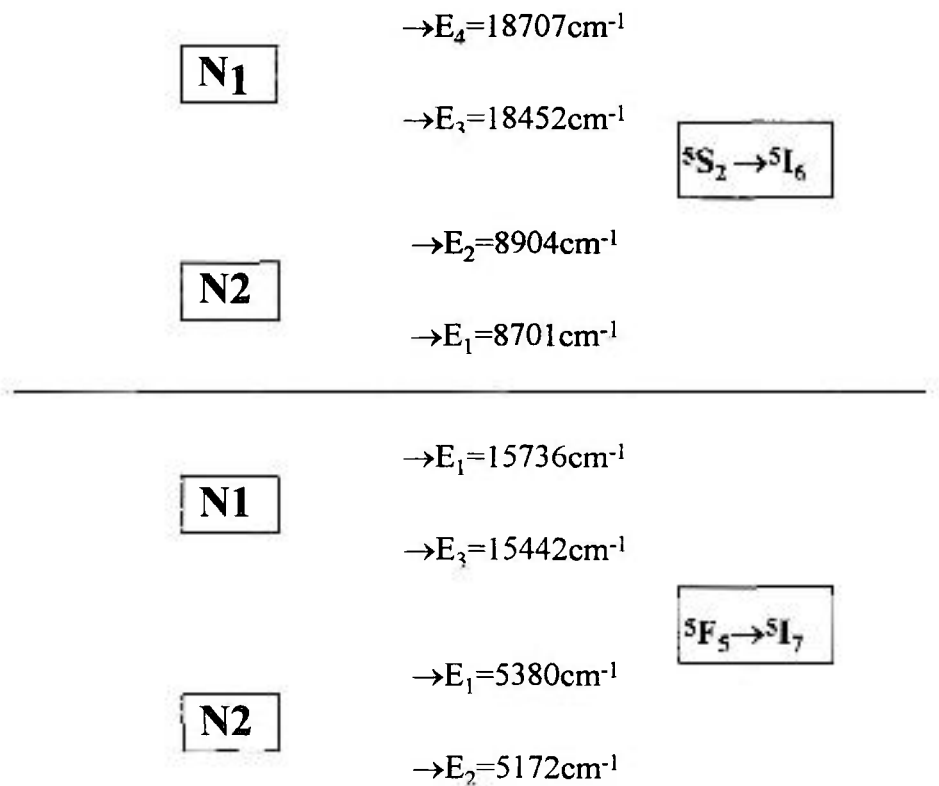


Fig III.28 Níveis Stark do Ho, utilizados para o calculo das razões de população do estado excitado.

III.2.5 DEPENDÊNCIA DAS TAXAS DE EMISSÃO MULTIFÔNON COM A TEMPERATURA

Os tempos de vida dos estados excitados, podem ser dependentes da temperatura esta dependência pode ocorrer caso haja:

- uma mudança na distribuição de população entre os níveis Stark com diferentes probabilidades de decaimento radiativo e não radiativo;
- emissão multifônnon estimulada;
- transições vibrônicas.

Como os níveis Stark de um canal J entram rapidamente em equilíbrio térmico, a dependência do tempo de vida de um dado canal J efetivo, com a temperatura é dada por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\sum_i \sum_j g_i (A_{ij}(T) + W_{ij}(\Gamma)) e^{-E_i/KT}}{\sum_i g_i e^{-E_i/KT}} \quad \text{III.22}$$

onde A_{ij} é a probabilidade de decaimento radiativo de um estado i para um estado j , W_{ij} é a probabilidade de decaimento por multifônons dessa mesma transição, g_i e E_i são a degenerescência e a energia do i -ésimo nível do canal, e a soma é feita sobre todos os níveis finais j . Mesmo que as probabilidades de transição radiativa entre pares individuais de níveis Stark não sejam iguais, quando muitos níveis iniciais e finais estão envolvidos, as variações na taxa de decaimento radiativo total devido à mudança dos níveis populacionais, tende a ser pequeno. Isto é confirmado experimentalmente pela variação não dependente da temperatura dos tempos de vida dos estados j , onde a energia do gap do estado inferior é suficientemente grande para eliminar a emissão multifônnon. Contudo os estados j , altamente populados térmicamente, que possuem taxas de decaimento radiativos significativamente diferentes podem ser importantes.

As transições vibrônicas são geralmente mais intensas para íons situados no começo ou no final das séries $4f^n$. No Itérbio, por exemplo, o tempo de vida do nível $^2F_{5/2}$ varia aproximadamente 10% no intervalo em temperatura de 77 a 300K.

Partindo das suposições acima, a dependência da temperatura, das taxas de emissão multifônnon, é obtida simplesmente pela subtração da taxa de emissão radiativa calculada do tempo de vida medido para cada temperatura. Os estados selecionados devem ter as seguintes características:

- W maior que A ;
- medido em grandes variações de temperatura;
- pertencer a um nível isolado.

As dependências com a temperatura obtidas são apresentadas na **fig III.29**.

Os fônons de energias mais altas geralmente contribuem fortemente na relaxação multifônnon, uma vez que eles conservam as energias nos processos de ordens mais baixas. Na relaxação por emissão de fônnon de frequência n uma

energia de gap ΔE é rompida quando $\nu=\nu_{\text{max}}$. A dependência da temperatura para um processo de n-fônons usando a frequência ν é dada por:

$$W_n(T) = W_n(0)(1 - e^{-h\nu/KT})^{-n} \tag{III.23}$$

As dependências com a temperatura obtidas para a transição $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ (Ho) são apresentadas na **fig. III.28**. O valor de $W_n(0)$ calculado é $6.3787 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ para um processo de ordem $n=3$. Desses resultados estimamos a energia do fônon em 700 cm^{-1} no GGG.

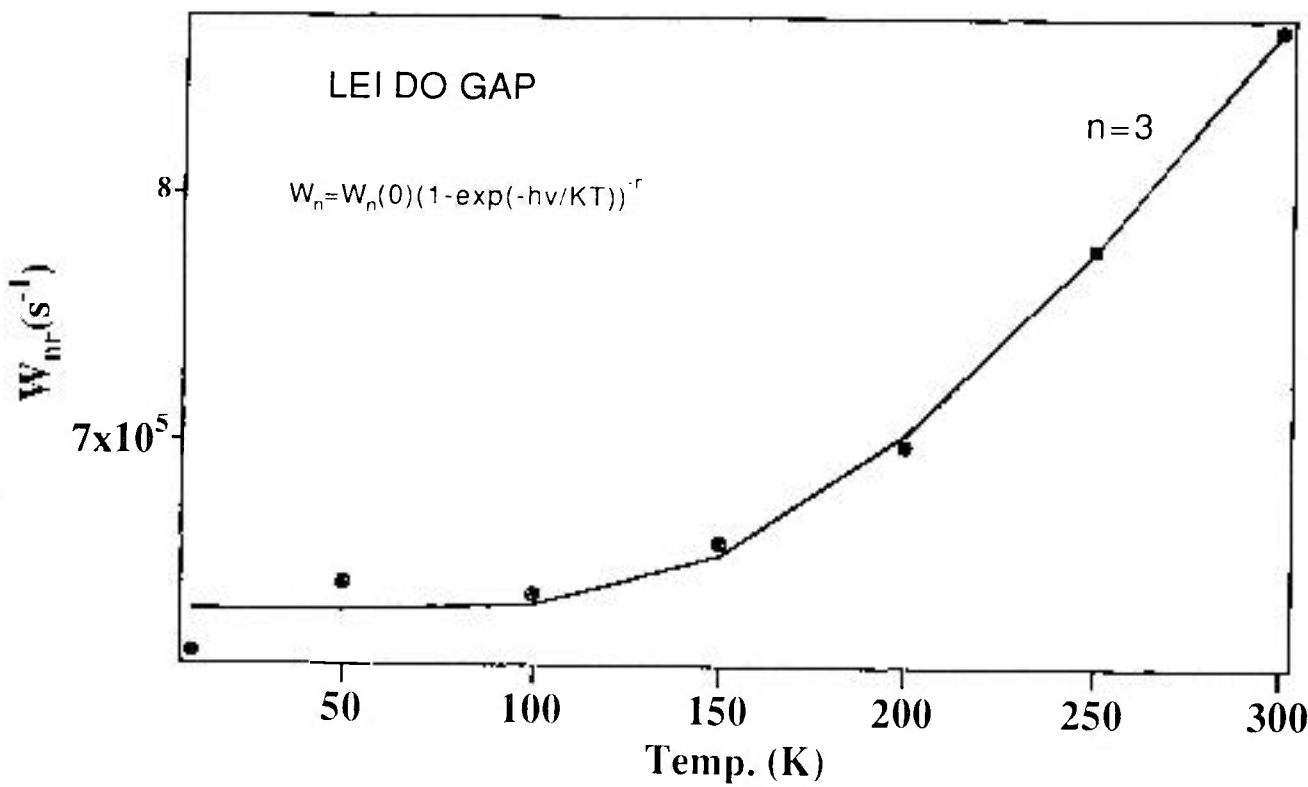


Fig III.29 Dependência com a temperatura da taxa de emissão multifônon da transição 5F_5 . A curva foi calculada da equação **III.23** assumindo uma relaxação por fônons de 700 cm^{-1} .

III.2.6 MODELO DA DINÂMICA DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA POR "UP-CONVERSION".

Esse modelo explica a evolução temporal dos níveis fluorescentes 5S_2 - 5F_4 (Ho) e 3H_4 (Tm) após a excitação das amostras duplamente dopadas Yb/Ho e Yb/Tm.

A evolução temporal das populações desses níveis aceitadores A, $N_A(t)$, após a excitação dos íons de Itérbio é dada pela expressão III.5 que reescreveremos aqui:

$$N_A(t) = \int_0^t e(t-t') K_A(t') dt'$$

Sabemos que após a excitação direta, estes níveis estão submetidos a diferentes processos de transferência de energia (de "down-conversion") e apresentam decaimento não exponencial. Esse fato nos indica que o valor de $K_A(t)$ é dado por uma expressão do tipo *Inokuti-Hirayama* onde a constante de difusão $D=0$. A função $K_A(t)$ escolhida, está representada na fig III.30 por círculos (1) sobre as linhas contínuas que representam os valores experimentais obtidos.

Numa primeira tentativa, foi escolhido para $e(t)$, o produto direto das duas evoluções temporais: do nível do Yb e do nível 5I_6 (Ho) - para a transferência (5) e do Yb e do nível 3F_4 (Tm) - para a transferência (7), obtidas no Ítem III.2.2.1. Esse produto direto está representado através de curvas (3) da fig II.30 e a equação III.5 adotando esse resultado está representada por intermédio de círculos (2'). É evidente que as evoluções temporais descritas dessa maneira apresentam um ajuste pobre onde o tempo de subida não é tão rápido.

Se considerarmos agora que podem ocorrer mudanças na distribuição dos íons, ou seja, se considerarmos que existam regimes dos cristais onde hajam mais pares doadores/aceitadores, evidentemente essas regimes deverão ter uma maior contribuição nos processos de "up-conversion" e o coeficiente de transferência deverá ser maior. Isso faz com que nos devamos considerar diferentes eficiências dos processos de "up-conversion" para todos os íons Yb/Tm e Yb/Ho dependentes de suas posições relativas. Vamos então decompor as populações $N_D(t)$ do nível $^2F_{5/2}$ (Yb) em função da eficiência quântica de transferência ϕ para os níveis aceitadores 5I_6 (Ho) e 3H_5 (Tm). Diremos que a população dos íons de Yb excitados pertencentes à classe ϕ é $N_{D\phi}(t)$ e a expressão geral para a excitação $e(t)$ em III.5 será:

$$e(t) = \iint a(\phi, \phi') N_{D\phi} N_{D\phi'} d\phi d\phi' \quad \text{III.24}$$

onde $a(\phi, \phi')$ é uma função desconhecida cujo valor é 1 no modelo anterior e que representa a probabilidade de "up-conversion". Em outras palavras, para obtermos um tempo de subida mais rápido em III.5 nós devemos considerar um peso maior em III.24 para o produto $N_{D\phi}(t) N_{D\phi'}(t) d\phi d\phi'$. Isto significa que os

íons de Yb excitados que apresentam íons aceitadores próximos, terão simultaneamente uma alta eficiência quântica de transferência de dos processos (1) e (2), e uma grande probabilidade de "up-conversion" $a(\phi, \phi')$. Tomando o valor de $a(\phi, \phi') = \phi$ em *III.24* obteremos para a função *III.5* o ajuste (2") na *fig III.31*. Agora o tempo de subida é melhor descrito.

Considerando que nosso modelo não é tão rigoroso, verificamos que a descrição para a dinâmica de "up-conversion" é razoável se levarmos em conta que a distribuição das posições relativas dos íons é alterada. Na realidade, os íons aceitadores podem estar em sítios de simetria diferentes, e apenas em determinadas condições, com o sítio apropriado e proximidade ao íon doador, deve ocorrer o processo de "up-conversion". O estudo de multisítios de ocupação do íon de terra rara nesse material é portanto justificado (capítulo IV).

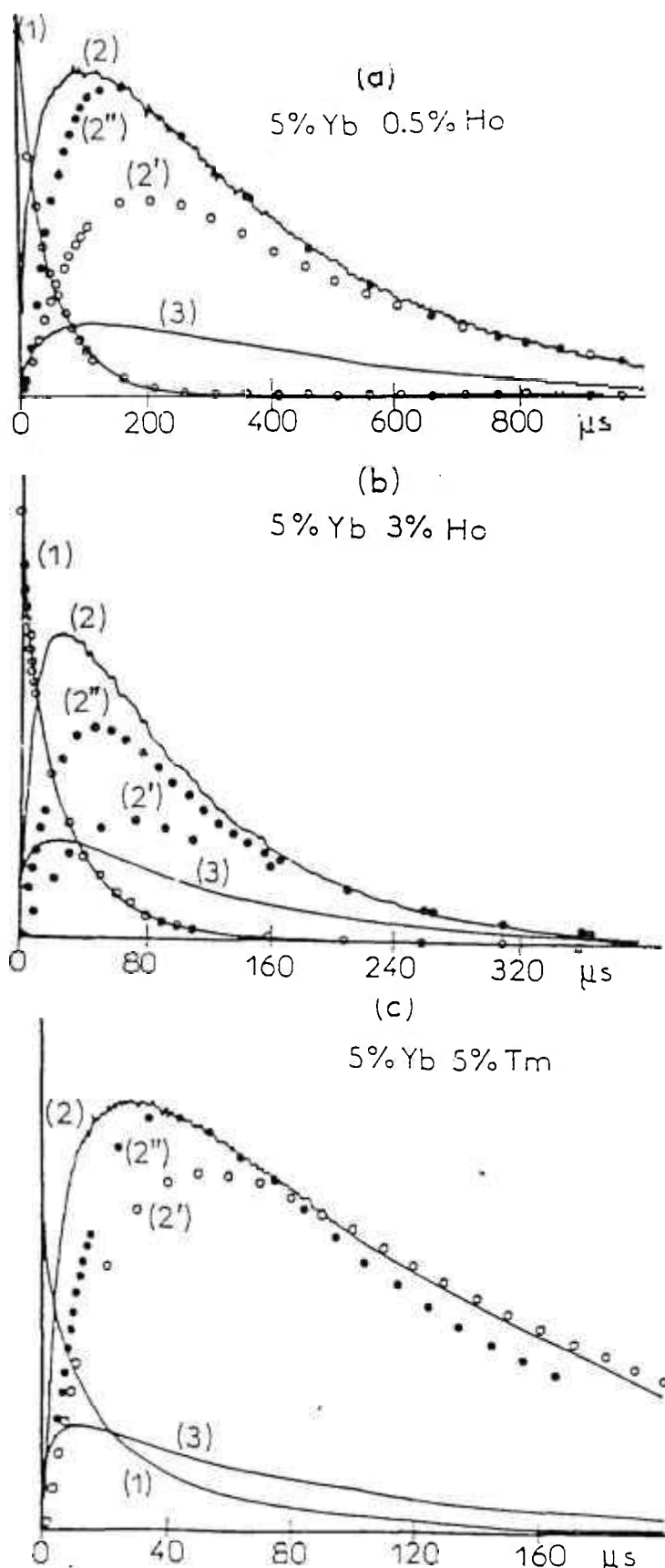


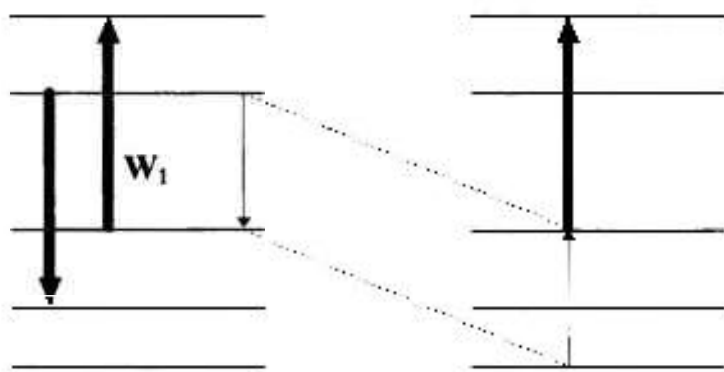
Fig III.30 Evolução temporal das transições a- e b- $^5S_2-^5F_4 \rightarrow ^5I_6$ (Ho) e c- $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (Tm). (1): após excitação direta nos níveis do Ho e Tm; (2), (2') e (2''): após excitação nos íons de Yb; (3) e(t) obtido a partir de (2'). As linhas sólidas representam os valores experimentais e os círculos, os valores ajustados pelos modelos.

