



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE FLUOPEROVSKITAS DOPADAS COM ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

EVELY MARTINS

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

Orientador: Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Jr.

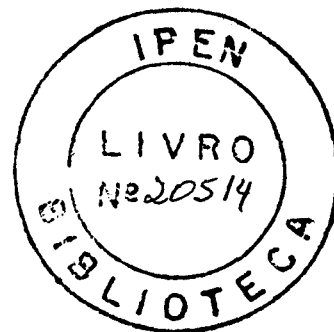
São Paulo

1994

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

ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE FLUOPEROVSKITAS DOPADAS COM ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

EVELY MARTINS



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

Orientador: Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Jr.

SÃO PAULO
1994

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

AGRADECIMENTOS

Agradeço de modo especial ao Dr. Nilson Dias Vieira Junior, pela orientação, amizade, confiança e incentivo sempre constantes.

Agradeço:

Ao Dr. Spero Penha Morato, Superintendente do IPEN, por possibilitar a realização deste trabalho nesta instituição, e pelo apoio.

Ao Dr. Giuseppe Baldacchini, por ter possibilitado meu estágio em seus laboratórios no ENEA, Centro de Frascati (Roma - Itália), e pela atenção e amizade com que me acolheu neste período.

Às unidades financiadoras: CAPES, pela bolsa de doutoramento, CNPq, pelo auxílio viagem, e FAPESP, pela concessão da bolsa de prorrogação.

À Dra. Sônia Lícia Baldochi pela cessão dos cristais de $BaLiF_3:Ni^{2+}$, e pelo interesse e participação na realização deste trabalho.

Aos doutores: Laércio Gomes, Martha M. F. Vieira e Umberto M. Grassano (Universidade de Roma - Tor Vergata), pela utilização de seus laboratórios.

Ao Dr. Elmars Krausz da Universidade Nacional da Austrália (Canberra - Austrália) pela colaboração nos cálculos teóricos e interpretações das medidas de MCD.

À Rosa Maria Montereali e Marco Cremona pelo auxílio na realização das medidas de MCD, e ao Marcos Duarte pela participação na parte final do trabalho.

À todos amigos e colegas do ME/IPEN que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho:

Andrea, Aninha, Denise, Lídia, Lília;

Anderson, Fernando, Jean, Luis Vicente, Nick, Puig, Ricardo;

Baby, Joaquim, Juan, Marcão, Marilene, Paulinho, Solange, Tort, Valdir, Vanderlei;

Armando, Diva, Gessé, Izilda Márcia, Lúcia, Wagner, Zé Roberto, Fábio;

Ivone, Lordello, Marcos Hortelani, Vera Lúcia, Wilson Scapin;

Sueli, Melissa, Elza, Sr. Antonio.

OBRIGADA

EVELY

**DEDICO ESTA TESE
AOS MEUS PAIS E IRMÃS
QUE COM ZELO E AMOR ESTIVERAM SEMPRE
PRESENTES NAS MINHAS REALIZAÇÕES,
E À MEMÓRIA DE MINHA AVÓ ELYDIA.**

ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE FLUOPEROVSKITAS DOPADAS COM ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Evely Martins

RESUMO

As propriedades ópticas da fluoperovskita BaLiF_3 , dopada com Ni^{2+} , foram investigadas através de técnicas de espectroscopia óptica e magneto-ópticas. Com os espectros de absorção óptica, bem como os de excitação, identificamos várias bandas de absorção pertencentes a íons de Ni^{2+} em sítios octaédricos. A banda de absorção principal (${}^3\text{A}_{2g} \Rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$) tem seu máximo em 1180 nm, com $\Delta E/E \sim 30\%$, à temperatura ambiente, e apresenta quatro linhas eletrônicas puras bem definidas, a baixas temperaturas, devido a separação spin-órbita do estado excitado. Particularmente, identificamos a estrutura fina desta transição com base nos espectros de absorção e emissão.

Pelo bombeamento em qualquer uma das bandas de absorção, podemos observar uma banda de emissão, intensa e alargada ($\Delta E/E \sim 20\%$), na região de 1500 nm, com um tempo de decaimento à baixas temperaturas de 5 ms. Esta emissão, correspondendo a transição ${}^3\text{T}_{2g} \Rightarrow {}^3\text{A}_{2g}$, consiste de duas linhas finas dependentes da temperatura, que coincidem com duas das linhas eletrônicas puras observadas no espectro de absorção, e as bandas laterais vibrônicas correspondentes.

Além da banda de emissão em 1500 nm, duas outras bandas foram observadas com picos em 480 nm e 740 nm. Todas as transições observadas estão de acordo com o diagrama de energias de Tanabe-Sugano para o íon de Ni^{2+} e as secções de choque medidas são da ordem esperada para transições de dipolo magnético.

Investigamos a presença de absorção do estado excitado neste material, e encontramos uma banda com pico em 580 nm correspondendo a transição ${}^3\text{T}_{2g} \Rightarrow {}^3\text{T}_{1g}^b$. Nas regiões de bombeamento e emissão laser não observamos absorção do estado excitado considerável. Foram feitas medidas de dicroísmo circular magnético nas bandas de absorção e na banda de emissão do infravermelho (1500 nm) no sentido de investigarmos a natureza das transições.

SPECTROSCOPIC STUDIES OF FLUOPEROVSKITES DOPED WITH TRANSITION METAL IONS

Evely Martins

ABSTRACT

The basic optical properties of a new perovskite crystal, BaLiF₃, doped with Ni²⁺ are investigated by means of optical spectroscopy and magneto-optical measurements. We have identified several absorption bands belonging to the Ni²⁺ in an octahedral site by the direct absorption spectrum as well as by the excitation spectrum. The main absorption band peaks at 1180 nm with a $\Delta E/E \sim 30\%$, showing very well defined sharp lines, at low temperature, due to spin orbit splitting of the excited state. In particular we have investigated the fine structure of this transition by means of absorption and emission spectra. By analogy to previous results we have assigned the structured absorption band around 1180 nm to the ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$ transition. Four no-phonon lines are clearly visible in the absorption spectrum.

By pumping in any of the absorption bands, an strong emission band peaking at 1.5 μm ($\Delta E/E \sim 20\%$) is observed, with a decay time at low temperature of 5 ms. This emission band, due to the same ${}^3T_{2g} \Rightarrow {}^3A_{2g}$ transition, consist of two temperature dependent sharp lines, coincident with the no-phonon lines in the absorption spectrum, and the accompanying series of vibrational sidebands.

Besides the 1.5 μm emission band, two other ones were observed, peaking at 480 nm and 740 nm. All the observed energy transitions are in good agreement with the Tanabe-Sugano model and the measured cross sections are in the range of the expected ones for allowed magnetic dipole transitions.

We have investigated the presence of excited state absorption in this material. There is a band in 580 nm corresponding to an excited state absorption, but in the laser emission region and in the main absorption band, no significant signals are observed. Magnetic circular dichroism measurements are also done in absorption and emission bands in order to investigate the nature of the transitions.

ÍNDICE

ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE FLUOPEROVSKITAS DOPADAS COM ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Seção I.1 - Introdução	1
Seção I.2 - Objetivos	6

CAPÍTULO II - ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA REDE CRISTALINA

Seção II.1 - Introdução	7
Seção II.2 - Propriedades da Matriz	7
Seção II.3 - Campo Cristalino	9
Seção II.4 - Estados Eletrônicos dos Íons de Metais de Transição	11
Seção II.5 - Diagramas de Tanabe Sugano	21
Seção II.6 - Probabilidades de Transição Radiativas	28
Seção II.7 - Transições Radiativas e Não-Radiativas em Íons de Metais de Transição	29
Seção II.8 - Interação Íon-Rede	31
Seção II.9 - Modo de Fônons	33
Seção II.10 - Interação Vibrônica	34
Seção II.11 - Largura de Linha e Tempo de Vida	35

CAPÍTULO III - LASERS DE ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Seção III.1 - Introdução	37
Seção III.2 - Lasers Vibrônicos	38
Seção III.3 - Lasers de Ni²⁺ e Co²⁺	44
Seção III.4 - Cinética dos Lasers Vibrônicos	45
Seção III.4.1 - Ganho do Laser Vibrônico	46

CAPÍTULO IV - O CRISTAL DE BALIF₃

Seção IV.1 - Introdução	49
Seção IV.2 - Crescimento do Cristal de BaLiF₃:Ni²⁺	52
Seção IV.3 - Análise dos Cristais	53
Seção IV.4 - Estrutura Cristalina	54
Seção IV.5 - Espectros de Fônons dos Cristais de BaLiF₃	59
Seção IV.6 - Orientação e Corte dos Cristais	61