III.2.7 ESTUDO DO MECANISMO DE "LOOPING" DE ENERGIA E AVALANCHE DE FÓTONS.

Demonstrações recentes de lasers de estado sólido operando por processos de "up-conversion", têm renovado o interesse nos estudos de mecanismos de excitação que resultam em emissões em comprimentos de onda inferiores ao comprimento de onda de bombeio.

Um processo de "up-conversion" eficiente é possível em materiais dopados com íons terras raras, onde os níveis intermediários podem atuar como um reservatório de energia de excitação.

Um tipo eficiente de excitação por "up-conversion" baseia-se no processo de avalanche de fótons, que envolve absorção do estado excitado e um processo de relaxação cruzada interiônica ⁽⁶⁹⁾.



Avalanche de fótons

"Up-Conversion"

Em alguns sistemas utilizando íons terras-raras, pode-se obter emissões por meio de um processo de excitação não usual, onde a absorção da luz de bombeio ocorre em comprimentos de onda muito bem definidos, não ressonantes com nenhuma transição eletrônica do estado fundamental, mas apenas com absorções do estado excitado de tempo de vida longo. Ainda, a absorção é muito fraca quando a potência da luz de bombeio incidente aumenta lentamente até um valor no equilíbrio, numa escala de tempo que é muito maior que os tempos de vida dos estados metaestáveis. Com aumento da intensidade de bombeio, o tempo em que se obtém o equilíbrio aumenta (Fig III.35). Os termos "avalanche de fótons" ou "absorção avalanche" são utilizados para descrever esse processo de excitação, que pode conduzir a um processo de "up-conversion" eficiente. Este fenômeno é interessante principalmente se a absorção fundamental do sistema for fraca. A observação de uma absorção avalanche em Pr:LaCL foi reportada em 1979⁽⁷⁰⁾, e a emissão laser em 644 nm foi obtida mais tarde utilizando bombeio em 677 nm ⁽⁷¹⁾. Um laser operante por processo de "up-conversion" bombeado por um processo de absorção avalanche

foi obtido em Nd:YLF, tendo sido também feita uma análise da equação de taxa das dinâmicas de excitação.

Observou-se nesse estudo no GGG:Yb:Tm:Ho, um mecanismo de "looping" que provoca uma conversão da excitação infravermelha (755 nm) correspondente à absorção do estado excitado $^5I_7 \rightarrow ^5S_2 - ^5F_4$ (Ho), em emissão verde. Caso o ganho do "looping" seja positivo ocorre um processo de **avalanche de fótons**.

Propõe-se aqui um modelo envolvendo os íons de Ho^{3+} e Tm^{3+} , onde ambos apresentam um papel ativo. Neste modelo mostra-se que existe um ganho mínimo para que a avalanche de fótons ocorra, e seu valor teórico depende da absorção do estado fundamental, uma vez que não podemos desprezá-la em nosso sistema.

Sistema de medida

A excitação da amostra de GGG:5%Yb:5%Tm:0.5%Ho no infravermelho foi obtida com o bombeamento por um laser de Safira:Ti CW (2 GHz de resolução) da Coherent, bombeado por um laser de Argônio Coherent 300.

O feixe laser foi modulado com um "chopper" e focalizado na amostra com uma lente de 5 cm de distância focal.

A emissão verde do Ho^{3+} foi detectada com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R1477 após passar por um monocromador Jobin-Yvon H10D de 1 m. A emissão em 2 μm do Hólmio foi detectada com uma célula de InSb da Judson e um filtro de interferência. Ambos os detectores foram acoplados a um osciloscópio Lecroy e a um computador. As medidas foram realizadas com a amostra localizada no interior de um criostato a nitrogênio líquido (**Fig III.31**).

Absorção do Estado Excitado

Logo que uma amostra de GGG:Tm(5%):Ho(3%) e uma amostra de GGG:Yb(5%):Tm(5%):Ho(0.5%) são excitadas em aproximadamente 762 nm, observa-se uma forte emissão verde em 540 nm correspondente à transição $^5S_2 - ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$. Os espectros obtidos para essas 2 amostras a 300 e 77 K são mostrados na **Fig III.30 a e b**.

Como pode-se observar, a partir do esquema de níveis do sistema Yb-Tm-Ho (**Fig III.33**), essa excitação não corresponde a nenhuma transição fundamental, e pode ser atribuída sem muita dificuldade à transição do estado excitado $^5I_7 \rightarrow ^5S_2 - ^5F_4$ (Ho). O nível 5I_7 é alimentado por uma absorção vibrônica estruturada dos estados fundamentais.

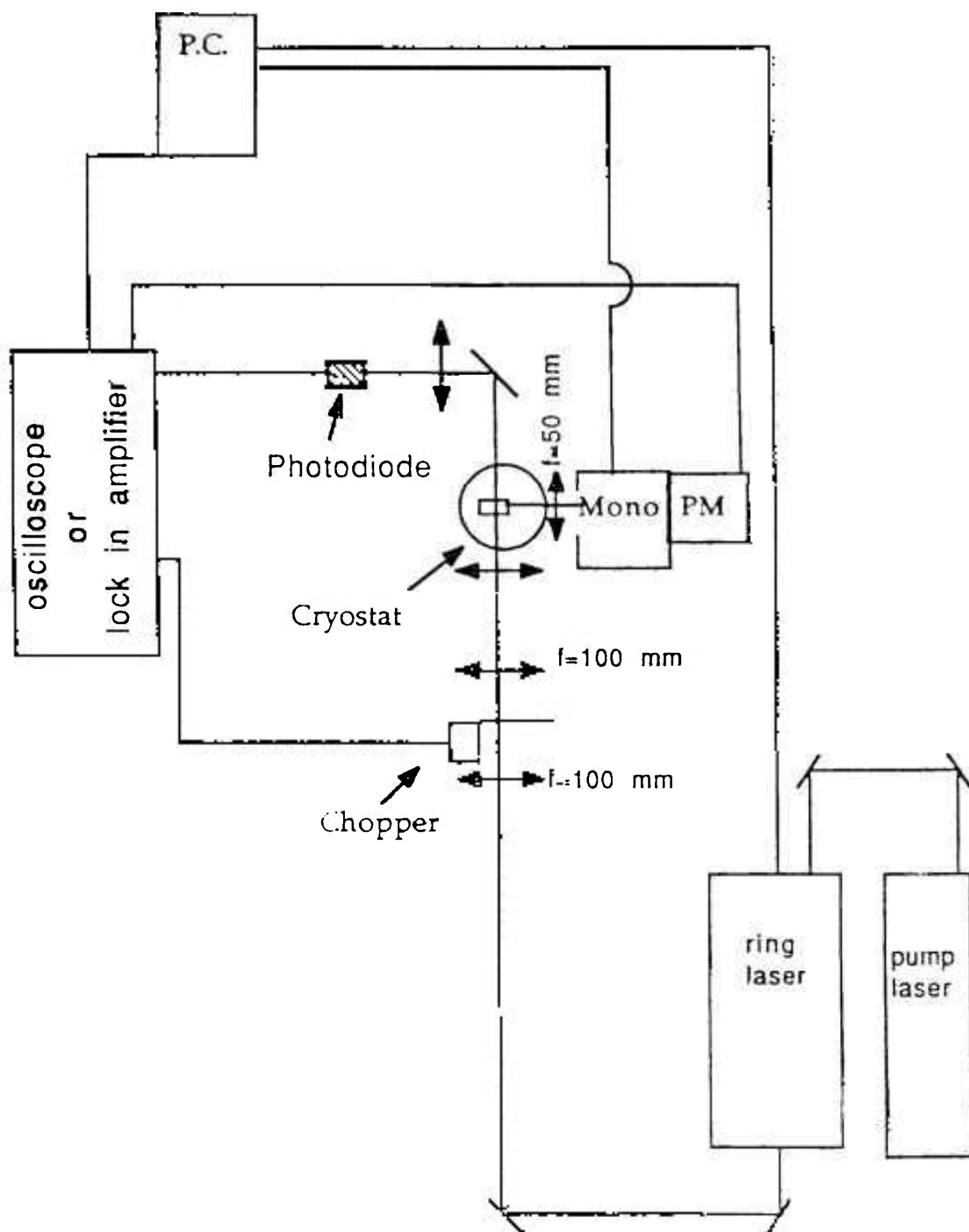


Fig III.31 Sistema de medida do "looping" de energia.

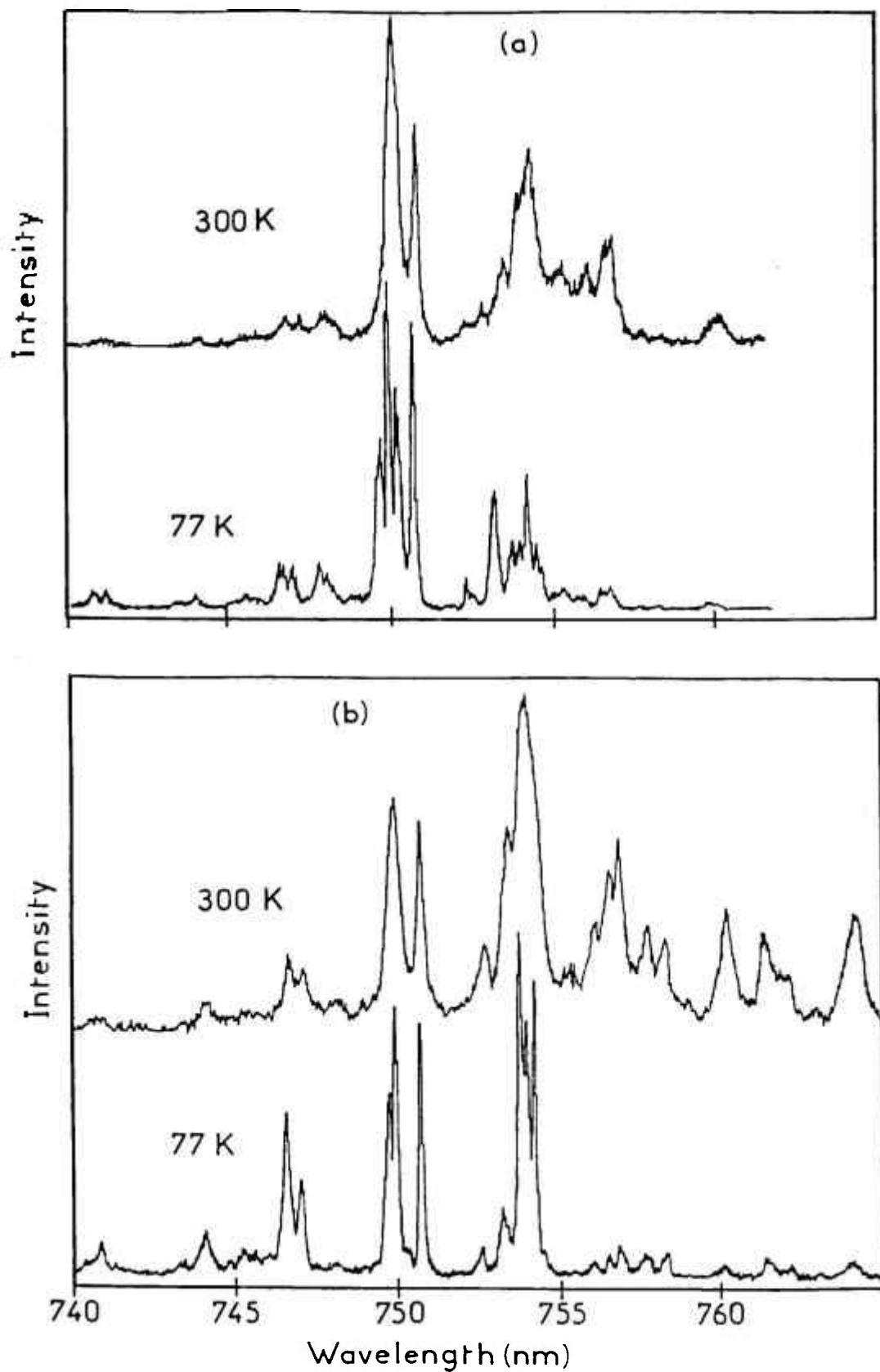


Fig III.32 Espectro de excitação laser da emissão verde do Ho no cristal: a- GGG:Yb(5%):Ho(3%) e b-GGG:Yb(5%):Tm(5%):Ho(0.5%) .

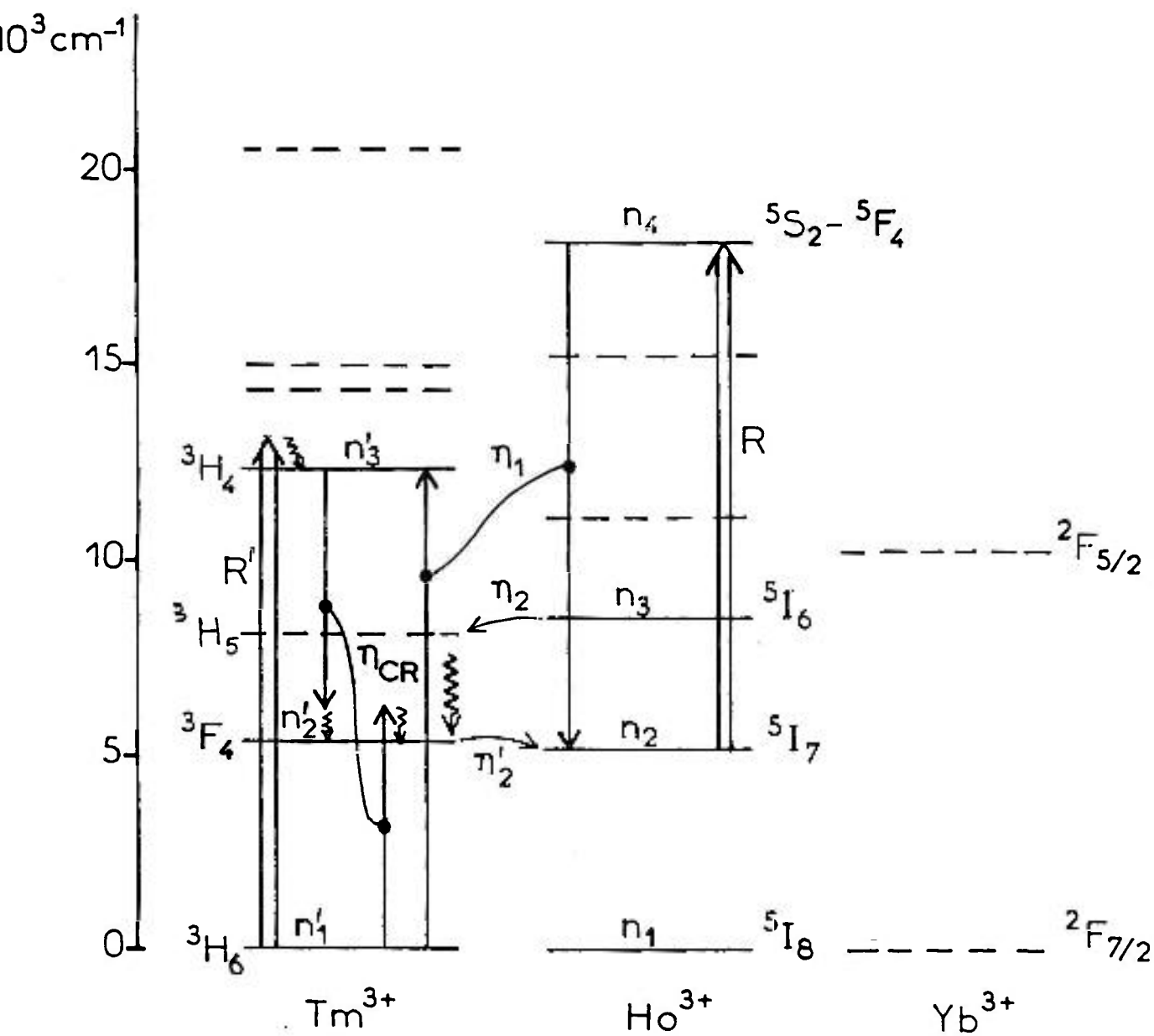


Fig III.33 Esquema de níveis de energia e mecanismos envolvidos no modelo do "looping". As linhas pontilhadas representam os níveis não considerados.

Se calcularmos a secção de choque de absorção $\sigma_a(\lambda)$ da transição $^5I_7 \rightarrow ^5S_2-^5F_4$ (Ho) a partir das relações de McCumber (Fig III.34), verificamos uma semelhança entre a curva obtida e o espectro de excitação da Fig III.32b a 300K.

No espectro da Fig III.34, pode-se ver que o pico de absorção do estado excitado ocorre em 753.9 nm a 300K (753.74 nm a 77K), e a secção de choque de absorção calculada do estado excitado é de $1.36 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

EVOLUÇÃO TEMPORAL DA ABSORÇÃO DO ESTADO EXCITADO

A evolução temporal da intensidade de transmissão $I(t)$ da absorção do estado excitado, está representada na Fig III.35, para excitação em 753.74 nm a 77K na amostra triplamente dopada.

Quando $t=0$, ou seja, o feixe laser está bloqueado, existe apenas absorção do estado fundamental, uma vez que o nível 5I_7 está vazio.

À medida que o nível 5I_7 é preenchido, a intensidade de transmissão decresce até tornar-se constante em um tempo longo $I(\infty)$.

Verificamos a partir da Fig III.36 que a intensidade de transmissão $I(t)$ é dependente da potência incidente.

Se tomarmos a diferença de transmissão para $t=0$ e $t=\infty$, e normalizamos esta diferença por $I(0)$, ou seja, $[I(0)-I(\infty)]/I(0)$ e verificarmos a variação dessa razão com a potência incidente, observamos que a partir de 1.17 W ocorre uma saturação uma vez que o nível I atinge sua população máxima.

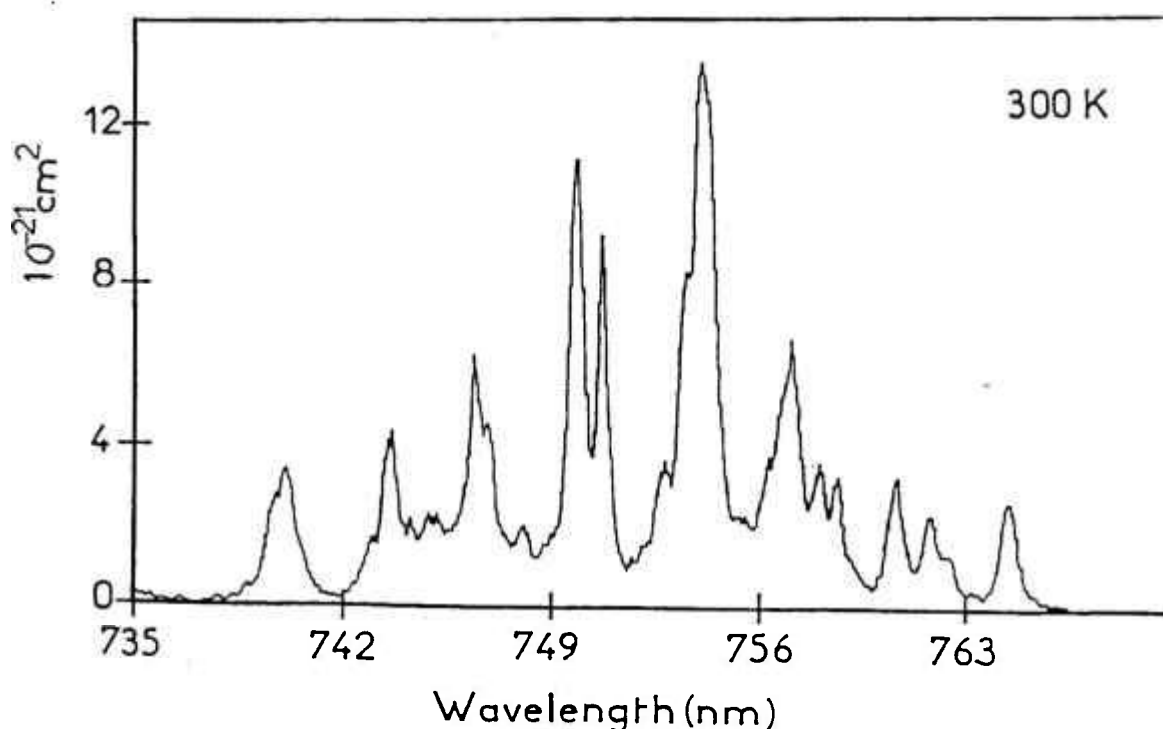


Fig III.34 Secção de choque de absorção do estado excitado da transição $^5I_7 \rightarrow ^5S_2-^5F_4$ (Ho).

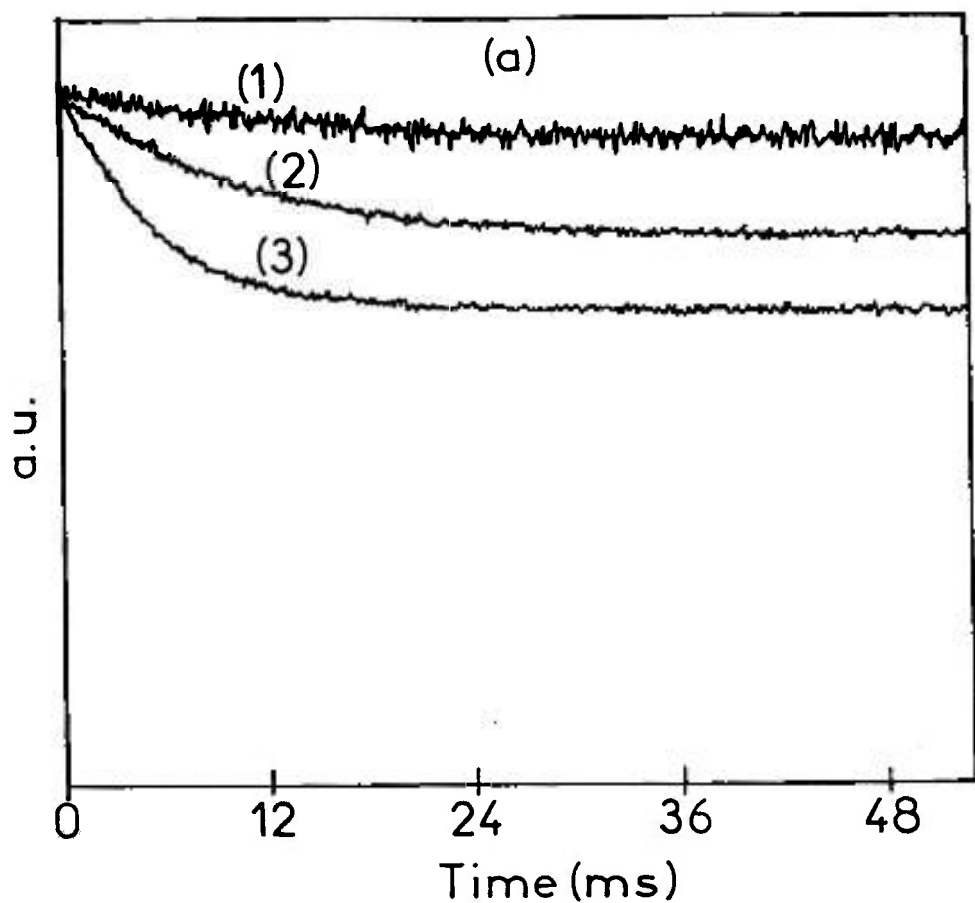


Fig III.35 Evolução temporal da intensidade $I(t)$ da transmissão do feixe laser para potências: (1) 0.113W, (2) 0.580W e (3) 1.17W.

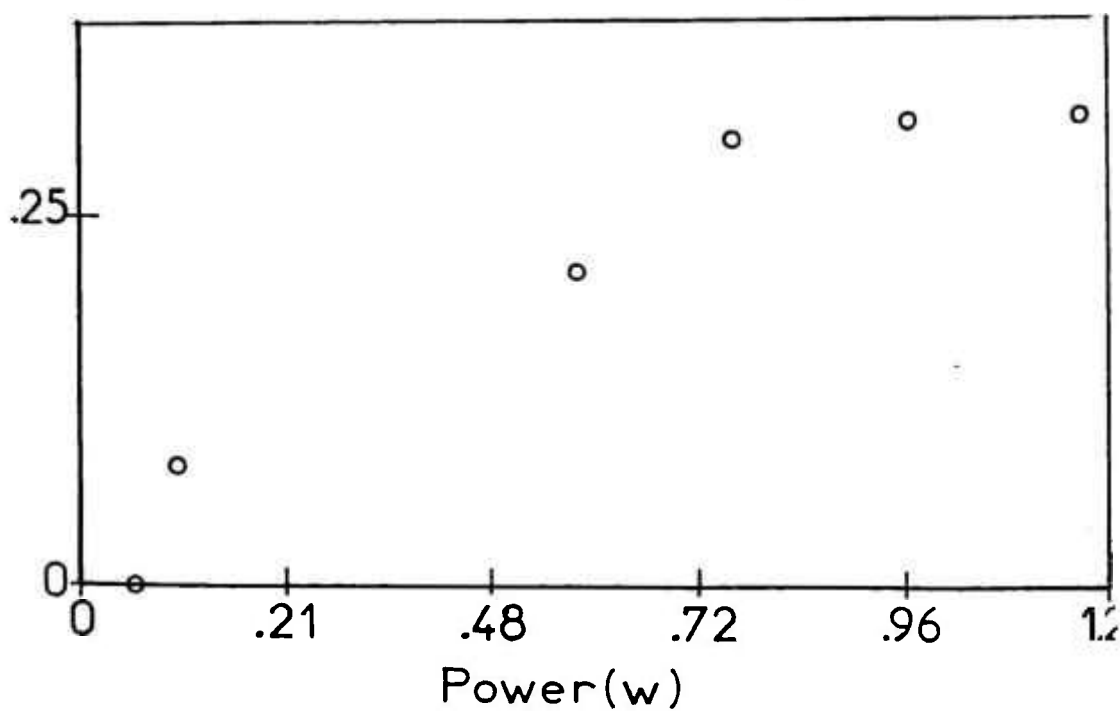


Fig III.36 $[I(0) - I(\infty)]/I(0)$ x potência mostrando um efeito de saturação.

Também realizamos um estudo da evolução temporal da emissão verde do Ho após excitação direta pulsada no nível $^5S_2-^5F_4$ (Ho) das amostras: (1) Yb (5%), Ho (0.5%); (2) Yb (5%), Ho (3%) e (3) Yb (5%), Ho (0.5%), Tm (5%). Os resultados são apresentados na Fig III.37. Os ajustes não exponenciais foram obtidos pela relação de *Inokuti-Hirayama*, onde se despreza a transferência de energia Ho→Yb. As eficiências quânticas η das transferências de energia que são exibidas são descritas pela relação:

$$\eta = 1 - \int_0^{\infty} \frac{n(t)}{\tau n(0)} dt \quad III.25$$

onde $n(t)$ é a população do nível $^5S_2-^5F_4$ medida sob excitação em 762 nm e $n(0)$ é a população desse nível medida sob excitação direta no nível, τ foi obtido pelo ajuste e vale 63.2 μ s. Os valores de η para as amostras (1), (2) e (3) são 1.7%, 41% e 56.8% respectivamente.

Comparando os valores de τ das amostras (1) e (2), pode-se dizer que na amostra (2) existe um mecanismo de "cross-relaxation" Ho-Ho que é desprezado nas amostras (1) e (3) devido a baixa concentração de Ho.

Comparando-se agora esses valores para as amostras (1) e (3), verifica-se que os íons de Tm^{3+} têm um papel importante na desexcitação dos níveis $^5S_2-^5F_4$, através do "back-transfer" não ressonante (gap de 100 cm^{-1})

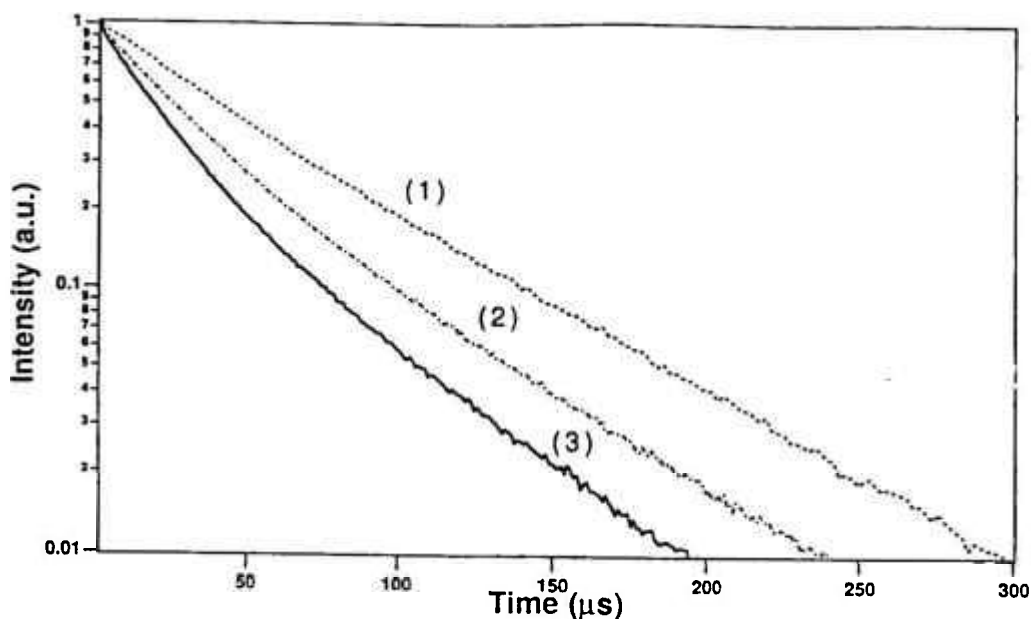
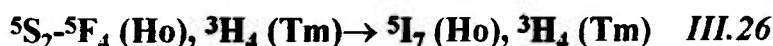


Fig III.37 Evolução temporal da emissão verde após uma excitação pulsada direta no nível $^5S_2-^5F_4$ a 77K: (1) Yb (5%), Ho (0.5%); (2) Yb (5%), Ho (3%); (3) Yb (5%), Ho (0.5%), Tm (5%).

"FEED-BACK" POSITIVO E MECANISMO DE "LOOPING"

O que acontece com a população do nível 5I_7 quando o feixe de bombeio é simultaneamente absorvido pela transição $^5I_7 \rightarrow ^5S_2-^5F_4$ (Ho)?

A resposta para esta questão pode ser obtida através de uma simples análise do espectro de emissão em $2\text{ }\mu\text{m}$ do Ho^{3+} . Este espectro é mostrado na Fig III.38 (curva 1) para a amostra triplamente dopada, a 77K. Comparando esse espectro com o espectro de excitação da emissão verde (curva 2), verificamos a semelhança na posição dos picos.

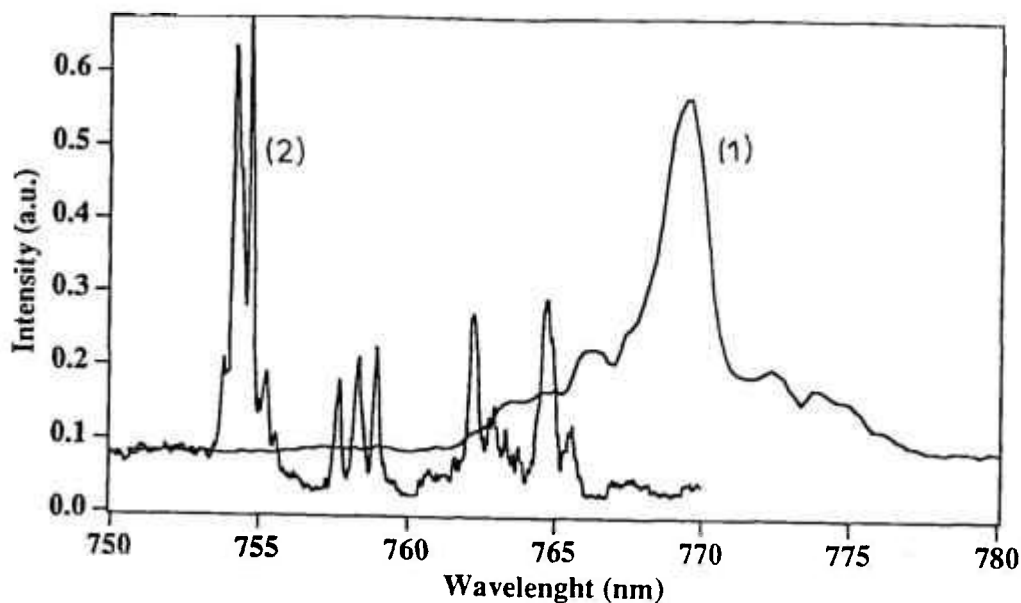


Fig III.38 Comparação entre os espectros de excitação da emissão em $2\text{ }\mu\text{m}$ (curva 1) e emissão verde (curva 2).

Vemos também que, mesmo ocorrendo a absorção do estado excitado a partir do nível 5I_7 , esse nível apresenta uma emissão com valores positivos, ou seja, ao invés de decrescer, a população do nível 5I_7 , aumenta. Esse fato evidencia que ocorre um processo de "feed-back" positivo cuja origem será explicada a seguir.