CAPÍTULO V - ABSORÇÃO ÓPTICA

Seção V.1 - Introdução	62
Seção V.2 - Equipamentos Utilizados	63
Seção V.3 - Características Gerais dos Espectros	65
Seção V.4 - Análise do Espectros	71
Seção V.4.1 - Transição $^3A_{2g} \Rightarrow ^3T_{2g}$	71
Seção V.4.2 - Transição $^3A_{2g} \Rightarrow ^3T_{1g}^a, ^1E_g$	75

Seção V.4.3 - Transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1T_{2g}$	79
Seção V.4.4 - Transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}{}^b$	80
Seção V.5 - Atribuição dos Níveis de Energia	81
Seção V.6 - Absorção Óptica das Fluoperovskitas $KZnF_3$ Dopadas com Níquel e Cobalto Divalentes	85
Seção V.6.1 - $KZnF_3:Ni^{2+}$	88
Seção V.6.2 - $KZnF_3:Co^{2+}$	90
Seção V.7 - Conclusões	91

CAPÍTULO VI - PROCESSOS DE LUMINESCÊNCIA

Seção VI.1 - Introdução	94
Seção VI.2 - Emissão no Infravermelho do Cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$	95
Seção VI.3 - Emissão “Vermelha” do Cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$	101
Seção VI.4 - Emissão “Verde” do Cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$	102
Seção VI.5 - Emissões dos Cristais de $KZnF_3:Ni^{2+}$ e $KZnF_3:Co^{2+}$	104
Seção VI.5.1 - Emissões do Cristal de $KZnF_3:Ni^{2+}$	104
Seção VI.5.2 - Emissão do Cristal de $KZnF_3:Co^{2+}$	109
Seção VI.6 - Tempo de Vida Luminescente do $BaLiF_3:Ni^{2+}$	112
Seção VI.6.1 - Método de Diferença de Fase para a Medida de Tempo de Vida Luminescente do $BaLiF_3:Ni^{2+}$	115
Seção VI.6.2 - Resultados e Discussões sobre as Medidas de Tempo de Vida	119
Seção VI.6.3 - Extinção por Efeito de Concentração	122
Seção VI.6.4 - Cálculo da Seção de Choque de Emissão e da Intensidade de Oscilador	123
Seção VI.7 - Medidas de Excitação Óptica	124

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II - ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA REDE CRISTALINA

Figura II.1: Arranjos cristalinos de simetria octaédrica (a) e tetraédrica (b).....	12
Figura II.2: Formas dos orbitais 3d definidos nas Equações II.4.....	14
Figura II.3: Divisão dos níveis de energia do Ti^{3+} (3d) em um campo octaédrico.....	15
Figura II.4: Posicionamento da perturbação do campo cristalino para os três casos de campo cristalino (forte, intermediário e fraco).....	17
Figura II.5: Configuração eletrônica 3d ¹ . (a) Separação dos níveis em um cristal. (b) Separação de energia, E, em função da intensidade do campo cúbico Δ (a intensidade do campo cristalino é definida por $\Delta = 10 Dq$). (c) Diagrama de energias potenciais. δ é o deslocamento Franck-Condon. Podemos observar ainda a separação Jahn-Teller do estado ² E e a separação Jahn-Teller dinâmica do estado ² T ₂	19
Figura II.6: Separação dos níveis de energia de elétrons com configuração eletrônica 3d em um cristal cúbico (situação do Cr ³⁺ no rubi). (a) Separação por simetria. (b) Interação de Coulomb. (c) Separação do campo cristalino cúbico.....	20
Figura II.7: Diagramas de Tanabe-Sugano, indicando a separação dos estados de configuração eletrônica 3d ⁷ (para os íons de Co ²⁺), em um campo octaédrico.....	23
Figura II.8: Diagramas de Tanabe-Sugano, indicando a separação dos estados de configuração eletrônica 3d ⁸ (para os íons de Ni ²⁺), em um campo octaédrico.....	24
Figura II.9: Diagrama de níveis de energia para: (a) Ni ²⁺ (3d ⁸) no KMgF ₃ (b) Co ²⁺ (3d ⁷) no KMgF ₃	25
Figura II.10: Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração 3d ³ em um campo cristalino octaédrico correspondendo a íons de Cr ³⁺ e V ²⁺	27
Figura II.11: Comparação da forma das bandas que acompanham as transições do Cr ³⁺ em sólidos: (a) os estados apresentam acoplamento fraco e, (b) acoplamento forte.....	32
Figura II.12: Decomposição do espectro vibrônico em sua linha eletrônica pura, pacote de onda de um fônon [A ₁ (E)], e múltiplas ordens do mesmo [G(E)].....	35

CAPÍTULO III - LASERS DE ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Figura III.1: Comprimentos de onda onde ação laser de íons de metal de transição foi observada.....	39
Figura III.2: Diagrama de coordenadas de configuração representando transições ópticas de um centro de cor, na aproximação de Born-Oppenheimer, com as respectivas bandas indicadas à esquerda. Os níveis eletrônicos correspondentes a configuração normal e relaxada, designados pelas coordenadas Q_0 e Q_0' , respectivamente, estão representados. Os níveis vibracionais representam a interação do centro com a rede cristalina. A distribuição de probabilidade do íon nos vários níveis vibracionais também é mostrada. À direita indicamos o diagrama simplificado do ciclo óptico de absorção e emissão.....	40
Figura III.3: Ilustração esquemática de multipletos dos estados vibrônicos associados com cada estado eletrônico.....	47

CAPÍTULO IV - O CRISTAL DE $BaLiF_3$

Figura IV.1: Espectro de absorção no infravermelho, à temperatura ambiente, do cristal de $BaLiF_3$ puro, crescidos à partir de materiais sintetizados em laboratório a partir de $BaCO_3$	51
Figura IV.2: Espectro de absorção no infravermelho, à temperatura ambiente, do cristal de $BaLiF_3$ puro, crescidos à partir de materiais sintetizados em presença de CF_4	51
Figura IV.3: Cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$	52
Figura IV.4: Estrutura perovskita descrita por um empilhamento tridimensional de octaedros MF_6	54
Figura IV.5: Estrutura cristalina das fluoperovskitas AMF_3 e $BaLiF_3$	55
Figura IV.6: Estrutura cristalina da fluoperovskita $BaLiF_3$ ilustrando o sítio de coordenação XII e o sítio de coordenação VI.....	56
Figura IV.7: Espectro no infravermelho da estrutura dos modos de fônons da rede do cristal de $BaLiF_3$ puro.....	60

CAPÍTULO V - ABSORÇÃO ÓPTICA

- Figura V.1:** Espectro de absorção óptica do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ (2,5 mol % - espessura 7,8 mm) à temperatura ambiente.65
- Figura V.2:** Espectro de absorção óptica do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ (2,5 mol %) com ajuste gaussiano. As transições ocorrem entre o estado fundamental $^3\text{A}_{2g}$ e os multipletos indicados.....66
- Figura V.3:** Espectros de absorção de cristais de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ (0,3 mol%), à temperatura ambiente e à 10 K.....69
- Figura V.4:** Espectro de absorção óptica, à temperatura de 10 K, da banda de absorção principal do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$73
- Figura V.5:** Comportamento da banda de absorção do infravermelho em função da temperatura.....76
- Figura V.6:** Comportamento da sobreposição de bandas de absorção correspondente as transições entre o estado fundamental e os estados excitados $^3\text{T}_{1g}^a$ e $^1\text{E}_g$ em função da temperatura.....78
- Figura V.7:** Banda de absorção na região de 12000 - 18000 cm^{-1} compreendendo as transições entre o estado fundamental e os estados excitados $^3\text{T}_{1g}^a$ e $^1\text{E}_g$79
- Figura V.8:** Diagrama de Tanabe-Sugano para o Ni^{2+} , onde a linha vertical pontilhada indica a posição Dq/B para o cristal de BaLiF_3 . À direita estão indicados os estados eletrônicos.....84
- Figuras V.9:** Diagrama representando os estados eletrônicos do Ni^{2+} , no cristal de BaLiF_3 , com os valores calculados para o campo ligante octaédrico Δ sem considerar o acoplamento spin-órbita.....86
- Figuras V.10:** Diagrama representando os estados eletrônicos do Ni^{2+} no cristal de BaLiF_3 , com os valores calculados para o campo ligante octaédrico Δ para acoplamento spin-órbita diferente de zero. O primeiro estado excitado é dividido nas quatro componentes de acoplamento spin-órbita, em ordem ascendente, $\Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_2$87
- Figura V.11:** Espectros de absorção do cristal de $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$, à temperatura ambiente e à temperatura de 10 K.....89