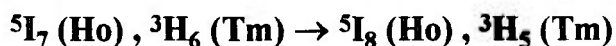
Por meio da absorção do estado excitado, um íon de Hólmio no nível 5I_7 é levado ao estado excitado 5S_2 - 5F_4 , de onde poderá retornar ao nível 5I_7 por um processo de "feed-back", com uma certa eficiência, de maneira que o "looping" seja estabelecido. No entanto, o número de íons encontrados no final do "looping" é geralmente diferente do número inicial, o que caracteriza o **ganho do looping**. Dependendo da dinâmica do sistema, o ganho do looping pode ser maior ou menor que as perdas. No caso do ganho ser maior que as perdas, o sistema entra num processo de *AVALANCHE DE FÓTONS*.

III.2.7.1 Dinâmica do "looping".

Consideremos agora o modelo apresentado na Fig III.33 para a amostra triplamente dopada GGG:5%Yb:5%Tm:0.5%Ho.

Nesta amostra a concentração de íons de Ho^{3+} é 10 vezes menor que a concentração de íons de Tm^{3+} , o que nos permite dizer que as absorções do estado fundamental são principalmente características dos íons de Tm^{3+} .

Assim, quando uma amostra de GGG:Yb:Tm:Ho é excitada continuamente em 753.74 nm a 77 K, ocorre uma absorção fundamental de íons de Tm^{3+} populando nível 3H_4 (população n'_3). Em seguida, o nível 3F_4 é populado (n'_2) por um decaimento luminescente a partir do nível 3H_4 e de uma relaxação cruzada interiônica. Ocorre então uma transferência não ressonante Tm->Ho que popula o nível 5I_7 (Ho) e inicia o "looping". O modelo leva em conta ainda a transferência não ressonante:



As equações de população correspondentes para os níveis do Tm são:

$$\begin{aligned}
\dot{n}_3 &= -\frac{n_3}{\tau_3} + R'n_1 + \frac{C_{Ho}}{C_{Tm}} a_1 n_4 n_1' - a_1 n_3 n_1' \\
\dot{n}_2 &= -\frac{n_2}{\tau_2} + (1-b)n_3 + 2a_1 n_3 n_1' + \frac{C_{Ho}}{C_{Tm}} a_2 n_3 n_1' - a_2 n_2 n_1' \\
\dot{n}_1 &= -\frac{n_1}{\tau_1} + R'n_1 + b\frac{n_3}{\tau_3} - a n_1 n_3 \\
l &= n_1 + n_2 + n_3
\end{aligned}$$

e para os níveis do Ho

$$\begin{aligned}
\dot{n}_4 &= Rn_2 - \frac{n_4}{\tau_4} - a_1 n_4 n_1' \\
\dot{n}_3 &= -\frac{n_3}{\tau_3} + \frac{b_3}{\tau_4 n_4} - a_2 n_3 n_1' \\
\dot{n}_2 &= -\frac{n_2}{\tau_2} - Rn_2 + \frac{b_2}{\tau_4 n_4} + \frac{C_{Tm}}{C_{Ho}} a_2 n_2 n_1' + a_1 n_4 n_1' \\
l &= n_1 + n_2 + n_3 + n_4
\end{aligned}$$

III.27

com as condições iniciais

$$n_1 = n_1' = 1 \text{ e } n_2 = n_3 = n_4 = n_2' = n_3' = 0$$

R' e R são as taxas de bombeio da absorção não ressonante do estado fundamental do nível 3H_4 (Tm) e da absorção do estado excitado $^5I_7 \rightarrow ^2S_5 - ^5F_4$ (Ho), respectivamente.

Os "branching ratios" da desexcitação do nível n ($^5S_2 - ^5F_4$) aos níveis n_1 , n_2 e n_3 , são descritos por b_1 , b_2 e $b_3 = 1 - b_1 - b_2$. b' é o "branching ratio" da desexcitação de n_3' (3H_4 (Tm)) a n_1' (3H_6 (Tm)). Os valores dos "branching ratios" utilizados foram calculados pela análise de Judd-Ofelt.

Os processos de transferência de energia entre os pares de íons Ho e Tm, são determinados pelos parâmetros a e a_1' , e são calculados a partir das eficiências quânticas n_i e n_i' com auxílio da equação **III.28**. No caso da eficiência do processo de "cross-relaxation", utilizou-se a equação:

$$\eta_{cr} = \frac{a_1'}{1/\tau_3 + a_1'} \quad \text{III.28}$$

Todos os valores numéricos dos parâmetros envolvidos são apresentados na **tabela III.14**.

A partir da utilização das equações de população, podemos ajustar a evolução temporal da emissão verde do Ho (curva 2 na **fig.III.41**), e a razão $I(t)/I(0)$ considerando que:

$$\begin{aligned} I(t) &= I \exp - (C_{Tm} n_1' \sigma' + C_{Ho} n_2 \sigma) l \\ I(0) &= I \exp - (C_{Tm} \sigma' l) \end{aligned} \tag{III.29}$$

$$\text{portanto } I(t) / I(0) = \exp - (C_{Ho} n_2 \sigma + C_{Tm} (n_2' + n_3') \sigma') l$$

sendo que $I(t)$ é a intensidade do feixe transmitido pela amostra triplamente dopada, $l=0.34\text{cm}$ é a espessura da amostra e σ e σ' são as secções de choque das transições $^5I_7 \rightarrow ^5S_2 - ^5F_4$ (Ho) e $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ (vibrônica do Tm). Os valores de σ e σ' estão relacionados às taxas de bombeio R e R' pelas equações:

$$R = I\sigma/S \text{ e } R' = I\sigma'/S \tag{III.30}$$

onde S é a área do feixe laser focalizado na amostra e I é a intensidade do feixe laser em fótons/s correspondentes à potência 1.17 W.

τ_2 (ms)	τ_3 (ms)	τ_4 (ms)	τ_2' (ms)	τ_3' (ms)	b_1	b_2	b'	η_1 (%)	η_2 (%)	η_2' (%)
9.4	0.55	0.63	17.1	0.722	0.177	0.042	0.327	56.8%	91.7	96

Tabela III.14 Valores numéricos envolvidos na dinâmica do "looping".

A função ajustada com os parâmetros $\sigma = 1.73 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$, $\sigma' = 6.61 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-1}$ e $S = 5.44 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ é representada por círculos na **fig. III.39**.

Percebe-se que o valor de σ a 77 K é maior que o valor obtido a 300 K, a partir das relações de McCumber, como esperado.

A **Fig III.39** mostra ainda a evolução da transmissão da amostra $T=I(t)/I$ no tempo. Verificamos que a absorção do estado fundamental do Tm^{3+} quando $t=0$, ao contrário dos sistemas em que se observa os processos de avalanche, não é fraca.

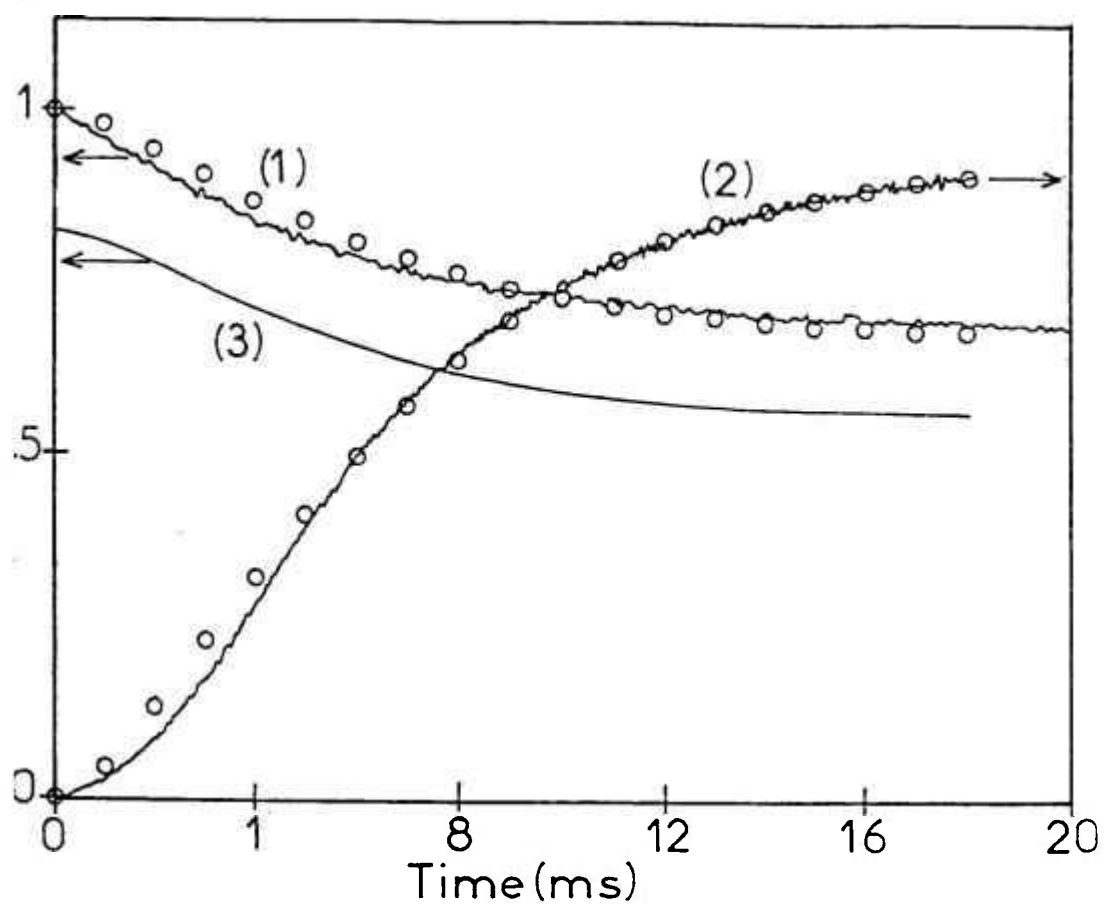


Fig III.39 Evolução temporal: (1) razão $I(t)/I(0)$; (2) intensidade da emissão verde do Ho e (3) transmissão da amostra. Os círculos representam os ajustes obtidos

III.2.7.2 Ganho do "looping"

Vamos considerar um sistema com apenas um tipo de íon que exibe um mecanismo de "looping". Chamemos de "looping" à absorção do estado excitado (R) seguida de um processo de "cross-relaxation" de eficiência H_{cr} . Realmente, este sistema tem sido extensivamente estudado(73,74,75), mas não existe nenhuma relação definida entre o limite de existência do processo de avalanche de fótons e a taxa de bombeio do estado fundamental. Esta questão é de grande importância, uma vez que a taxa de bombeio no estado fundamental pode ser alterada pela variação de concentração iônica, ou pela excitação simultânea de um segundo laser ressonante com uma linha do espectro de excitação fundamental.

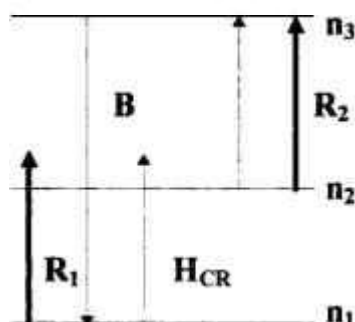


Fig III.40 Esquema dos 3 sistemas equivalentes.

O sistema aqui considerado (Fig III.40) apresenta as seguintes equações de população:

$$\dot{n}_2 = R_1 n_1 - R_2 n_2 - \frac{n_2}{\tau_2} + \frac{n_3(1-B)}{\tau_3} + 2\sigma n_1 n_3 \quad III.31$$

$$\dot{n}_3 = R_2 n_2 - \frac{n_3}{\tau_3} - \sigma n_1 n_3 \quad III.32$$

$$1 = n_1 + n_2 + n_3 \quad III.33$$

Como n_1 é dependente do tempo, as equações III.31 e III.32 não são lineares.

Podemos saber se um processo de avalanche ocorre em um sistema não-linear com um bombeio (R_1) no estado fundamental. Para isto devemos

analisar a estabilidade do sistema associado. Desta maneira, vamos substituir $n(t)$ por uma constante em III.31 e III.32, que se tornam lineares, e têm soluções iguais às equações iniciais em tempo curto. Vamos fazer a transformada de Laplace $n(s)$ de $n(t)$, encontrando:

$$\hat{n}_3(s) = \frac{R_2 R_1 n_1 / s}{(s + R_1 + R_2 + 1/\tau_2)(s + 1/\tau_3 + \sigma n_1) - ((1-b)/\tau_3 + 2\sigma n_1 - R_1)R_2} \quad \text{III.34}$$

O "branching ratio" $(1-B)$ colocado em função da eficiência quântica η da desexcitação $3 \rightarrow 2$, e H_{CR} em função de σn_1 da desexcitação $3 \rightarrow 2$:

$$H = \frac{\sigma n_1}{1/\tau_3 + \sigma n_1} \quad \text{III.35}$$

$$\eta = \frac{(1-B)/\tau_3}{1/\tau_3 + \sigma n_1} \quad \text{III.36}$$

e III.34 pode ser escrita como:

$$\hat{n}_3(s) = \frac{R_1 R_2 n_1 / s}{Q(s)} \quad \text{III.37}$$

onde $Q(s) = s^2 + Bs + C$ com:

$$B = 1/\tau_2 + R_1 + R_2 + 1/(\tau_3(1-H_{CR})) \quad \text{III.38}$$

e

$$C = \frac{1}{\tau_3(1-H_{CR})} (1/\tau_2 + R_1 + R_1 R_2 \tau_3(1-H_{CR}) - R_2(2H_{CR} + \eta - 1)) \quad \text{III.39}$$

Quem vai comandar a estabilidade do sistema é $Q(s)$. Como B é positivo, para um sistema instável devemos ter $c > 0$:

$$R_2(2H_{CR} + \eta - 1)1/\tau_2 + R_1 + R_1R_2\tau_3(1 - H_{CR})$$

III.40

O lado esquerdo da relação **III.40** representa o ganho do "looping": quando um íon é removido (-1) do nível n_2 por um feixe laser (isto ocorre com uma eficiência R_2), ele retorna pelo processo de "cross-relaxation", com uma eficiência $2H_{CR}$ e pela desexcitação η . O lado direito descreve as perdas do nível n_2 : $1/\tau_2$ para a desexcitação espontânea; R_1 e $R_1R_2\tau_3(1-H_{CR})$ são as perdas de n_2 e n_3 respectivamente.

Desta maneira, se o ganho do "looping" for maior que suas perdas, o sistema é instável e a avalanche de fótons ocorre.

De fato, neste caso a não-linearidade no sistema ($1 \rightarrow 3$) devida à evolução temporal $n_1(t)$ entra em jogo e reduz a eficiência H_{CR} do mecanismo de "feed-back". Após um determinado tempo a avalanche começa. Se a taxa de bombeio no estado fundamental R_1 é forte, **III.40** mostra que será difícil de se iniciar o processo de avalanche, e se ele inicia-se, será destruído pela não-linearidade do sistema.

Considerando agora o nosso sistema, temos:

$$2H_{CR} = \eta_1 + 2\eta_1\eta_{CR}\eta'_2 = 1.622$$

III.40

A absorção do estado fundamental é tal que:

$$R_1 = R'C_{Tm} / C_{Ho} 2\eta_{CR}\eta'_2 = 21.7R'$$

III.41

e a absorção do estado excitado é a mesma nos 2 sistemas $R_2=R$. O "branching ratio" $1-B$ é:

$$1-B = b_2 + b_3\eta_2\eta'_2 = 0.729$$

III.42

e então a eficiência quântica da desexcitação $3 \rightarrow 2$ é:

$$\eta = (1-B)(1-\eta_1) = 0.315$$

III.43

Utilizando então a equação *III.40*, encontramos que o ganho do "looping" é de 143.6 s^{-1} e suas perdas são 299.8 s^{-1} , e que as condições indispensáveis para que a avalanche de fótons ocorra, ou seja, **ganho > perdas**, não é satisfeita. Isto ocorre principalmente devido à alta absorção fundamental. Contudo o "feed-back" positivo é considerado, e esse processo conduz a uma forte emissão verde, que deveria ser muito menor se o sistema não se encontrasse em condição de avalanche. Para provar isso, nós propomos a seguinte simulação numérica da evolução temporal da emissão verde com as equações de população *III.27* (veja Fig *III.41*): consideremos os valores da **Tabela III.14**, os valores obtidos de σ e S , mas vamos variar os valores de σ' . Dessa maneira, o ganho do "looping" continua sendo 146.6 s^{-1} . Os valores de σ' escolhidos são tais que quando $\sigma' = 1.25 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$, o limite para que o processo de avalanche ocorra é igual ao ganho do "looping" (curva 2) (esse valor é calculado com a introdução de *III.32* em *III.34*), quando o limite é menor que o ganho (curva 1) e o terceiro quando o limite é maior que o ganho (curva 3). Nosso sistema pertence ao caso da curva 3.

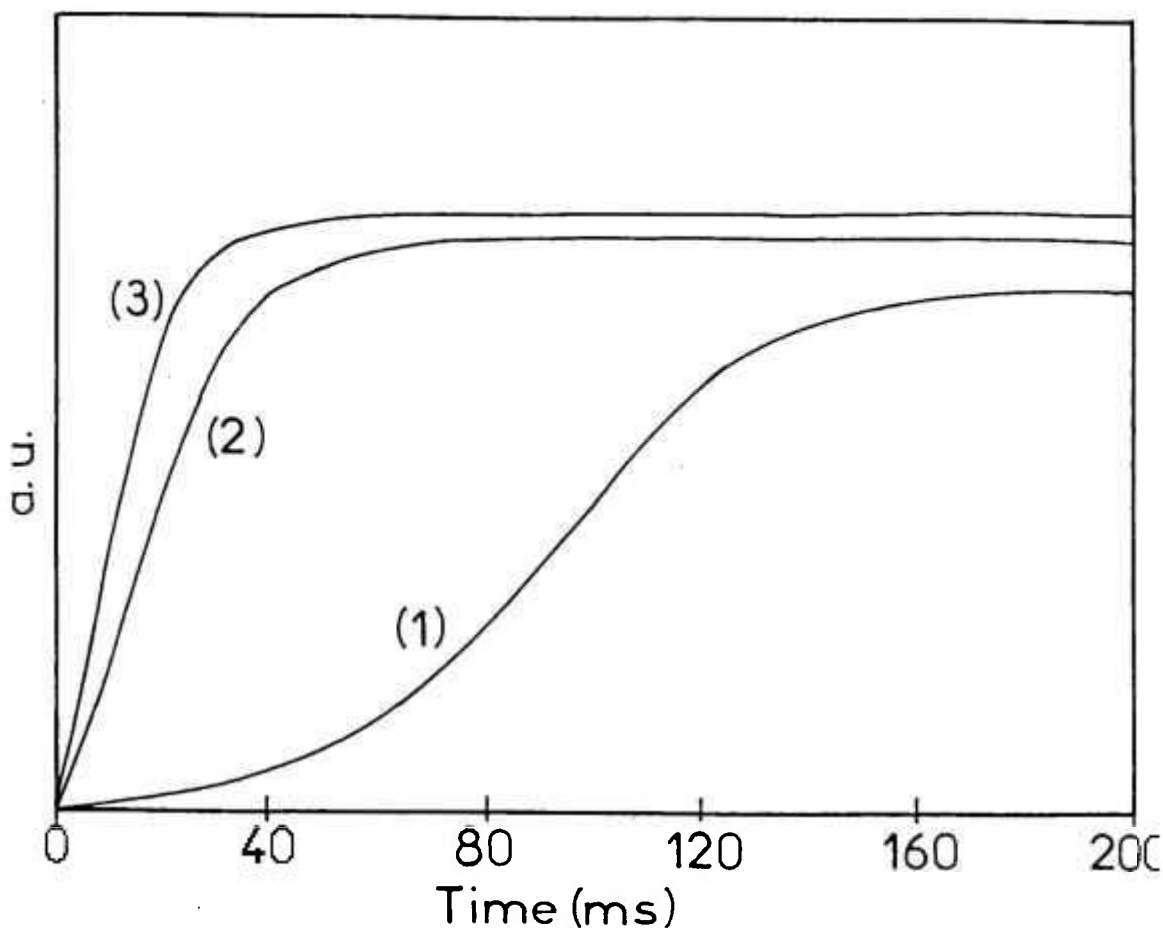


Fig III.41 Simulação numérica da evolução da emissão verde ($H\alpha$) com diferentes valores de σ' : (1) $0.05 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$, (2) $1.25 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ e (3) $2.45 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$.

III.3 CONCLUSÕES

Os materiais que nós estudamos apresentam mecanismos de fluorescência complexos. Logo que os íons de Itérbio são excitados ocorre uma eficiente transferência de energia por processos de "down-conversion" $\text{Yb} \rightarrow \text{Tm}$ e $\text{Yb} \rightarrow \text{Ho}$ que contribuem para a emissão laser do Hólmio em $2.1 \mu\text{m}$ ($^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$).

A evolução temporal da população do nível $^5\text{I}_7$ (Ho), após uma excitação pulsada no Yb no intervalo de tempo utilizado para o efeito é mostrada na Fig III.42. A evolução temporal desse nível é estimada em 50% ou 60% da população inicial do estado excitado do nível do Yb, 400 μs após o pulso de excitação.

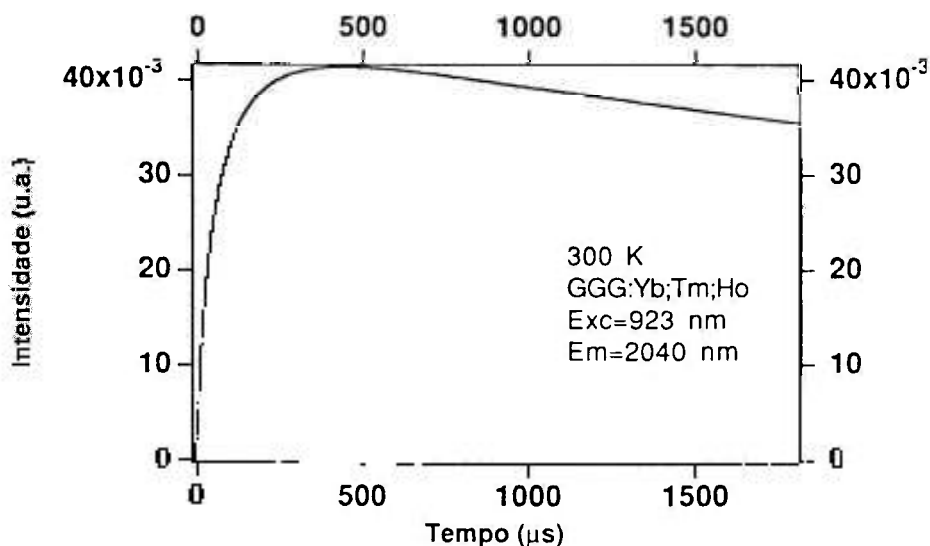


Fig III.42 Evolução temporal do nível $^5\text{I}_7$ após excitação pulsada no Yb.

A sensitização por intermédio dos íons de Itérbio é também interessante devido à possibilidade de bombeio com laser de diodo em 920 e 975 nm. Além disso, os íons de Itérbio apresentam apenas um estado excitado ($^2\text{F}_{5/2}$), com nenhuma possibilidade de absorção do estado excitado.

Por outro lado, foi visto que a presença de outros íons sensitizadores introduz perdas de energia. Uma delas é o "back-transfer" $\text{Ho} \rightarrow \text{Tm}$, que se torna importante assim que a concentração de Tm é aumentada. Outra fonte de perdas é o processo de "up-conversion" que ocorre entre os níveis do Yb e Ho (Tm) no infravermelho, e Tm e Ho no visível.

Para analisar as dinâmicas de fluorescência não utilizamos as equações de taxa do método de Grant, uma vez que esse método pode ser aplicado apenas no caso de uma difusão rápida de energia entre doadores. Foram utilizados modelos práticos, como os modelos de Inokuti-Hirayama e Yokota-Tanimoto, que podem descrever as taxas de decaimento dos doadores, e o método de Chandrasekhar que descreve a dinâmica dos aceitadores.

Nos processos de "**DOWN-CONVERSION**" analisados, como no caso das transferências $\text{Yb} \rightarrow \text{Tm}$ ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^3\text{H}_5$) e $\text{Yb} \rightarrow \text{Ho}$ ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^5\text{I}_6$), a evolução temporal da fluorescência do Itérbio é corretamente descrita pelo método de Yokota-Tanimoto com $R = 10.9\text{\AA}$ e $11.4\text{\AA}$, respectivamente. As eficiências das transferências são da ordem de 1 para as amostras duplamente dopadas $\text{Yb}(5\%):\text{Tm}(5\%)$ e $\text{Yb}(5\%):\text{Ho}(3\%)$.

As transferências de energia $\text{Ho} \rightarrow \text{Tm}$ ($^5\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$) apresentam uma eficiência quântica de 90%.

Devido a processos de "**UP-CONVERSION**", a excitação dos íons de Yb é também seguida de emissões anti-Stokes, partindo dos níveis $^3\text{F}_4$ (820 nm) e $^1\text{G}_4$ (484 nm) do Tm, e $^5\text{S}_2$ - $^5\text{F}_4$ (548 nm) e $^5\text{F}_5$ (665 nm) do Ho.

Um estudo das intensidades dessas fluorescências com a variação de potência de excitação, indicou a existência de um processo de 2 fótons para o preenchimento dos níveis $^5\text{F}_5$ (Ho) e $^3\text{H}_4$ (Tm), e 3 fótons para o nível $^5\text{S}_2$ - $^5\text{F}_4$ (Ho). A emissão a partir do nível $^1\text{G}_4$ (Tm) revela uma provável mistura de processos de 2 e 3 fótons.

Constatou-se também, que as dinâmicas de "up-conversion" não podem ser corretamente descritas se não for considerada uma distribuição de posição entre íons doadores e aceitadores.

Observou-se, sob bombeio contínuo de um laser de Safira:Ti a 77K sintonizado em 755 nm, de uma amostra de $\text{GGG}:\text{Yb}:\text{Tm}:\text{Ho}$, uma emissão verde intensa devida a um mecanismo de "**LOOPING**" envolvendo 2 espécies de íons Ho-Tm. Este mecanismo é composto por uma absorção do estado excitado nos íons de Ho^{3+} , seguido de um processo de "feed-back" positivo envolvendo os íons de Tm. Apesar da complexidade do sistema, devido ao fato de se tratar de um sistema de 7 níveis, os ajustes efetuados concordam com os resultados experimentais. Uma versão simplificada do modelo nos permite calcular as perdas e o ganho do mecanismo de "looping", e a determinação do valor limite para ocorrência do processo de avalanche de fótons, no caso de uma grande população do estado fundamental. Verificamos que quanto mais fraca for a absorção do estado fundamental, mais facilmente se obtém "up-conversion" por avalanche de fótons.

Enfim, concluímos que os sistemas que exibem avalanche de fótons nem sempre são os melhores para obter "up-conversion", como é o caso do nosso sistema que opera abaixo do limite de avalanche.

CAPÍTULO IV

GGG:Eu

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO IV

UTILIZAÇÃO DO EURÓPIO COMO SONDA ESTRUTURAL

IV.1 PARTE EXPERIMENTAL

Os cristais de GGG: Eu^{3+} (3%) utilizados, foram crescidos nos laboratórios de crescimento de cristais da Universidade de Lyon.

IV.1.1 ARRANJO EXPERIMENTAL

As medidas dos multisítios de ocupação do íon Eu^{3+} no GGG requerem uma espectroscopia de alta resolução. Utilizamos dois arranjos experimentais diferentes: a) Lyon: um laser de corante **Lumonics Hyper Dye-300**, bombeado com um laser de excímeros **XeCl Lumonics Excimer-**(energia do pulso de 35mJ e frequência de 200Hz), sintonizado em 527 nm (corante C500 - 1mJ/pulso) foi utilizado como fonte de excitação; a amostra foi colocada num criostato a helio líquido e a detecção do sinal de saída do monocromador de 1 m (**Jobin Yvon**) foi feita por uma fotomultiplicadora S-20, contador de fótons, e um programa de computador que pode comandar as mudanças de comprimento de onda do dye e do monocromador e b) IPEN: um dye laser **DL 220** bombeado por um laser de nitrogênio da **Laser Photonics*** (energia de pulso de 10 mJ com pulsos de 10 ns) sintonizado em 580 nm (corante **rhodamina 590**) foi utilizado como fonte de excitação. Utilizamos ainda um criostato refrigerador*, um monocromador de 1 m (**SPEX**), fotomultiplicadora S-20 e boxcar average (**Princeton Applied Research modelo 4402***) com janela temporal em 3 ms .Os dois arranjos experimentais utilizados estão esquematizados nas fig IV.1 e IV.2.

* FAPESP

IV. 2 CARACTERÍSTICAS ESPECTRAIS DO ÍON Eu^{3+}

Neste trabalho estudamos um novo sistema onde o garnet GGG é dopado com o íon Eu^{3+} , que atua como sonda estrutural. Um estudo espectroscópico do Eu^{3+} nos permite identificar o número de sítios ocupados por esse íon no $\text{Ga}_3\text{Gd}_5\text{O}_{12}$ (GGG), e a simetria dos sítios envolvidos.

O Európio trivalente apresenta várias vantagens para ser empregado como sonda pontual^(81,82,83). Sua região de absorção e emissão situam-se na parte visível do espectro, e o nível fundamental $^7\text{F}_0$ não é decomposto pelo campo cristalino, uma vez que J é zero de modo que o espectro de luminescência é particularmente simples.

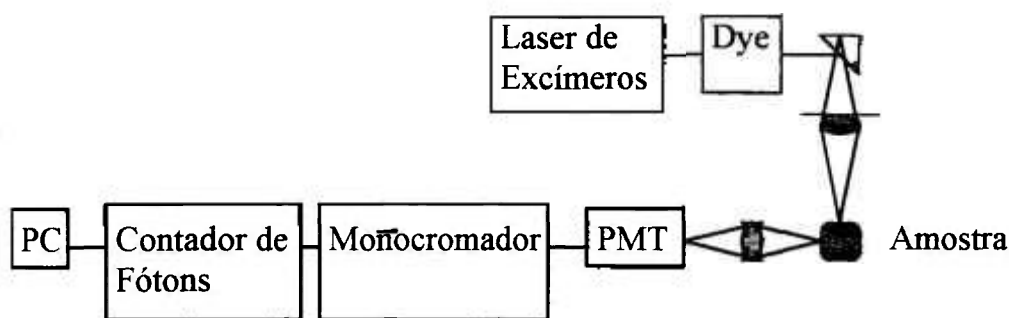


Fig IV.1 Sistema de medida de excitação de alta resolução Universidade de Lyon

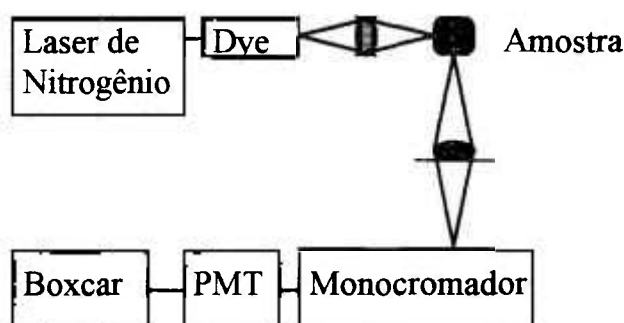


Fig IV.2 Sistema de medida de multisítios de alta resolução do IPEN.

Verificando a configuração eletrônica do íon Európio trivalente, pode-se constatar que o campo cristalino deve apresentar uma influência importante sobre os elétrons s, mas uma influência mais fraca sobre os elétrons f que são protegidos pelas camadas externas. É por essa razão que o espectro de emissão do Európio apresenta apenas raias estreitas.

A perturbação introduzida pelo campo cristalino produz uma decomposição dos níveis de energia o que origina novas raias no espectro experimental. O número teórico das raias é previsto pela teoria de grupos, de acordo com a natureza da simetria do sítio ocupado pelo íon (fig IV.3).

É possível então verificar se o íon de Eu^{3+} ocupa um ou mais sítios, pela verificação do número total de raias espectrais.

Ainda mais: se não existe um centro de inversão, as transições dipolares elétricas assim como $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ não devem ocorrer, ou se ocorrerem apresentarão baixa intensidade.