Figura V.12: Espectro de absorção do cristal de $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$, à temperatura ambiente.....	90
Figura V.13: Espectro de absorção do cristal de $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$, à 10 K.....	91

CAPÍTULO VI - PROCESSOS DE LUMINESCÊNCIA

Figura VI.1: Esquema do aparato experimental para espectroscopia de emissão.....	95
Figura VI.2: Espectro de emissão do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ à temperatura ambiente (bombeamento com laser de Nd:YAG).....	96
Figura VI.3: Comportamento da emissão do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ em função da temperatura (bombeamento com o laser de He-Ne).....	97
Figura VI.4: Espectro de emissão do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ à temperatura de 10 K (bombeamento com laser de Nd:YAG).....	99
Figura VI.5: Coincidência entre os espectros de absorção e emissão do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, à temperatura de 10 K, para a transição (${}^3\text{A}_{2g} \leftrightarrow {}^3\text{T}_{2g}$).....	101
Figura VI.6: Espectro de emissão do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ (vermelha), à temperatura ambiente, bombeado com um laser de Argônio na linha de 457.9 nm.....	102
Figura VI.7: Espectro de emissão do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ (verde), à temperatura ambiente, bombeado com um laser de Argônio operando na região do ultravioleta (multi-line; 351.1 - 363.8 nm).....	103
Figura VI.8: Emissão no infravermelho do cristal de $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$, à temperatura ambiente e à 77 K.....	105
Figura VI.9: Emissão no infravermelho do $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ à temperatura de 15 K.....	105
Figura VI.10: Espectros de emissão na região do visível do Ni^{2+} em KZnF_3 (12 K).....	106
Figura VI.11: Diagrama de coordenadas de configuração para o $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ preparado pelo ajuste de Mott, e o esquema de níveis de energia correspondente.....	108
Figura V.12: Emissão do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ à temperatura ambiente e a 77 K.....	110

Figura VL13: Espectros de absorção e emissão (15 K) da transição ${}^4T_{1g}({}^4F) \leftrightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ do cristal de $KZnF_3:Co^{2+}$	111
Figura VL14: Comportamento da luminescência no infravermelho (1,5 μm), com uma constante de tempo de decaimento de $\tau = 3,0 \pm 0.2$ ms, à temperatura ambiente.....	113
Figura VL15: Comportamento do tempo de decaimento da emissão no infravermelho do Ni^{2+} (0,15 mol%) em $BaLiF_3$ em função da temperatura.....	114
Figura VL16: Esquema do aparato experimental utilizado nas medidas de tempo de decaimento e luminescência (em linha).....	118
Figura VL17: Tempo de vida luminescente em função da temperatura para íons de Ni^{2+} em $BaLiF_3$ para as concentrações de 0.15, 0.3, 1 e 2.5 mol% de íons de níquel.....	121
Figura VL18: Taxa de decaimento luminescente em função da concentração de Ni^{2+}	124
Figura VL19: Arranjo experimental para a medida de excitação do cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$	125
Figura VL20: Espectro de excitação do cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$ à temperatura ambiente, monitoração da emissão centrada em 480 nm.....	126
Figura VL21: Espectro de excitação do cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$ à temperatura ambiente, monitoração da emissão do infravermelho (1500 nm), com ajuste gaussiano.....	127
Figura VL22: Diagrama de níveis de energia do $BaLiF_3:Ni^{2+}$	129

CAPÍTULO VII - ABSORÇÃO DO ESTADO EXCITADO

Figura VII.1: Esquema do arranjo experimental para a medida de absorção do estado excitado.....	134
Figura VII.2: Diagrama de fases relativas.....	136
Figura VII.3: Esquema do arranjo experimental da medida de absorção rotulada.....	139
Figura VII.4: Espectro de absorção do estado excitado (parte inferior) e de absorção direta (parte superior) do cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$	141
Figura VII.5: Espectro de absorção do $BaLiF_3:Ni^{2+}$ à temperatura ambiente (com espessura de 7.8 mm e $6,31 \times 10^{22}$ íons de Ni/cm^3).....	141

Figura VII.6: Representação esquemática dos níveis de energia do BaLiF ₃ :Ni ²⁺ para a transição ESA $^3T_{2g} \Rightarrow ^3T_{1g}^b$	140
Figura VII.7: Espectro de absorção do estado excitado e de absorção direta do cristal de BaLiF ₃ :Ni ²⁺ com ajuste de gaussianas.....	144
Figura VII.8: Representação esquemática dos níveis de energia do BaLiF ₃ :Ni ²⁺ para as transições decorrentes de ESA.....	145

CAPÍTULO VIII - MEDIDAS DE DICROISMO CIRCULAR MAGNÉTICO

Figura VIII.1: Níveis de energia e regras de seleção CP para uma transição $^1S \Rightarrow ^1P$ com e sem a aplicação do campo magnético.....	151
Figura VIII.2: Espectro de absorção CP e MCD da transição $^1S \Rightarrow ^1P$. ΔE é a largura de linha da transição. Em (b) e (c) a separação Zeeman é respectivamente muito menor e muito maior que a largura de linha.....	153
Figura VIII.3: Níveis de energia e regras de seleção CP para uma transição $^1P \Rightarrow ^1S$ com e sem a aplicação do campo magnético.	154
Figura VIII.4: Espectro de absorção CP e MCD da transição $^1P \Rightarrow ^1S$. Em (b) e (c) a separação Zeeman é respectivamente muito menor e muito maior que a largura de linha.....	156
Figura VIII.5: Ilustração dos termos a e C para a transição dubleto dubleto. As linhas sólidas e pontilhadas são correspondentes a temperaturas altas e baixas, respectivamente. Os níveis A e J são separados pelo campo magnético.....	158
Figura VIII.6: Montagem experimental para as medidas de MCD da banda de absorção visível.....	161
Figura VIII.7: Espectro de absorção óptica (banda visível) do BaLiF ₃ :Ni ²⁺ , à 10 K.....	165
Figura VIII.8: Sinal de MCD da banda visível do BaLiF ₃ :Ni ²⁺ , à 2 K.....	165
Figura VIII.9: Sinal MCD em função do campo magnético para dois comprimentos de onda diferentes da banda da região visível, à temperatura de 2 K.....	166
Figura VIII.10: Comportamento da banda MCD na região do visível em função do campo magnético aplicado, à temperatura de 2 K.....	167

Figura VIII.11: Espectro de absorção óptica no infravermelho próximo do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$	169
Figura VIII.12: Espectro de MCD da banda no infravermelho próximo do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$	169
Figura VIII.13: Comportamento da banda MCD na região do infravermelho em função do campo magnético aplicado, à temperatura de 2 K.....	170
Figura VIII.14: Esquema do arranjo experimental utilizado nas medidas de MCD da emissão do cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ (centrada em 1,5 mm).....	171
Figura VIII.15: Sinal MCD na região de emissão, com campomagnético de 70 kG, em função do comprimento de onda, e banda de luminescência para o $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$	172

CAPÍTULO IX - CONCLUSÃO GERAL DA TESE

Figura IX.1: Parábolas representando as componentes do estado $^3T_{2g}$	176
---	-----

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO II - ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA REDE CRISTALINA

Tabela II.1 - Valores de Dq determinados experimentalmente para íons de metais de transição.....	26
--	-----------

CAPÍTULO III - LASERS DE ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Tabela III.1: Materiais dopados com íons de metais de transição nos quais a ação laser já foi demonstrada.....	42
---	-----------

CAPÍTULO IV - O CRISTAL DE $BaLiF_3$

Tabela IV.1: Propriedades do cristal de $BaLiF_3$.....	50
Tabela IV.2: Concentrações dos cristais de $BaLiF_3:Ni^{2+}$.....	53
Tabela IV.3: Frequências dos modos ativos no infravermelho do cristal de $BaLiF_3$.....	59
Tabela IV.4: Direção de crescimento de cristais de $BaLiF_3:Ni^{2+}$.....	61