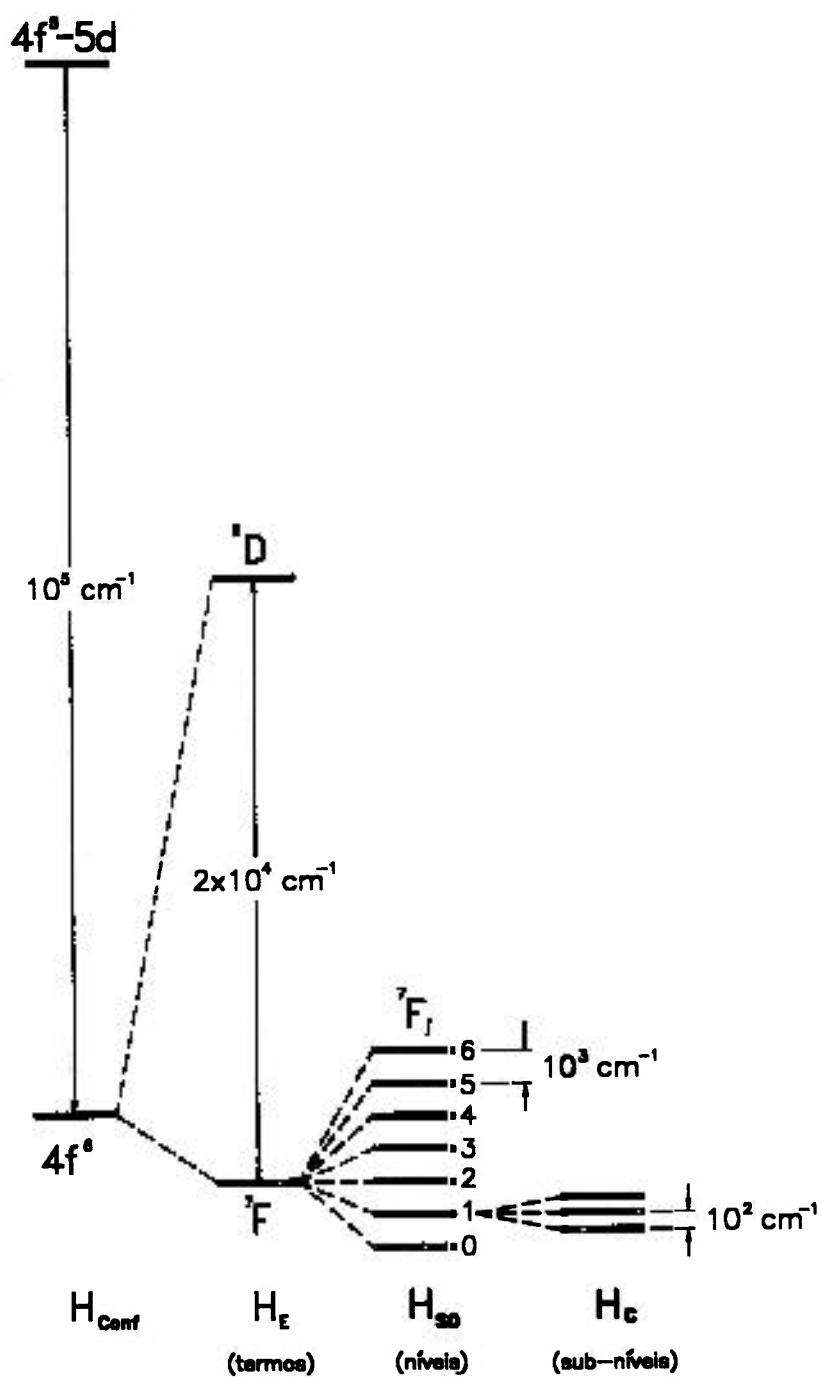


Fig IV.3 Decomposição da configuração 4f do íon Eu^{3+} .

IV.2.1 CASO PARTICULAR DA TRANSIÇÃO $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$

Esta transição é teoricamente proibida uma vez que $\Delta J=0$, mas ela aparece no entanto em numerosos casos, por exemplo nas simetrias C_n , C_{nv} e C_s (84,85).

É importante de se remarcar que a raia que traduz a passagem entre 2 níveis para os quais $J=0$, não pode ser decomposta pelo campo cristalino. Como consequência, o número de raia que lhes são atribuídas dão imediatamente o número de sítios ocupados pelo ativador. Esta observação é portanto de grande importância para o estudo cristalográfico. Dessa maneira, quando se utiliza o espectro de excitação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, logo que uma raia correspondente a essa transição está presente, pode-se pensar numa simetria pontual C_n , C_{nv} ou C_s e sua decomposição dará o número de sítios ocupados pela terra rara.

IV.2.2 ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DO ÍON Eu^{3+}

O estudo espectroscópico dos níveis do Eu^{3+} nas matrizes cristalinas é realizado a partir dos espectros de excitação e emissão à baixa temperatura e à temperatura ambiente. As medidas à baixa temperatura permitem precisar com mais rigor a decomposição das linhas.

IV.2.2.1 Espectros de excitação

À temperatura ambiente, apenas os níveis 7F_0 e 7F_1 são populados e o gap entre esses níveis é de 304 cm^{-1} (no GGG). O gap entre os níveis 7F_1 e 7F_3 é muito maior, cerca de 1000 cm^{-1} . Isto significa que a excitação parte principalmente dos níveis 7F_0 e 7F_1 . Veja a **tabela IV.1**. A diminuição da temperatura provoca um aumento notável da população do nível 7F_0 . A experiência mostra que à baixa temperatura, existem apenas as raia que partem do nível 7F_0 e as outras são muito mais fracas (**tabela IV.2**). A composição dos espectros de excitação do íon Európio a 300 K e 6K permite portanto, o reconhecimento das transições originárias dos níveis 7F_0 e 7F_1 .

IV.2.2.2 Espectros de emissão

Nos preocupamos aqui principalmente com o estudo das emissões correspondentes as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que nos permitem identificar o número de sítios existentes no material. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (em cerca de 580 nm) deve apresentar 3, 2 ou 2 linhas caso o Eu^{3+} ocupe sítios ortorrômbicos (ou simetria mais baixa), quadrática (ou hexagonal), ou romboédrica (**Tabela IV. 3**).

T=300 K (Exc=527.5 nm, Em=590.8 nm)

Transição	Comprimento de Onda (Å)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	5907.70
	5919.09
	5941.82
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	6098.22
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	6336.76
	6423.58
	6490.57
	6494.34
	6504.72
	6521.69
	6535.85

Tabela IV.1 Tabela dos níveis de energia do Eu^{3+} obtidos a partir do espectro de excitação a temperatura ambiente.

T=6 K (Exc=527.36 nm, Em=590 nm)

Transição	Comprimento de Onda (Å)
$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$	5350.35
	5385.46
	5385.00
	5393.08
$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	5505.91
	5196.55
	5660.00
	5678.46
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	5882.69
	5900.00
	5913.46
	5917.31
	5923.08
	5946.15
	5955.77
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	6011.63
	6109.30
	6200.02
	6216.35

Tabela IV.2 Níveis de energia do Eu^{3+} obtidos a partir das medidas a 6K.

Transição	Å	Ortorrômica ou mais baixa	Tetragonal	Hexagonal ou Romboédrica
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	5800	1	1	1
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	5900	3	2	2
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	6100	5	4	3
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	6500	7	5	5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	7100	9	7	6
$^5D_1 \rightarrow ^7F_0$	5290	3	2	2
$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$	5330-5400	9	4	4
$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	5500-5640	15	8	6
$^5D_1 \rightarrow ^7F_3$	5860	21	10	10
$^5D_1 \rightarrow ^7F_4$	6250	27	14	12
$^5D_2 \rightarrow ^7F_0$	4650	5	4	3
$^5D_2 \rightarrow ^7F_1$	4700-4750	15	8	6
$^5D_2 \rightarrow ^7F_2$	4880	25	16	9
$^5D_2 \rightarrow ^7F_3$	5100-5200	35	20	15
$^5D_2 \rightarrow ^7F_4$	5330-5460	45	27	18
$^5D_2 \rightarrow ^7F_5$	5640-5820	-	-	-
$^5D_3 \rightarrow ^7F_0$	4100	7	5	5
$^5D_3 \rightarrow ^7F_1$	4160-4200	21	10	10
$^5D_3 \rightarrow ^7F_2$	4280-4330	35	20	15
$^5D_3 \rightarrow ^7F_3$	4400-4500	49	25	25
$^5D_3 \rightarrow ^7F_4$	4700	63	35	30

Tabela IV. 3 Desdobramento das transições do íon Eu^{3+} conforme a simetria pontual.

IV.3 RESULTADOS OBTIDOS

IV.3.1 HIPÓTESES INICIAIS

No $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, o Eu^{3+} deve ocupar, teoricamente, o sítio do Gd, cuja simetria é $D_2^{(86,87)}$. Nesta simetria, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é proibida e não deve ser observada ao passo que a transição $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ deve apresentar 3 raias.

IV.3.2 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

IV.3.2.1 Análise dos Espectros de Excitação e Emissão

1) ESPECTROS DE EMISSÃO

Vamos analisar aqui, apenas as transições mais simples, para que a quantidade de linhas de uma dada transição não prejudique a interpretação.

Estudo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresenta uma emissão na região situada entre 589 e 596 nm que foi estudada por nós detalhadamente para excitações em diferentes comprimentos de onda. Os resultados obtidos para excitações em, 527.36, 527.45 e 526.86 nm são apresentadas na **fig IV.3**. Notamos que: a) as excitações em 527.45 e 526.86 nm produzem espectros de emissão semelhantes, onde 3 picos em 590.8, 591.7 e 594.3 nm são observados; b) na excitação em 526.5 nm foram observados também 3 picos de emissão porém localizados em posições ligeiramente diferentes do caso anterior, em 590.1, 591.4 e 595.2 nm; c) a excitação em 527.36 nm produz um espectro de 6 picos, e aparentemente uma mistura dos 2 tipos de espectros anteriores em 590.1, 590.7, 591.2, 591.8, 594.2 e 595.2 nm.

Diremos que os 3 picos observados no caso a) pertencem a um determinado sítio indicado por (3), e no caso b) outro tipo de sítio, (1).

Excitamos a amostra em 527.5 nm e aumentamos a resolução obtendo resultados apresentados na **fig IV.4**. Com esta excitação, pudemos observar ainda a presença de um terceiro sítio de simetria indicado por (2) com picos situados em 591.00, 591.95 e 594.04 nm.

Foi possível relacionar os picos às simetrias indicadas, uma vez que alterando-se a região de excitação podemos favorecer um certo tipo de sítio que tem a intensidade de suas linhas alterada. É o caso da excitação em 527.5 nm, que favorece o sítio (1), (**fig IV.4**); por outro lado a excitação em 527.6 nm favorece os sítios (2) e (3).

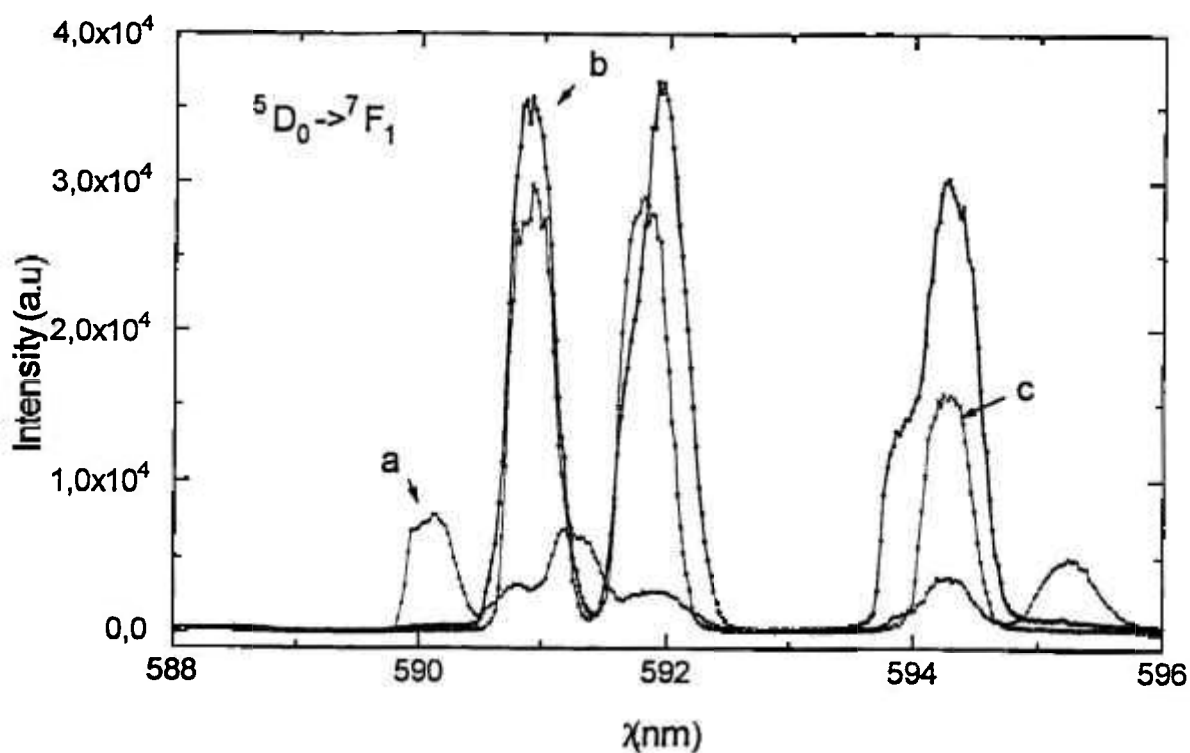


Fig IV.3 Espectros de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ a 6 K sob excitação em: (a) 527.36 nm, (b) 527.45 nm, (c) 526.86 nm.

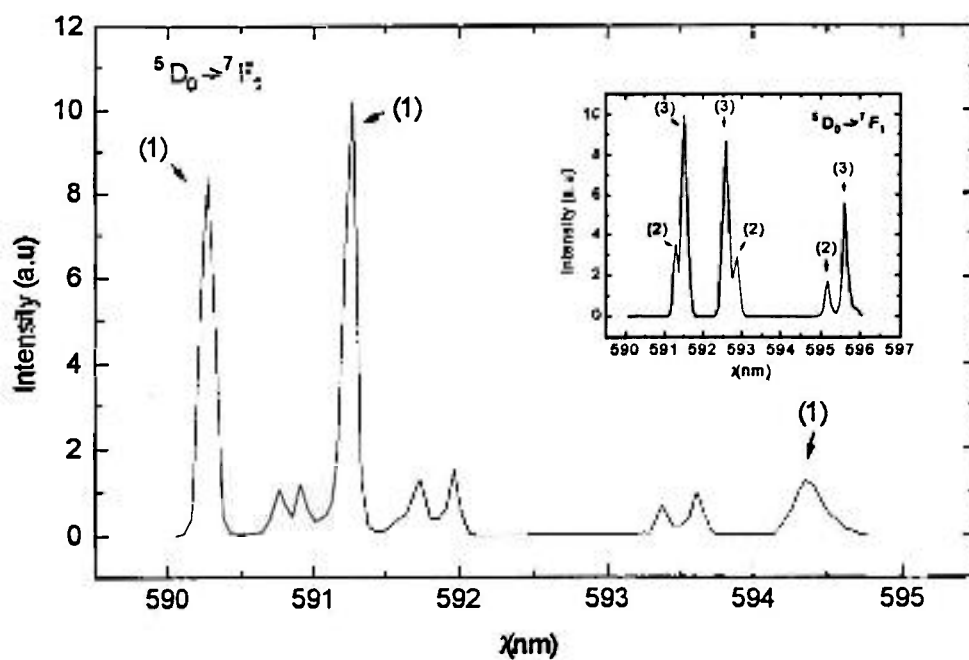


Fig IV.4 Espectros de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ sob excitação em 527.5 nm a 12 K. Espectro de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ com excitação em 527.6 nm a 12 K (figura inserida).

Estudo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$

Nós constatamos, a partir da excitação em 526.5 nm a 300 K, a existência de uma banda de emissão em 580.2 nm correspondente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, também é observada a 6K (fig IV.5). Apesar de ser estritamente proibida, essa transição apresenta uma intensidade mensurável. Dessa observação podemos dizer que o íon Európio (3+) deve ocupar, no GGG, um sítio cuja simetria permite um termo linear do campo cristalino, ou seja, de simetria C_n , C_{nv} ou C_s . Dessa primeira observação podemos dizer que o Európio deve ocupar um outro sítio "não-garnet".

2) ESPECTROS DE EXCITAÇÃO

Estudo da transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$

As fig IV.6 e IV.7 mostram dois espectros de excitação da transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ a 6 K, correspondentes aos diferentes sítios propostos pela observação dos espectros de emissão: a emissão centrada em 590.8 nm é proveniente do sítio (3) e em 590.12nm do sítio (1). As diferenças nos espectros de excitação são claras e confirmam a existência dos dois sítios diferentes. A diferença fundamental vem da raia observada em 526.5 nm, que podemos dizer que pertence ao sítio (1).

Estudo da transição $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$

A excitação com emissão centrada em 591.03 nm a 300K, apresenta um espectro na região de 535 e 540 nm indicado na fig IV.8. Esse espectro é importante na análise do "splitting" dos estados LS do GGG:Eu .

Estudo da transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$

Excitando a amostra na transição fundamental $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$, obtivemos o espectro de emissão mostrado na fig IV.5, onde foi possível identificar apenas as emissões correspondentes ao sítio (1). Este resultado é muito importante, pois nos ajudou a identificar essas transições como pertencentes a um tipo de simetria C_n , C_{nv} ou C_s (item IV.2.3.1). A simetria mais provável deste sítio é C_{2v} .

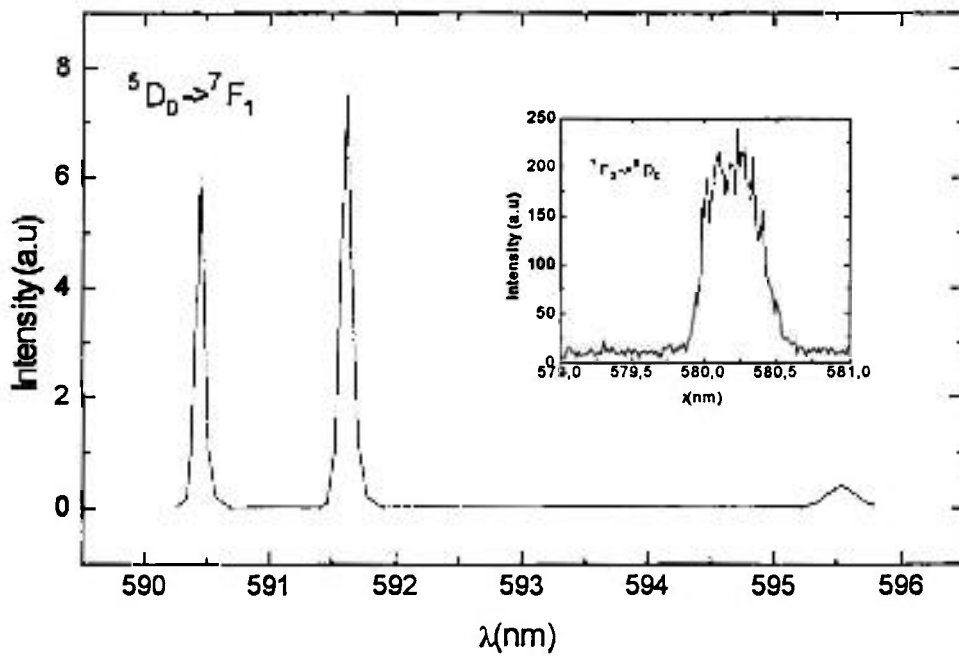


Fig IV.5 Espectro de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ com excitação em 580.2 nm a 12 K. O espectro de excitação da transição fundamental $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ com emissão fixa em 596.3 nm a 6K é exibido também.

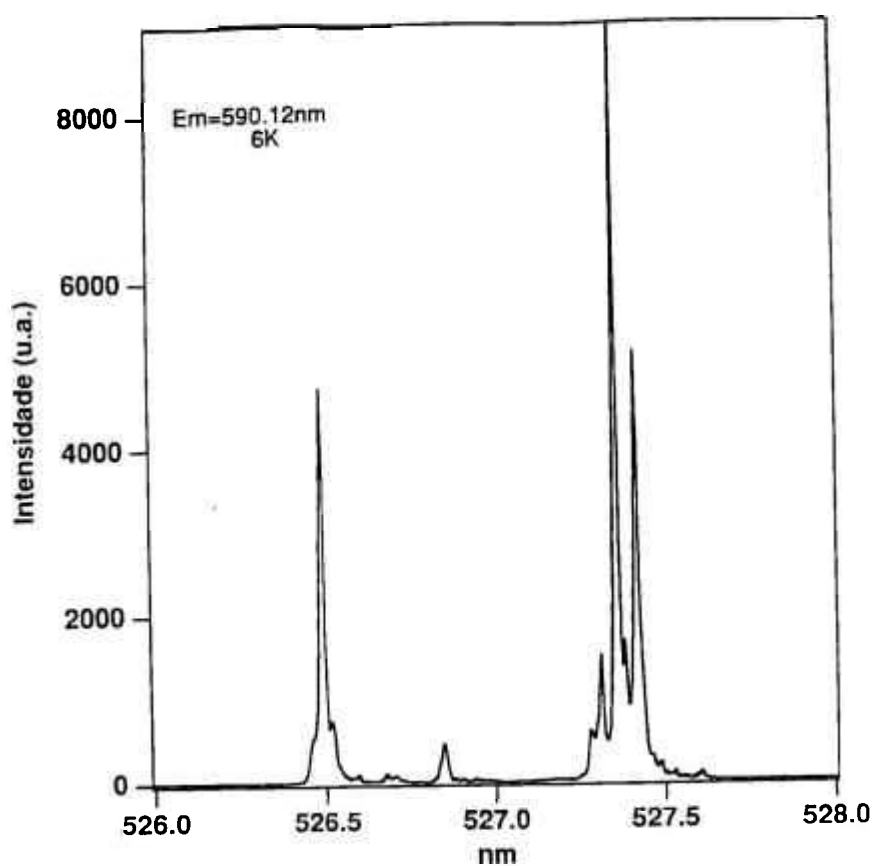


Fig IV.6 Espectro de excitação a 6K da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ com emissão em 590.12 nm.

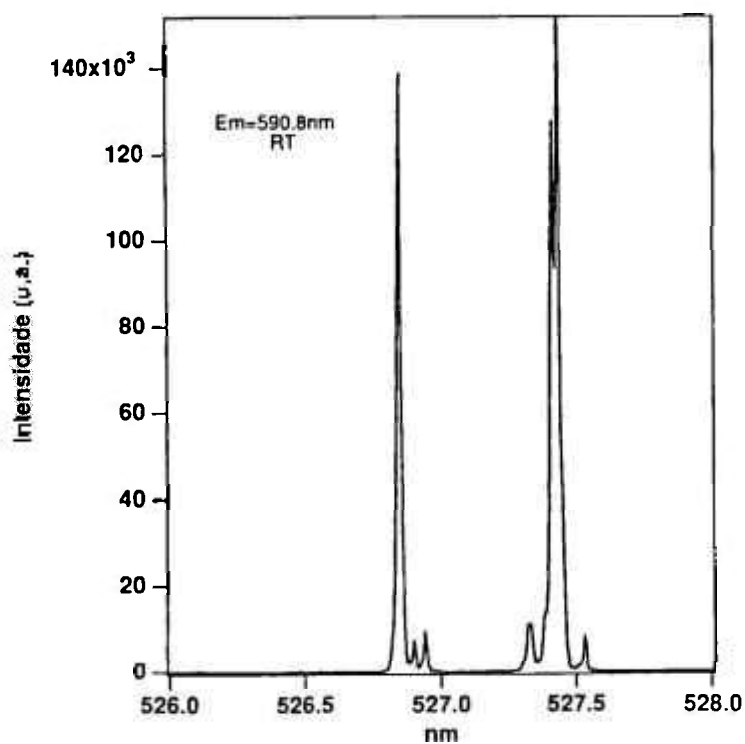


Fig IV.7 Espectro de excitação a 6K da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ sob emissão em 590.8 nm.

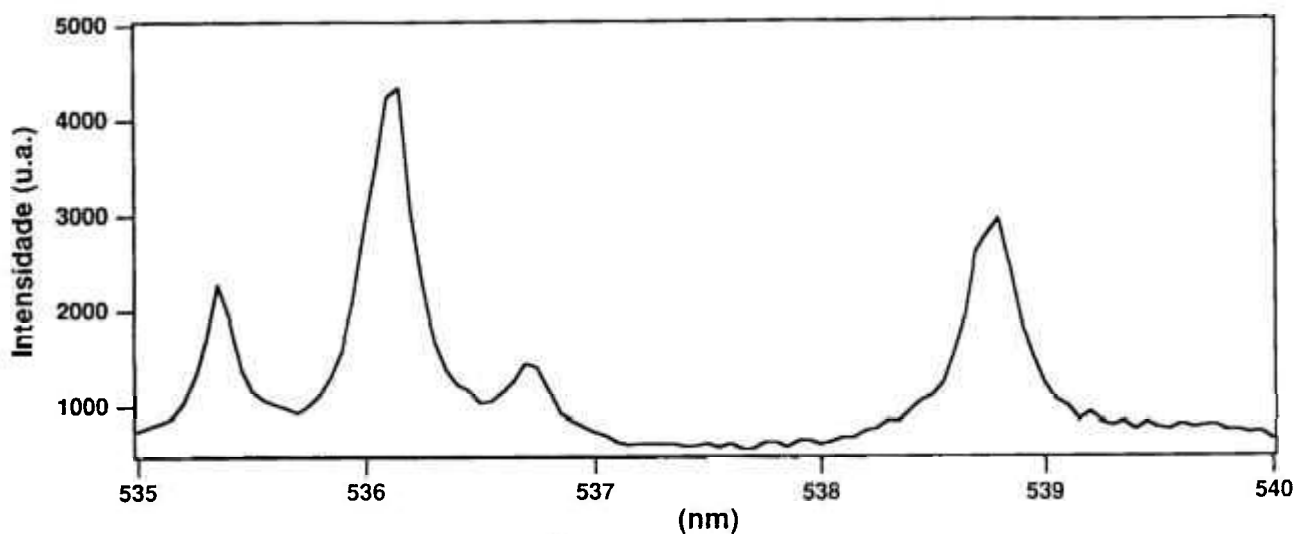


Fig IV.8 Espectro de emissão a 6K da transição ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ com excitação em 526.5 nm.

Influência da temperatura

Os espectros de emissão foram estudados no intervalo de temperatura entre 300 K e 6 K. Pode-se notar que a baixas temperaturas as raíes são melhor definidas e diferentes subníveis são povoados. Por outro lado, a 300K, pode-se verificar raíes de origem vibrônica, o que justifica a utilização dos espectros a baixa temperatura para a atribuição dos subníveis.

IV.3.3.3 Analises dos "Splittings" dos Estados LS do GGG:Eu³⁺

O campo cristalino que é produzido pelos íons vizinhos contribui com um termo H_c na Hamiltoniana total, e que pode ser escrito como:

$$H_c = e \sum_k V(r_k, \theta_k, \phi_k) \quad IV.1$$

onde $\sum_k V(r_k, \theta_k, \phi_k)$ é o potencial elétrico do k-ésimo elétron 4f e r_k o seu raio. O potencial do campo cristalino é geralmente expresso em harmônicos esféricos:

$$V(r_k, \theta_k, \phi_k) = \sum_{n,K,m} B_n^m r_k Y_n^m(\theta_k, \phi_k) \quad IV.2$$

onde B_n^m são constantes determinadas pela posição dos vizinhos ao redor do íon central; $Y_n^m(\theta_k, \phi_k)$ são os harmônicos esféricos; soma é calculada sobre todos os elétrons, e $n=6$ para elétrons f. A simetria do sítio do Európio (que substitue os íons de Gd) no GGG é ortorrômbica. Contudo, cálculos do campo cristalino no YAlG indicam que a simetria dos íons terras-raras neste garnet é aproximadamente tetragonal^(88,89,90). Foi verificado também que o desvio para a simetria tetragonal nos garnets de Gálio é maior que nos garnets de Ítrio.

Usando o método do operador equivalente de Stevens, Elliott e Judd^(91,92,93), nós podemos escrever o potencial do campo cristalino no GGG como:

$$V(r_k, \theta_k, \phi_k) = \alpha(A_2^0 O_2^0 + A_2^2 O_2^2) + \beta(A_4^0 O_4^0 + A_4^2 O_4^2 + 5\delta A_4^0 O_4^0) + \gamma(A_6^0 O_6^0 + A_6^2 O_6^2 + 21\varepsilon A_6^0 O_6^0)$$

onde $\delta = |A_4^4| / 5|A_4^0|$ com $\varepsilon = |A_6^4| / 21|A_6^0|$

IV.3

$$A_n^m = \langle r^n \rangle B_n^m \quad \text{com} \quad \langle r^n \rangle = \int R(r)^2 r^{n+2} dr \quad IV.4$$

O_n^m são os operadores de momento angular e α, β, γ são os operadores equivalentes. As constantes dos operadores equivalentes para os estados 7F_0 do íon Eu^{3+} livre foram reportados por Judd⁽⁹³⁾. Ofelt⁽⁹⁴⁾ mostrou que o desvio do acoplamento de Russell-Saunders dos estados 7F_0 é pequeno. Na análise nós ignoramos o efeito intermediário e a contribuição do parâmetro A_6^6 no "splitting" desses estados. Campos cristalinos da simetria tetragonal dão origem a uma componente Stark duplamente degenerada dos níveis com $J=1$ e $J=2$ e duas componentes Stark duplamente degeneradas para $J=3$ e $J=4$ e três componentes duplamente degeneradas para $J=5$ e $J=6$. Os parâmetros A_2^2 , A_4^2 e A_6^2 indicam estas degenerescências. Os dados dos "splitting" dos canais 7F_0 do $\text{Eu:YGaG}^{(90)}$ revelam a presença de dois pares de componentes Stark dos canais 7F_3 e 7F_4 e três pares dos canais 7F_5 .

O número desses dubletos está de acordo com o número de componentes Stark para um campo de simetria tetragonal. O splitting dos dubletos fornece a melhor indicação dos desvios da simetria do campo cristalino. Os valores dos parâmetros A_2^0 e A_2^2 para o Eu:YGaG são 105 e 95cm^{-1} , respectivamente.

Os "Splittings" do canal 7F_1 estão diretamente relacionado aos parâmetros A_2^0 e A_2^2 .

Nós determinamos os valores A_2^0 e A_2^2 para o GGG a partir de seus espectros de absorção e emissão e pudemos estabelecer os baricentos do canal 7F_1 em 266.77, 302.33 e 419.12 nm no caso do sítio (1), 294.65, 318.76, 391.93 nm no caso do sítio (3), e 297.861, 319.649 e 384.45 nm para o caso do sítio (2), acima do estado fundamental (tabela IV.4). Os valores A_2^0 e A_2^2 calculados utilizando os dados mencionados são mostrados na tabela IV. 5.

A escolha do íon não influencia o resultado devido à equivalência dos cátions. No caso estudado, o número de linhas observadas para o canal 7F_1 mostra a impossibilidade do sítio ocupar a simetria tetragonal como no caso dos cristais de YGaG e YAlG.

Os valores numéricos obtidos para esses parâmetros não são certamente perfeitos. Um cálculo muito mais complexo é necessário, e muitos outros níveis devem estar envolvidos.

Transição	Å	Posição (cm ⁻¹)	Splitting (cm ⁻¹)	Sítio
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	5273.2	18963.8	-	
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$	5353.2	18680.4	283.4	(1)
	5360.45	18655.1	308.7	(3)(1)
	5367.05	18632.2	331.6	(3)
	5387.27	18562.2	401.6	(3)
	5394.54	18537.2	426.6	(1)

Tabela IV.4 "Splittings" dos estados ls do GGG:Eu³⁺.

PARÂMETROS DE SEGUNDA ORDEM PARA O EURÓPIO NO GGG.

Sítio	A ₂ ⁰ (cm ⁻¹)	A ₂ ² (cm ⁻¹)
(1)	224.28	88.9
(2)	126.15	54.48
(3)	142.03	60.28

Tabela IV.5 Valores dos parâmetros do campo cristalino de segunda ordem dos três sítios observados.

IV.4 CONCLUSÕES

Dos resultados experimentais obtidos, constatou-se a presença de três sítios cristalinos não equivalentes no GGG:Eu³⁺. Estes sítios foram chamados (1), (2) e (3), e podem ser caracterizados pelas linhas de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ sob a excitação em 527.5 nm.

Da observação da transição fundamental $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, constatou-se que um desses sítios, (1), deve apresentar a simetria C_n ou C_{nv} ou C_s , (mais provavelmente a simetria C_{2v}). O sítio predominante é o de simetria D_2 que corresponde a (3). O sítio (2) deve possuir a simetria D_{2h} .

O cálculo dos valores aproximados dos parâmetros de segunda ordem A_2^0 e A_2^2 para o sítio (1) são 224.28 e 88.9 cm⁻¹, para o sítio (3) 142.03 e 60.28 cm⁻¹ e para o sítio (2) 126.15 e 54.48 cm⁻¹. Observa-se que no sítio de simetria (1) os íons ligantes estão mais próximos que estão nas simetria (3) e (2) uma vez que $A_2^2(1) > A_2^0(\bullet)(2)$.

CAPÍTULO V

Conclusão Geral

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO GERAL DA TESE

No trabalho de tese foi feita uma análise detalhada das transições dos íons de Ho^{3+} em dois meios laser ativos: o YLF e o GGG, com o objetivo de se compreender os processos de relaxação dos estados excitados intercentros e intracentros que levam ao aumento das eficiências das transições laser do Ho^{3+} .

Deste estudo constatou-se que o cristal de YLF dopado unicamente com Ho^{3+} é um meio laser ativo de baixa eficiência, onde apenas a emissão em 750 nm ($^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$) é favorecida a partir de um sistema de quase quatro níveis, devido a sua grande seção de choque de emissão estimulada ($24.4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ qu é 17.3 vezes maior que a seção de choque estimulada do nível $^5\text{I}_7$).

Apesar deste estudo ter sido desenvolvido apenas com amostras de YLF:Ho (sem íons sensitizadores, o que é imprescindível para operação laser em $2.06 \mu\text{m}$), verificou-se que a presença de centros capturadores de energia (moléculas $\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2$ e HCO^-) introduzem um forte “quenching” nas luminescências que levam a ação laser de interesse.

Se existe “quenching” dos níveis $^5\text{I}_7$ e $^5\text{I}_6$ do Ho em altas concentrações, devido a transferência de energia para essas moléculas, é evidente que o mesmo ocorrerá no caso dos níveis do Érbio ($3+$), $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$, no YLF, como foi constatado em outros trabalhos do grupo. O Er^{3+} é o íon sensitizador do Ho^{3+} no cristal laser ativo triplamente dopado de maior peso. Cálculos do ganho do meio laser ativo indicaram que a concentração ideal de Er^{3+} é de 40% no cristal para operação laser em $2064 \mu\text{m}$. Nestas concentrações altas de dopante, a transferência de energia dos níveis $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$ para as moléculas $\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2$ e HCO^- começa a ser importante, o que leva à diminuição da eficiência do meio devido a uma diminuição da eficiência de transferência de energia de excitação do Er para o Ho.

Ainda, a emissão laser do Ho^{3+} em $2.9 \mu\text{m}$ ($^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$), importante em aplicações médicas, pode também ser afetada pela transferência de energia para a molécula $\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2$.