CAPÍTULO V - ABSORÇÃO ÓPTICA

Tabela V.1: Concentração dos íons de Ni^{2+} nas amostras estudadas.....	63
Tabela V.2: Intensidades de Oscilador (f) para as bandas de absorção à temperatura ambiente e à 10 K (cristal com concentração de 0,15 mol % de Ni).....	68
Tabela V.3: Razão entre as bandas de absorção do $BaLiF_3:Ni^{2+}$ para quatro concentrações diferentes de Ni (mol %)......	70
Tabela V.4: Seção de choque de absorção para o cristal com 0,15 mol % de Ni. Valores calculados para os máximos das bandas de absorção.....	70
Tabela V.5: Posições e larguras de linha observadas para as componentes spin-órbita do estado $^3T_{2g}$ para o $BaLiF_3:Ni^{2+}$ à temperatura de 10 K.....	72

Tabela V.6: Valores observados de energias de interação spin-órbita de fluoperovskitas dopadas com Ni^{2+}	74
Tabela V.7: Separações spin-órbita observadas para fluoperovskitas dopadas com Ni^{2+} ..	74
Tabela V.8: Valores observados dos picos em energias indicados na figura V.7.....	77
Tabela V.9: Estados eletrônicos do Ni^{2+} em $BaLiF_3$ e expressões analíticas fornecidas por Tanabe e Sugano para o cálculo das energias das transições.....	82
Tabela V.10: Energias das transições do Ni^{2+} em $BaLiF_3$ e as atribuições de simetria correspondentes.....	83

CAPÍTULO VI - PROCESSOS DE LUMINESCÊNCIA

Tabela VI.1: Energias observadas a partir das origens indicadas por zero (0).....	99
Tabela VI.2: Posições de pico e separações das linhas de emissão na região do visível do Ni^{2+} em $KZnF_3$	107
Tabela VI.3: Energias observadas para as transições entre os estados $^3T_{2g}$ e o estado fundamental, $^3A_{2g}$, e dos níveis $^1T_{2g}$ para os estados $^3A_{2g}$ e $^3T_{2g}$	109
Tabela VI.4: Parâmetros do ajuste das curvas de tempo de vida.....	122
Tabela VI.5: Energias das transições luminescentes (centro da banda) dos níveis $^1T_{2g}$ e $^3T_{2g}$	128

CAPÍTULO VII - ABSORÇÃO DO ESTADO EXCITADO

Tabela VII.1: Possíveis transições ESA do $BaLiF_3:Ni^{2+}$	146
--	-----

CAPÍTULO VIII - MEDIDAS DE DICROISMO CIRCULAR MAGNÉTICO

Tabela VIII.1: Separações spin-órbita observadas para o estado $^3T_{1g}^a$ do Ni^{2+} em $BaLiF_3:Ni^{2+}$. Os valores correspondentes para o $KZnF_3:Ni^{2+}$, $KMgF_3:Ni^{2+}$, $KNiF_3$ também são mostrados.....	164
---	-----

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Seção I.1 - Introdução

O desenvolvimento de *lasers sintonizáveis* tem avançado rapidamente com o passar dos anos e nos fornecido diferentes fontes luminosas que são usadas em pesquisas em campos distintos, entre eles a fotoquímica, o diagnóstico de reações químicas, a fotoquímica atmosférica, monitoração ambiental, fotobiologia, espectroscopia de alta resolução linear e não linear e a geração de pulsos curtos (alta intensidade) [1].

Devido a possibilidade de produção de altas densidades de energia, os lasers de estado sólido são utilizados em grande escala desde a década de 70. Particularmente, na área nuclear [2, 3], os lasers são utilizados em separação isotópica, em fusão nuclear por confinamento inercial, para usinagem de materiais na indústria nuclear, em estudos de caracterização de materiais, etc. Na análise de materiais nucleares destacam-se, por exemplo, a espectroscopia de fluorescência por laser para determinação de vários elementos, incluindo Urânio vaporizado e ionizado por fonte de plasma e Plutônio numa matriz de Urânio, e espectrometria de massa por ionização, onde a fotoionização seletiva, feita por um laser, é aplicada à análise de amostras contendo misturas de Plutônio, Americício e Urânio. A capacidade do laser produzir altas intensidades de energia em áreas muito

pequenas gerou a possibilidade de elevar um combustível termonuclear a temperaturas e densidades (nucleares) extremamente altas, podendo-se criar as condições necessárias ao processo de fusão nuclear.

Além do emprego nas áreas citadas anteriormente, os lasers de estado sólido podem ser utilizados em aplicações na medicina, odontologia e na indústria. Em medicina e odontologia, o efeito térmico resulta da absorção pelos tecidos da energia transportada pelo feixe laser e sua transformação local em calor (exemplos: Nd:YAG, Er:YLF, $\text{Co}^{2+}:\text{MgF}_2$) [4]. Na indústria, dependendo da duração do pulso e da interação da radiação eletromagnética com a matéria, pode-se observar transformações termomecânicas, em um curto período de tempo, em zonas extremamente localizadas. Deste efeito decorrem a maior parte de aplicações em tratamento de superfícies, solda e usinagem [5].

Nosso trabalho consistiu em analisar as propriedades espectroscópicas de materiais candidatos a lasers na região espectral do infravermelho próximo, onde fontes lasers estáveis, intensas e sintonizáveis são dificilmente encontradas.

Neste domínio estão os sistemas "*vibrônicos*", onde o forte acoplamento das funções de onda eletrônicas (do tipo *s*, *p* ou *d*) com a rede cristalina, provoca o alargamento das transições, possibilitando a utilização destes sistemas como lasers sintonizáveis num amplo espectro de comprimentos de onda (centenas de nanômetros). Dentre estes sistemas destacamos os lasers de *centro de cor* e os de *íons de metais de transição*. Nestes lasers, a sintonia é possível devido às bandas largas de luminescência. Nos *lasers de centro de cor* essas bandas são características de defeitos pontuais criados por irradiação (eletrônica ou raios γ) ou coloração aditiva em cristais de haletos alcalinos. Nos *lasers de íons de metais de transição*, as bandas largas de luminescência são devidas a íons de metais de transição do grupo do ferro, tais como Ti^{3+} , Cr^{3+} , V^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , introduzidos como dopantes em fluoretos e óxidos monocristalinos, que são matrizes que apresentam um largo intervalo de transparência. Devido ao forte acoplamento das funções de onda dos elétrons dos íons de metais de transição com os modos de vibração da rede, as transições ópticas são compostas de transições eletrônicas superpostas à transições vibracionais, produzindo espectros largos de absorção e emissão. A sintonia dos *lasers vibrônicos* é feita através da utilização de elementos selecionadores de frequência dentro do ressonador laser.

A necessidade de obtenção de lasers potentes e sintonizáveis no infravermelho próximo para as telecomunicações ópticas, incentivou a retomada das pesquisas em *lasers de estado sólido vibrônicos*, em particular, utilizando metais de transição. O primeiro laser

de íon de metal de transição, sintonizável dentro de sua banda larga de emissão laser, foi descoberto em 1963 e utilizava o íon de Ni^{2+} [6], somente três anos após a descoberta do primeiro laser de estado sólido (*rubi*) [7]. Esses lasers foram estudados na década de 60, mas logo após, o interesse nestes lasers vibrônicos foi desviado devido a descoberta do laser de Nd:YAG, cuja emissão laser acontece em linhas finas [8] e os lasers de corante [9]; mas, em 1970, os estudos foram reativados com a descoberta do laser de *alexandrita* [10], que trabalha à temperatura ambiente num intervalo de sintonia de 710 nm a 820 nm, e é um bom acumulador de energia para operação em regime de *chaveamento-Q*. O laser de *Ti:safira* foi descoberto praticamente na mesma época, apresentando um amplo intervalo de sintonia (650 a 1050 nm) e operando à temperatura ambiente. Este laser se consolidou como o melhor laser de estado sólido sintonizável feito até o momento [11]. Devido aos resultados obtidos com estes dois lasers, intensificou-se a procura de materiais que apresentassem uma combinação adequada entre o íon dopante e a matriz hospedeira, que fornecesse um novo meio laser ativo sintonizável. Duas famílias de cristais se destacaram, a família dos *garnets* do tipo YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), GGG ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$), GSAG ($\text{Gd}_3(\text{Sc},\text{Al})_3\text{O}_{12}$), GSGG ($\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Sc})\text{Ga}_3\text{O}_{12}$) [12]; onde o íon dopante é principalmente o Cromo; e a família dos *fluoretos*, *óxidos*, e das *perovskitas* [13]. Esta última se divide em matrizes possuindo sítios que permitem a substituição de íons trivalentes (K_2NaScF_6 , $\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{Li}_3\text{F}_{12}$) dopados com Cr^{3+} , que é um dos íons de metais de transição mais estudado, e de íons divalentes (MgF_2 , KZnF_3 , KMgF_3), cujos dopantes mais utilizados são os íons de Ni^{2+} , Co^{2+} e V^{2+} .

As propriedades ópticas de perovskitas fluoradas, com fórmula geral AMF_3 (A e M cátions mono e divalentes, respectivamente) dopadas com íons de metais de transição divalentes tem apresentado um grande interesse para espectroscopistas de estado sólido devido principalmente a grande potencialidade de utilização no campo de materiais lasers. Desde o trabalho pioneiro de *Johnson e colaboradores* [14], onde foi descoberta a ação laser de íons de Ni^{2+} em cristais de KMgF_3 , muitos trabalhos foram direcionados na investigação das propriedades espectroscópicas de cristais de fluoperovskitas dopados com íons divalentes de metais de transição (Ni^{2+} , Co^{2+} , V^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+}) [13, 15].

Materiais hospedeiros dopados com Ni^{2+} em sítios octaédricos mostram uma banda de emissão vibronicamente alargada no infravermelho próximo que é de grande interesse para lasers de estado sólido sintonizáveis [16, 17, 18], principalmente pela aplicabilidade em telecomunicações [1].

Embora o íon de Ni^{2+} em simetria octaédrica seja estudado desde 1963 [6], existem ainda muitos aspectos que ainda não foram completamente entendidos ou apresentam ambigüidades de interpretação. Alguns estão associados ao espectro de absorção simplesmente pelo fato dos cristais serem cúbicos e então isotrópicos, outros em relação a estrutura eletrônica, mecanismos de transferência ou interação de troca. Como as propriedades de um laser decorrem essencialmente das propriedades espectroscópicas da espécie laser ativa, é de fundamental importância a análise espectroscópica das diversas matrizes contendo níquel, para que possamos viabilizar o material como um meio laser ativo. Embora algumas perovskitas dopadas com íons de Ni^{2+} tenham apresentado ação laser [13, 15, 19, 20], a operação contínua (*CW*) à temperatura ambiente com íons de Ni^{2+} ainda não foi obtida. A maior temperatura de operação reportada foi de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o $\text{MgO}:\text{Ni}^{2+}$, em operação *CW* [21, 22].

Uma vez que as propriedades ópticas dos íons *3d* em matrizes cristalinas são muito sensíveis ao campo cristalino do meio, é interessante o estudo de outras fluoperovskitas dopadas com íons de Ni^{2+} que possam fornecer meios ligeiramente diferentes para este íon.

Neste trabalho os estudos foram concentrados na caracterização espectroscópica de um novo cristal, o BaLiF_3 . Este cristal não apresenta transição de fase estrutural e é considerado como o mais estável pertencente a família das perovskitas [23]. Ele apresenta ainda a propriedade particular de ser uma perovskita invertida [24], o que o torna original do ponto de vista de luminescência de íons como o Pb^{2+} , Co^{2+} e o Ni^{2+} , devido as diferentes possibilidades de interação da impureza com a matriz, resultantes do sítio ocupado pelo íon de impureza na rede cristalina.

O íon dopante utilizado foi o Ni divalente, que quando introduzido no cristal de BaLiF_3 dá origem a três bandas largas de emissão. Uma destas bandas localiza-se na região do infravermelho próximo ($1,5\text{ }\mu\text{m}$), e é de grande interesse do ponto de vista de material candidato a laser de estado sólido vibrônico, pois além de cobrir uma região espectral onde existem poucos lasers emitindo, coincide com o comprimento de onda de maior transparência em fibras ópticas utilizadas em grande escala em telecomunicações ópticas.

Para iniciarmos os estudos com materiais do tipo fluoperovskita escolhemos, por disponibilidade de amostras e similaridade, cristais de KZnF_3 e BaLiF_3 . A escolha do KZnF_3 se deve ao fato de existirem vários estudos na literatura sobre esse cristal dopado com íons de Co^{2+} e Ni^{2+} , sendo que já foi demonstrada a ação laser do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ a baixas temperaturas [20]. O BaLiF_3 tem características muito semelhantes ao KZnF_3 e KMgF_3 que

foram amplamente estudados, sendo o cristal de $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$ um dos primeiros a apresentar ação laser [14]. O objetivo principal é estudar a potencialidade dessa nova matriz, o BaLiF_3 , dopado com íons de Ni^{2+} , como candidata a novo material laser sintonizável no infravermelho próximo.

A tese seguirá a seguinte seqüência. No **Capítulo II** faremos uma introdução à teoria do campo cristalino, descrevendo as propriedades que os íons de metais de transição possuem quando incorporados em um sólido cristalino. Nesse capítulo introduzimos os conceitos fundamentais para o entendimento dos diagramas de energia de *Tanabe-Sugano*, indicando, especificamente, o caso dos íons de Ni^{2+} e de Co^{2+} . No **Capítulo III** tentamos dar uma visão geral dos lasers de íons de metais de transição existentes, salientando as suas vantagens e inconvenientes. No **Capítulo IV** descrevemos o cristal de BaLiF_3 , apresentando as principais características dessa nova matriz. Descrevemos brevemente o método de crescimento do cristal de BaLiF_3 dopado com Ni^{2+} , bem como a preparação das amostras utilizadas nas experiências. No **Capítulo V** apresentamos as medidas experimentais de absorção óptica dos cristais de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ e $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$, bem como a análise dos resultados obtidos para cada banda de absorção. Indicamos as secções de choque de absorção (σ_a) e intensidades de oscilador (f) para as bandas de absorção principais, e a dependência das mesmas com a temperatura. No **Capítulo VI** apresentamos os espectros de emissão dos cristais de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ e $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$. Também medimos o tempo de decaimento (τ) para o cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, mostrando a sua dependência com a temperatura e a concentração de níquel. Mostramos também os espectros de excitação obtidos para as três emissões do cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. No final do capítulo apresentamos um diagrama de níveis de energia para o cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ com base, principalmente, nos resultados obtidos nas medidas de absorção óptica e emissão. No **Capítulo VII** descrevemos a técnica de absorção do estado excitado utilizada e apresentamos os espectros obtidos para o cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. Finalizando a parte experimental, apresentamos as medidas de dicroísmo circular magnético no **Capítulo VIII**, obtidas para o cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, tanto para as bandas de absorção nas regiões do visível e infravermelho, quanto para a banda de emissão no infravermelho. No **Capítulo IX** encerramos com a conclusão geral do trabalho de tese.

Seção 1.2 - Objetivos

O objetivo do nosso trabalho foi a investigação, através de técnicas de espectroscopia óptica e magneto-ópticas, do cristal de BaLiF_3 , dopado com íons de Ni^{2+} , e a comparação deste cristal com outros sistemas dopados com íons de metais de transição (Ni^{2+} e Co^{2+}).

Este estudo compreendeu a investigação das probabilidades de transição, identificação de bandas de absorção óptica do estado fundamental e de estados excitados, bem como a origem e o comportamento das mesmas com efeitos de temperatura e concentração. Além da determinação de propriedades fundamentais para a ação laser, estudamos os mecanismos de desexcitação (ciclo óptico), luminescências, medidas quantitativas das intensidades de oscilador, secções de choque, tempos de decaimento radiativo e não radiativo, e eficiências quânticas. Também foi investigada a presença de absorção de estados excitados no cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. No sentido de esclarecer a natureza das transições foram feitas medidas de dicroísmo circular magnético nas amostras de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. Com base nos dados obtidos, com as medidas de absorção óptica, luminescência, absorção do estado excitado e de dicroísmo circular magnético, construímos o diagrama de níveis de energia para a matriz estudada.

O esforço maior foi focalizado na completa investigação espectroscópica do cristal de BaLiF_3 , dopado com Ni^{2+} , que além de ser um material pouco estudado (não encontramos dados sobre esse cristal na literatura), apresenta características espectroscópicas muito interessantes e também apresenta condições favoráveis para um futuro material laser. Os resultados obtidos até o momento são promissores, sendo que este cristal apresenta uma banda de emissão intensa e alargada na região de 1500 nm, além de outras duas bandas nas regiões de 480 nm e 740 nm. Outra vantagem desse material é que ele apresenta bandas de absorções nas regiões de emissão de lasers largamente comercializados, sendo uma dessas bandas largas de absorção coincidente com a emissão do laser de Nd:YAG (1064 nm). As bandas largas observadas em sistemas vibrônicos apresentam vantagens e inconvenientes, que foram cuidadosamente analisados e possibilitaram uma completa caracterização espectroscópica dessa nova matriz, o $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

CAPÍTULO II

ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO **NA REDE CRISTALINA**

Seção II.1 - Introdução

Neste capítulo nós descrevemos as propriedades ópticas que os íons de metais de transição possuem quando incorporados em um sólido cristalino. Faremos uma breve introdução a teoria do campo cristalino e veremos como as propriedades ópticas dos íons de metais de transição são influenciadas pela variação do meio cristalino e pelo efeito das vibrações da rede.