Assim, a constatação da presença de centros aceitadores de energia dos níveis $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$ (Ho^*-Ho) e $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$ (Er^*-Er) é de grande importância no estudo de materiais laser ativos, uma vez que podem diminuir a eficiência do meio para ação laser no mid-IR.

O outro sistema estudado, o GGG:Yb:Tm:Ho, pode ser um laser em 2.069 μm bombeado por um laser de diodo sintonizado na absorção do Yb^{3+} , entre 920 e 975 nm. As eficiências de transferência de energia $\text{Yb} \rightarrow \text{Tm}$, e $\text{Tm} \rightarrow \text{Ho}$, neste cristal são da ordem de 99 e 90%, respectivamente. Isto nos leva a obter um ganho do meio de 0.16, sob bombeamento com laser de diodo de 4W a 300 K em 975 nm, numa cavidade de bombeio contínuo axial, utilizando uma amostra cilíndrica de 5 mm de comprimento e com cintura do feixe de excitação de 1 mm. A eficiência desse sistema é de 0.2 %.

Comparando agora os 2 sistemas com relação a emissão em 2.06 μm , verificamos que:

- O gap de energia da transição $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ no GGG é praticamente igual ao gap desta transição no YLF. No entanto, o fônon local no GGG possui energia média de 700 cm^{-1} , enquanto que no YLF essa energia é de 341 cm^{-1} . Isso leva a uma transição equivalente a 16 fônons locais para o YLF e 8 para o GGG. Dessa maneira, no YLF é impossível ocorrer transição por multifônon para o nível fundamental, enquanto no GGG essa possibilidade não é totalmente descartada o que é uma desvantagem para o GGG em comparação com o YLF.
- O nível fundamental $^5\text{I}_8$ do Ho^{3+} apresenta uma distribuição de população em 2 grupos que chamamos de grupos G_1 e G_2 . Para ocorrer uma transição laser de quase 4 níveis, o sistema deve relaxar para o nível G_2 . No YLF, 36 % da população do nível fundamental está no grupo G_2 e no GGG apenas 15.3 % da população está neste grupo. Isto em termos de ganho do meio, faz o GGG um sistema mais favorável para ação laser em 2064 nm a 300 K.
- A eficiência luminosa do nível $^5\text{I}_7$ do Ho^{3+} no YLF:1.71%Ho é 88.3 % e no GGG:Yb:Tm:Ho é 96%
- No GGG, a terra rara pode ocupar 3 sítios de ocupação distintos D_2 , C_{2v} , e D_{2h} . A probabilidade de ocorrência de processos intracentros poderá favorecer mais um determinado sítio que outro.
- As melhores concentrações de dopantes nos 2 meios laser ativos estudados são: YLF:40%Er:6%Tm:0.5%Ho para bombeio com lâmpada flash a 300 K (operação pulsada) e GGG:5%Yb:5%Tm:0.5%Ho para bombeio com laser de diodo cw a 300 K.

REFERÊNCIAS

1. A.A. KAMINSKII, Izvestiya Akademiï Nauk USSR, Seriya Fizicheskaya, **45**, 2, 348-358, (1981).
2. H. P. WEBER AND W. LUTHY, "Tunable Solid Lasers II", Springer Series in Optical Sciences, **52**, 308, Springer Verlag, NY, (1986).
3. L. F. JOHNSON, L.G. VAN UITERT, J. J. RUBIN, R. A. THOMAS, Phys. Lett., **21**, 37, (1966).
4. L. F. JOHNSON, J. P. REMEIKA, J.F. DILLON JR, Phy. Rev., **133**, A494, (1964).
5. R. H. HOSKINS, B. H. SOTTER, IEEE J. Quantum Electronics, **QE-2** , 253, (1966).
6. R. L. REMSKI, L. T. JAMES JR., K.H. GOOEN, B. DIBARTOLO, A.LINS, IEEE J. Quantum Electronics, **QE-5**, 214, (1969).
7. D. P. DEVER, B. H. SOFFER, M. ROBINSON, Applied Physics Letters, **18**, 122, (1971).
8. M. ROBINSON, D. P. DEVER, Applied Physics Letters, **10**, 167, (1967).
9. R. L. REMSKI, D. P. J. SMITH, IEEE J. Quantum Electronics, **QE-6**, 750, (1970).
10. H. HEMATI, Optics Letters, **14**, 9, 435-437, (1989).
11. A. KAMINSKII, Phys. Status Solid, (a), **53**, 2, K219, (1979).
12. A. KAMINSKII, " Laser Crystals ", Springer-Verlag, Berlin, (1981).

13. A. BRENIER, "Cristallogenese, caracterisation et proprietés de fluorescence des monocristaux laser de type grenat $Gd_3Ga_5O_{12}$ dopés Cr^{3+} - Tm^{3+} - Ho^{3+} ", these, (1991).
14. A. A. KAMINSKII, "Advances in Inorganics Laser Crystals", Plenum Publishing Corporation, Review, 1984
15. H. A. BETHE, Ann. Physik, **3**, 133, (1929).
16. G. RACAH, Phys. Rev., **62**, 438, (1942); **63**, 367, (1943); **76**, 1352, (1949); **85**, 381, (1952).
17. R. J. ELLIOTT, K. W. H. STEVENS, Proc. Roy. Soc. (London), **A65**, 209, (1952).
18. B. R. JUDD, "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy", Mac Graw Hill, (1963).
19. B. G. WYBOURNE, "; Properties of Rare-Earths", Wiley Interscience, (1965).
20. B. R. JUDD, Phys. Rev, **127**, 750, (1962).
21. G. S. OFELT, J. Chem. Phys. **37**, 511, (1962).
22. M. ROTENBERG, R. BIVINS, N. METROPOLIS, J. K. WOOTEN, "The 3-j and 6-j symbols", MIT Press, (1959).
23. C. W. NIELSON, G. F. KOSTER, "Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n and f^n Configurations MIT Press, (1963).
24. W. F. KRUPKE, Phys. Rev. **145**, 325, (1966).
25. M. J. WEBER, T. E. VARITIMOS, B. H. MATSINGER, Phys. Rev. **B8**, 47, (1973).

41. A. M. TKACHUK, A. V. KHILKO, A. V. PETROV., Opt. Spectrosc., **58**, 9197, (1985).
42. D. E. CASTLEBERRY, A. LINZ, Appl. Optics, **14**, 2056, (1975).
43. M. J. WEBER, B. H. MATSINGER V. DONLAN, G. T. SURRATF, J.Chem. Phys., **57**, 562, (1972).
44. C. LI, Y. GUYOT, C. LINEARES, R. MONCORGE, M. F. JOUBERT, OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers, **15**, 1993.
45. L. A. RISEBERG, H. W. MOOS, Phys. Rev., **174**, 429, (1968).
46. L. C. COURROL, "Estudo do Processo de Estabilização dos Centros F_2^+ em Cristais de $LiF:OH^-$ Irradiados e Espectroscopia dos Produtos da Dissociação do Íon OH^- ", Dissertação de Mestrado, IPEN/CNEN-SP Universidade São Paulo(1990).
47. "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Co, 53 ed.,Ohio, (1972-1973).
48. G. RENFRO, J. C. WINDSCHEIF, W. A. SIBLEY, R. F. BELT, J. of Luminescence, **22**, 51, (1980).
49. L. C. COURROL, L. GOMES, I. M. RANIERI, S. P. MORATO, " Ho Luminescence Total Quenching in the $HoLiF$ " , submetido ao Physical Review.
50. A. BRENIER, G. BOULON, C. MADEJ, C. PEDRINI, L. LOU, J.Luminescenc., **54**, 271,(1993).
51. G. ARMAGAN, A. M. BUOSCRISTIANI, C. H. BAIR, A. T. INGE, R. V.HESS, OSA Proceedings on Advanced Solid State Lasers, **10**, (1991).
52. R. R. PETRI, M. G. JANI, R. C. POWELL, M. KOKTA, Opt. Materials, **1**, 111, (1992).
53. J. L. SOMMERDIJK, W. L. WANNAKER, J. G. VERRIET, J. Luminescence, **4**, 404, (1971).
54. J. L. SOMMERDIJK, J. Luminesc., **4**, 441, (1971).

55. B. M. ANTIPENKO, S. P. VOVONIN, S. N. GIFEISMAN, R. V. DUBRAVYANO, Yu. E. PERLIN, T. A. PRIVALOV, O. B. RABA, *Opt. Spektros. (USSR)*, **58**, 6, 780, (1985).
56. F.W. OSTERMAYER, J. P. VAN DER ZIEL, H. M. MARCOS, C. G. VAN VITER, J.E. GEUSIC, *Phys. Rev. B*, **3**, 6, 2698, (1971).
57. M. A. CHAMARRO, R. CASES, *J. Luminesc.*, **42**, 267, (1988).
58. R. K. WATTS, H. J. RICHTER, *Phys. Rev. B*, **6**, 4, 1584, (1972).
59. F. AUZEL, "Up-Conversion and excited state absorption", relatório da France Telecommunications
60. W. QINGYUAN, Z. SIYUAN, Wu SHIXUE, D. XIANMING, *Journal of Luminescence*, **40/41**, 181/18, (1988).
61. G. GUERY, J. L. ADAM, J. LUCAS, *Journal of Luminescence*, **42**, 181, (1988).
62. N. SPECTOR, R. REISFELD, L. BOEHM, *Chem. Phys. Letters*, **49**, 1, 49, (1977).
63. A. KIEL, *Quantumm Electronics*, edited by P. Grivet and Bloemberger, (Columbia O. P., New York, **1**, 765, (1964).
64. M. J. WEBER, *Phys. Rev. B*, **8**, 1, 54, (1973).
65. A. BRENIER, C. MADEJ, C. PEDRINI, G. BOULON, *J. Phys. Condens.Matter*, **3**, 203, (1991).
66. T. Y. FAN, G. HUBER, Q. L. BYES, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **24**, 6, (1988).
67. D. E. McCumber, *Phys. Rev.* , **136**, 47, 954, (1964).
68. F. Grim, *Applied Optics*, **7**, 11, 2289, (1968).
69. D. G. GOEBEL, *Applied Optics*, **6**, 1, (1967).
70. J. S. CHIVIAN, W. CASE, D. EDEN, *Applied Phys. Lett.* **35**, 124, (1979).

71. M. E. KOCH, A. KUENY, W. CASE, *Applied Phys. Lett.*, **56**, 1083, (1990).
72. W. LENTH, R. M. MACFARLANE, *Optics and Photonics News*, **15**, (1992).
73. W. E. CASE, M. E. KOCH, A. W. KUENY, *J. Luminescence*, **45**, 351, (1990).
74. . Lenght, R. M. MACFARLANE, *J. Luminescence*, **45**, 346, (1990).
75. H. Ni, S. C. RAND, *Opt. Lett.* **16**, 18, 1424, (1991).
76. A. BRENIER, L. C. COURROL, C. PEDRINI, C. MADEJ AND G. BOULON, " Energy Transfer Mechanisms and Excited State Dynamics of Yb³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ doped Gd₃Ga₅O₁₂ Single Crystals", a ser publicado no: *Acta Physica Polonica*.
77. A. BRENIER, L. C. COURROL, C. PEDRINI, C. MADEJ AND G. BOULON, "Yb /Tm Ions as Sensitizers for the Ho Infrared Emission in Gd₃Ga₅O₁₂ Garnet and Up-Conversion Energy Losses", aceito no *Physical Review B*.
78. A. BRENIER, L. C. COURROL, C. PEDRINI, C. MADEJ AND G. BOULON, "Excited State Absorption and Looping Mechanism in of Yb³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ doped Gd₃Ga₅O₁₂ Garnet", aceito para publicação no *Optical Material*.
79. A. BRENIER, L. C. COURROL, C. PEDRINI, C. MADEJ AND G. BOULON, "Looping Mechanism of Yb³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ doped Gd₃Ga₅O₁₂ Garnet", a ser publicado no *J. Luminescence*.
80. A. BRENIER, L. C. COURROL, C. PEDRINI, C. MADEJ AND G. BOULON, "Up and Down Conversion Processes in of Yb³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ doped Gd₃Ga₅O₁₂ Garnet", a ser publicado no *J. Luminescence*.
81. A. MONTEIL, W. NIE, C. MADEJ, G. BOULON, *Opt. Quant. Electron.*, **22**, S247-S257, (1990).
82. J. A. KONINGSTEIN, *The Journal of Chem. Phys.*, **42**, 9, (1965).
83. A. LUPEI, V. LUPEI, S. GEORGESCU, C. JONESCU, V. M. YEN, *Journal of Luminesc.*, **39**, 35-43, (1987).
84. M. A. D. MANIN, "Antimoniates de terres rares LnSbO : Elaboration et étude

structurale à l'aide de la sonde Ponctuelle Eu^{3+} ", thèse, Univ. de Clermont Ferrand, 1974.

85. G. BLASSE, A. BRILL, Phillips Res. Rep., **21**, 368-378, (1966).
86. G. Z. MENNER, Kristallografica, **69**, A717-725, (1964).
87. S. GELLER, M. A. GILLES, J. Phys. Chem. Solids, **3**, 30, (1957).
88. J. A. KONINGSTEIN, J. E. GEUSIC, Phys. Rev., **136**, A711-A716, (1964).
89. J. A. KONINGSTEIN, Phys. Rev., **136**, A717-A725, (1964).
90. J. A. KONINGSTEIN, Phys. Rev., **136**, 3A, (1964).
91. K. W. H. STEVENS, Proc. Roy. Soc., **209**, A , (1952). 12. R. J. ELLIOTT, K.W. H. STEVENS, Proc. Roy. Soc. **552**, A218, (1953).
92. B. R. JUDD, Proc. Roy. soc., **A227**, 552, (1955).
93. B. R. JUDD, Mol. Phys., **5**, 407, (1959).
94. G. S. OFELT, J. Chem. Phys., **38**, 2171, (1963).

ANEXOS

ANEXO 1

Calculos de Judd-Ofelt

A intensidade de oscilador das bandas de absorção são determinadas experimentalmente usando a seguinte equação:

$$f_{\text{medido}} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \alpha(\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda}$$

onde m e e são a massa e a carga do elétron, c a velocidade da luz e N é o número N de íons opticamente ativados. $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção ótica medido em um determinado comprimento de onda.

As intensidades de oscilador teóricas são calculadas pelo método de Judd-Ofelt. Para uma transição $SLJ \rightarrow S'L'J'$ de frequência média ν , a intensidade de oscilador calculada é:

$$f_{\text{calc}} = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h} \frac{1}{2J+1} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t (\langle SLJ || U^{(t)} || S'L'J' \rangle)^2$$

onde o índice de refração n é calculado usando a equação de Cauchy $n = A + B/\lambda^2$. Os parâmetros de intensidade Ω_t são típicos de uma dada combinação íon-hospedeiro. Os elementos de matriz $U^{(t)}$, são pouco sensíveis ao hospedeiro e normalmente são utilizados os valores encontrados na literatura. Assume-se que todas as transições são de natureza dipolar elétrica.

A probabilidade de transição radiativa para emissão $SLJ \rightarrow S'L'J'$ do tipo dipolo elétrico é calculada da seguinte equação:

$$A(J; J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3(2J+1)h} \frac{1}{\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left(\langle SLJ || U^{(t)} || S'L'J' \rangle \right)^2$$

A probabilidade de emissão espontânea (W_R) para o estado excitado, é dado como a soma dos termos $A(J; J')$ calculados sobre todos os estados terminais. O tempo de vida radiativo e os "branching ratios" são determinados pelo uso das seguintes expressões, respectivamente:

$$\frac{1}{\tau_{Ri}} = \sum_j A(i, j) \quad \text{para um estado excitado } SLJ,$$

$$\beta_{ij} = \frac{A(i; j)}{\sum_j A(i, j)} \quad \text{para uma transição } SLJ \rightarrow S'L'J',$$

$$\frac{1}{\tau_i} = \sum_j (A_{ij} + W_{ij})$$

onde A e W são as probabilidades de decaimento radiativo e não radiativo, respectivamente e a soma é sobre os estados terminais j .

$$A(J; J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3(2J+1)h} \frac{1}{\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left(\langle SLJ || U^{(t)} || S'L'J' \rangle \right)^2$$

A probabilidade de emissão espontânea (W_R) para o estado excitado, é dado como a soma dos termos $A(J; J')$ calculados sobre todos os estados terminais. O tempo de vida radiativo e os "branching ratios" são determinados pelo uso das seguintes expressões, respectivamente:

$$\frac{1}{\tau_{Ri}} = \sum_j A(i, j) \quad \text{para um estado excitado } SLJ,$$

$$\beta_{ij} = \frac{A(i; j)}{\sum_j A(i, j)} \quad \text{para uma transição } SLJ \rightarrow S'L'J'.$$

$$\frac{1}{\tau_i} = \sum_j (A_{ij} + W_{ij})$$

onde A e W são as probabilidades de decaimento radiativo e não radiativo, respectivamente e a soma é sobre os estados terminais j .