Seção II.2 - Propriedades da Matriz

Compostos do tipo fluoperovskita são matrizes ideais para introdução de íons de metais de transição, pois apresentam um grande intervalo de transparência, permitindo assim a transmissão da luminescência dos íons. Este tipo de material também apresenta facilidade para incorporação de íons substitucionais na estrutura cristalina, além de serem obtidos cristais grandes com boa qualidade óptica.

Geralmente os íons que constituem esses materiais apresentam ligações fortemente iônicas e tem seus elétrons arranjados em camadas fechadas (ou subcamadas). Este tipo de configuração é caracterizado por um único nível de energia - o *estado fundamental* do íon. O próximo estado eletrônico envolve uma grande mudança na configuração eletrônica e está separado por um grande intervalo de energia, correspondendo a um fóton de radiação ultravioleta, e o cristal geralmente apresenta transparência na região visível do espectro [25].

Os átomos de metais de transição, assim como os lantanídeos e actinídeos, apresentam a propriedade de serem capazes de ocupar estados iônicos nos quais os elétrons não estão em camadas fechadas. Por exemplo, os íons de metais de transição carregados positivamente tem a camada *3d* mais externa incompleta. Esta configuração eletrônica de camadas incompletas pode ter um número de estados com energias próximas, e o intervalo (“*gap*”) entre o menor estado (estado fundamental) e algum outro estado eletrônico corresponde à energias de fótons de baixa energia (visível e infravermelho próximo), tanto para a absorção como para a emissão de radiação. Como os estados iniciais e finais destas transições pertencem a mesma configuração eletrônica, estas transições ópticas são *proibidas por paridade* para momentos de *dipolo elétrico*, mas são permitidas para momentos de dipolo magnético.

No caso em que o íon de metal de transição faz parte do sólido, entretanto, os íons vizinhos podem afetar o íon de metal de transição relaxando a regra de seleção de paridade, mas as *transições ópticas*, mesmo assim, são *fracas*. Observa-se que, mesmo para pequenas concentrações, a densidade de íons de metais de transição é muito maior do que a densidade de átomos em uma descarga de gás (pressão baixa), dessa forma os íons compensam em número, a baixa probabilidade de transição óptica.

Tendo o cristal de fluoperovskita um caráter eminentemente iônico (isolante), podemos aplicar o modelo de cargas rígidas para estudar o efeito do campo cristalino sobre o íon.

Seção II.3 - Campo Cristalino

Os conceitos básicos da *teoria do campo cristalino* foram desenvolvidos por J. *Becquerel* [26] e por *Bethe* [27] em 1929. Nesta teoria, de cargas pontuais, considera-se que os íons centrais são perturbados pelo campo elétrico do cristal, particularmente pelos vizinhos próximos ou ligantes. Esta análise é especialmente útil quando aplicada a íons com orbitais degenerados, isto é, íons com camadas internas incompletas. O campo cristalino pode remover parcialmente ou totalmente a degenerescência orbital.

Embora a origem da teoria do campo cristalino seja bem antiga, só recentemente a sua importância foi completamente reconhecida, devido a sua aplicação na interpretação de espectros ópticos de cristais isolantes envolvendo elétrons *d* (dopados com íons de metais de transição ou de terras raras), bem como no espectro de absorção de microondas e susceptibilidades paramagnéticas em cristais paramagnéticos [28].

As transições ópticas nas camadas paramagnéticas de íons de metais de transição (camada *3d*) tem comprimentos de onda e intensidade de oscilador apropriadas para aplicações laser. O espectro óptico desses íons em sólidos cristalinos exibe, além de transições estreitas (puramente eletrônicas), particularmente no caso *3d*, bandas largas que estão associadas com interações vibracionais. A força de interação do íon com a rede é crítica para a obtenção de ação laser sintonizável. A interação com a rede dos íons de metais de transição da camada *3d* é forte pois o íon participa da ligação cristalina. Dessa forma, termos do campo cristalino e interação com a rede são muito fortes. Assim temos a formação de bandas vibrônicas, onde a maior fração da intensidade de oscilador de uma dada transição é deslocada para as bandas laterais, ao invés de aparecer nas linhas eletrônicas puras (*no-phonon*). São essas bandas de emissão largas que proporcionam a ação laser sintonizável num intervalo consideravelmente grande, com a exceção da *linha R* do laser de *rubi* [7].

As intensidades das transições são fortemente influenciadas por certas propriedades de simetria. Transições de **dipolo elétrico** com a camada *3d* são estritamente de **paridade proibida** entre estados *3d* puros, entretanto estados de **dipolo magnético e quadrupolo elétrico** são de **paridade permitida**. Contudo, exceto em casos onde a simetria de ponto do campo cristalino no íon ativo inclui a inversão, as transições intraconfiguracionais nos

níveis $3d$ são predominantemente de dipolo elétrico. Isto ocorre porque o campo cristalino mistura as menores contribuições dos estados $3d$ das camadas com paridades ímpares (opostas àquelas da $3d$). Esta mistura configuracional contribui para a intensidade de oscilador de dipolo elétrico, mas dificulta a obtenção dos elementos de matrizes ou o completo entendimento das propriedades de polarização destas transições. Esta mistura, que é altamente dependente do íon e da matriz envolvida, contribui para a grande variação da intensidade de oscilador entre as várias combinações de cristais hospedeiros e íons de metais de transição. Assim, as propriedades de simetria do campo cristalino tem grande influência na intensidade de oscilador e também nas propriedades de polarização. Se o sítio do íon ativo tem simetria de inversão, transições de dipolo elétrico não são permitidas. Como resultado, a intensidade de oscilador depende da interação de dipolo magnético, que é usualmente mais fraca (no mínimo uma ordem de magnitude). As intensidades relativas das transições de dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico são 3 000 000:30:1, respectivamente.

O termo "*vibrônico*" refere-se a transições simultâneas entre interações eletrônicas e estados vibracionais que envolvem mudanças de número quântico em ambos os estados. A componente eletrônica da transição carrega a parte dominante da energia de transição (da ordem de $10\ 000\ \text{cm}^{-1}$, enquanto a componente vibracional é da ordem de $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$). Conseqüentemente as transições vibrônicas aparecem no espectro óptico como bandas laterais as transições puramente eletrônicas (*no-phonon*) com as quais elas estão associadas. Se a interação vibrônica é forte, a banda carrega grande parte da intensidade de oscilador até o ponto que a linha eletrônica pura desaparece totalmente.

Os íons de metais de transição $3d$ tem sido largamente utilizados como dopantes em diversas matrizes, proporcionando a obtenção de lasers sintonizáveis dentro de suas bandas largas e contínuas de emissão. Alguns destes íons obtiveram posições de destaque em relação aos outros, como exemplo podemos citar o Cr^{3+} , que é um íon excepcionalmente estável, que vem sendo utilizado como dopante em um grande número de cristais, incluindo o *chrysoberyl*, a matriz da *alexandrita* [10], tendo sido reportada sua ação laser em 22 materiais hospedeiros [29, 30, 31, 32].

Seção II.4 - Estados Eletrônicos dos Íons de Metais de Transição

Quando íons de metais de transição são introduzidos numa rede cristalina em baixas concentrações, podemos considerá-los como íons isolados, a fim de estudarmos a sua interação com a rede. Para compreendermos o comportamento desses íons em processos de absorção e emissão, consideremos primeiramente o caso de íons livres de metais de transição.

Um elétron $3d$ está em um orbital com número quântico principal (n) igual a 3 e momento angular (ℓ) igual a 2. No caso do *íon livre* a interação entre os elétrons $3d$ resulta na formação de estados eletrônicos que podem ser representados por ^{2S+1}L (*acoplamento Russel-Saunders*), sendo L é o número quântico orbital e $2S+1$ é a multiplicidade de spin. Contudo, quando este íon é introduzido em uma rede cristalina, tornando-se parte do sólido, o mesmo passa a sofrer a ação do campo elétrico produzido pelos íons vizinhos. Esta interação com o *campo cristalino* resulta no desdobramento dos níveis de energia do íon livre.

Os dois tipos mais comuns de arranjos cristalinos são mostrados na **Figura II.1**. No primeiro caso (a), o íon do metal de transição encontra-se no centro de um arranjo de 6 íons igualmente espaçados, carregados negativamente, nas direções $\pm x$, $\pm y$ e $\pm z$. Este arranjo produz um campo elétrico de *simetria octaédrica* no sítio ocupado pelo íon de metal de transição. No segundo caso (b), tem-se um arranjo onde os íons carregados negativamente estão posicionados nos quatro vértices do tetraédro. Este arranjo produz um campo elétrico de *simetria tetraédrica*.

Embora um arranjo tal como o mostrado na **Figura II.1 (a)** seja encontrado mais freqüentemente, ele raramente exibe uma *simetria octaédrica perfeita*. Pequenos desvios da simetria octaédrica perfeita são comuns, resultando em uma simetria total trigonal, tetraédrica ou rômbrica. A componente predominante do campo cristalino é a de simetria octaédrica, sendo as componentes não-octaédricas muito menores. Em primeira aproximação, podemos interpretar as características gerais do espectro tendo como base o campo cristalino octaédrico, ao passo que as estruturas finas adicionais podem ser causadas por estes possíveis desvios da simetria octaédrica perfeita.

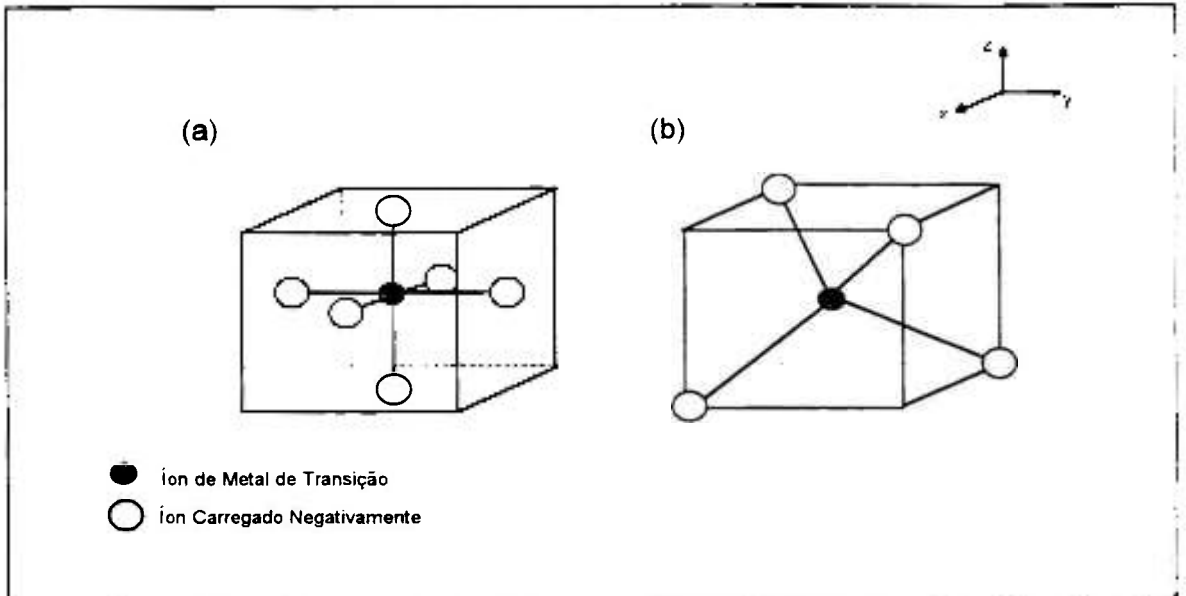


Figura II.1: Arranjos cristalinos de simetria octaédrica (a) e tetraédrica (b).

Consideremos como exemplo o íon Ti^{3+} , que possui um elétron $3d$, sob a ação de um *campo octaédrico*. Este elétron é exposto a um campo devido as cargas pontuais, como representado no cubo da **Figura II.1(a)**. A energia potencial V_c do elétron devido ao campo de cargas pontuais é dada como:

$$V_c(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} \quad (\text{II.1})$$

onde \mathbf{r} é a coordenada do elétron e \mathbf{R}_i é o vetor posição da i -ésima carga pontual. Então a equação de Schrödinger para o elétron neste sistema é:

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 + U(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}) \quad (\text{II.2})$$

onde $U(\mathbf{r})$ é a energia potencial devido ao campo do núcleo do íon de Ti, e $\varphi(\mathbf{r})$ é a autofunção, e ε o autovalor de energia.

Utilizando o método de teoria da perturbação, assumimos V_c como uma pequena perturbação e seguindo o desenvolvimento convencional para um elétron d em um campo ligante [28]. V_c pode ser escrito como:

$$V_c^0 = \mathbf{D} (x^4 + y^4 + z^4 - 3/5 r^4) + \dots \quad (\text{II.3})$$

onde $\mathbf{D} = 35 Ze^2/4a^5$, sendo a a distância entre as cargas pontuais e o elétron d do exemplo, além de um termo constante.

No caso do íon livre, ou seja, em ausência do campo cristalino, o estado $3d$ apresenta degenerescência angular de ordem 5. Assim, existem 5 orbitais Y_2^m com a mesma energia que são auto-estados do íon. As cinco combinações lineares dos orbitais Y_2^m definidas a seguir são particularmente úteis para discutir o efeito do campo cristalino.

$$\begin{aligned} d_{3z^2-r^2} &= \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^0 \\ d_{x^2-y^2} &= \sqrt{\frac{2\pi}{5}} (Y_2^2 - Y_2^{-2}) \\ d_{xy} &= -i\sqrt{\frac{2\pi}{5}} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \\ d_{yz} &= -\sqrt{\frac{2\pi}{5}} (Y_2^1 - Y_2^{-1}) \\ d_{zx} &= i\sqrt{\frac{2\pi}{5}} (Y_2^1 + Y_2^{-1}) \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

As formas destes orbitais estão mostradas na **Figura II.2** em relação ao cubo usado para ilustrar os meios octaédricos e tetraédricos na **Figura II.1**.

No caso de simetria octaédrica, três dos orbitais (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) tem seus halteres apontando entre os íons carregados negativamente, e esses são igualmente afetados pelo campo cristalino. Esses são os orbitais chamados t_{2g} . O orbital $d_{3z^2-r^2} = d_z^2$ tem seus halteres apontando através dos íons carregados negativamente ao longo da direção $\pm z$, e como resultado disto tem uma energia maior do que os orbitais t_{2g} . Cálculos quantitativos mostram [25] que o orbital $d_{x^2-y^2}$ tem a mesma energia que o orbital $d_{3z^2-r^2}$, e estes dois orbitais degenerados em energia são chamados orbitais e_g . Assim, o efeito do campo

crystalino octaédrico é dividir o estado $3d$ degenerado cinco vezes em dois estados: e_g e t_{2g} , como mostramos na **Figura II.3**. A separação em energias entre os níveis e_g e t_{2g} é dada por $10 Dq$, e o parâmetro Dq é a medida da intensidade do campo cristalino. É interessante comparar o efeito dos campos octaédrico e tetraédrico, derivado dos arranjos mostrados na **Figura II.1**, onde os cubos possuem as mesmas dimensões, e onde a carga negativa em cada um dos quatro íons formando o tetraédro é igual a carga em cada um dos seis íons formando o octaédro. O campo tetraédrico também separa o estado $3d$ em orbitais degenerados e_g e t_{2g} , mas os orbitais t_{2g} possuem energia maior. Se compararmos a posição relativa dos orbitais no campo tetraédrico com as no campo octaédrico, aparecem primeiro os orbitais e_g (menor energia) e depois os orbitais t_{2g} (maior energia). Se escrevermos novamente a separação em termos de $10 Dq$, então encontramos para o campo tetraédrico [25]:

$$Dq (\text{tetraédrico}) = - 4/9 Dq (\text{octaédrico})$$

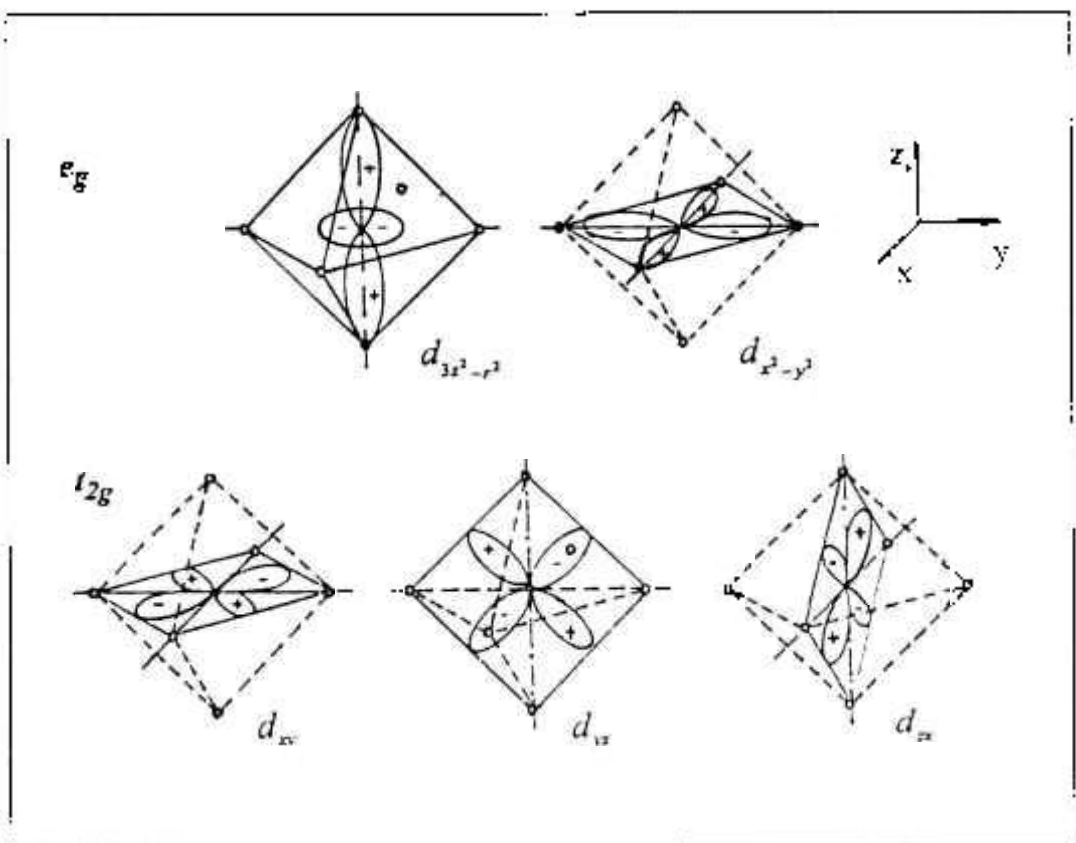


Figura II.2: Formas dos orbitais $3d$ definidos nas Equações II.4.

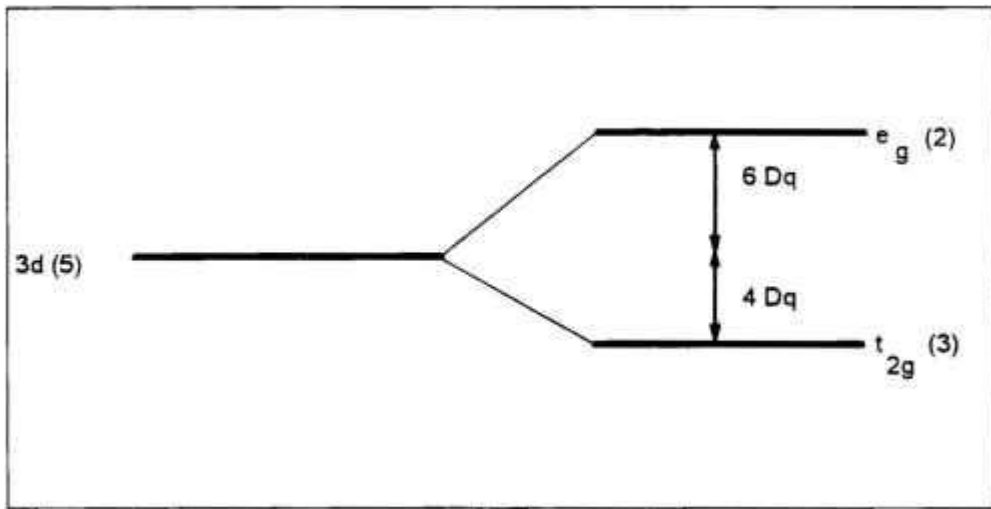


Figura II.3: Divisão dos níveis de energia do Ti^{3+} ($3d$) em um campo octaédrico.

Os orbitais $3d$ em cristais cúbicos são descritos pelo grupo de simetria octaédrica O [33] com os caracteres A_1, A_2, E, T_1 e T_2 . As dimensões dos caracteres são $\dim(A_1) = \dim(A_2) = 1$, $\dim(E) = 2$ e $\dim(T_1) = \dim(T_2) = 3$. O meio octaédrico eleva a degenerescência em energias parcialmente. Como pode ser visto na **Figura II.2** os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ (simetria E) estão próximos as cargas aniônicas e sofrem repulsão mais forte do que os orbitais d_{xy}, d_{yz} e d_{xz} (simetria T_2).

No caso em que temos mais de um elétron $3d$, além de considerarmos a interação com o campo cristalino, precisamos considerar o efeito de interação eletrostática entre os diversos elétrons $3d$. Neste caso a energia dos elétrons pode ser descrita pela seguinte Hamiltoniana:

$$H = T + V_0 + V_{e-e} + V_{oct}^0 + V_{S-O} + V_{cr}^v + V_{n\tilde{a}o-oct}^0 \quad (II.5)$$

onde:

- V_{e-e} ♦♦♦ é a energia devida a interação elétron-elétron,
a qual ordena os elétrons nos estados ^{2s+1}L ;
- V_{oct}^0 ♦♦♦ é o potencial devido ao campo octaédrico estático,
que separa os orbitais $3d$ nos orbitais e_g e t_{2g} ;

- V_{s-o} *** é o potencial devido ao acoplamento spin-órbita;
- V_{cr}^v *** é a energia de interação com o campo vibracional da rede;
- $V_{\text{não-oct}}^0$ *** são efeitos do campo cristalino não octaédrico estático.

Os termos V_{e-e} e V_{oct}^0 são os maiores, e no caso de íons de metais de transição, apresentam efeitos comparáveis.

Para os elétrons $3d$ do grupo do ferro a interação do elétron com o campo cristalino é mais forte que a interação spin-órbita. As energias de interação seguem a relação:

$$\text{Interação ion-elétron} > \text{Interação elétron-elétron de Coulomb} > \\ \text{Separação do Campo Cristalino} > \text{Interação Spin-órbita.}$$

Este tipo de interação é denominada como "*caso do campo intermediário*" [15].

O campo cristalino é classificado de acordo com a intensidade de perturbação, isto é, quando escrevemos o Hamiltoniano de um íon em um sólido em termos decrescentes de magnitude; a perturbação do campo cristalino pode aparecer em diferentes posições em relação a intensidade da interação spin-órbita (V_{s-o}) e a da interação elétron-elétron (V_{e-e}) [34]. Quando a perturbação do campo cristalino é maior que o termo correspondente a interação elétron-elétron, consideramos como *campo cristalino forte* (grupos do Paládio ($4d$) e Platina ($5d$)); quando está entre a interação elétron-elétron e a interação spin-órbita, consideramos como *campo cristalino intermediário* (grupo do Ferro ($3d$)), e finalmente, quando a interação spin-órbita é maior, consideramos como *campo cristalino fraco* (terras raras ($4f$) e actinídeos ($5f$)). A seguir ilustramos o posicionamento da perturbação do campo cristalino para os três casos de campo cristalino (Figura II.4).

Muitos cristais laser tem simetria cúbica causando uma simetria pontual octaédrica para os íons laser ativos. No caso de desvios da simetria cúbica a degenerescência dos níveis de energia diminui (simetria dos arredores menor, separação por ação do campo axial). O arranjo octaédrico dos ânions dos cristais cúbicos ao redor do íon não é sempre o arranjo mais favorável energeticamente. Os ânions da rede são levemente distorcidos das suas posições octaédricas pela presença do íon dopante. Nesse caso, a simetria octaédrica é

levemente perdida e a degenerescência do nível $3d$ remanescente é diminuída (*efeito Jahn-Teller*) [35, 36].

No caso de campo intermediário [37], os níveis são caracterizados pela multiplicidade de spin, $2S+1$, e o caráter G é, ou A_1 , A_2 , E , T_1 ou T_2 . Os elétrons nos níveis são indicados pelas letras minúsculas a_1 , a_2 , e_1 , t_1 e t_2 , representando o grupo octaédrico.

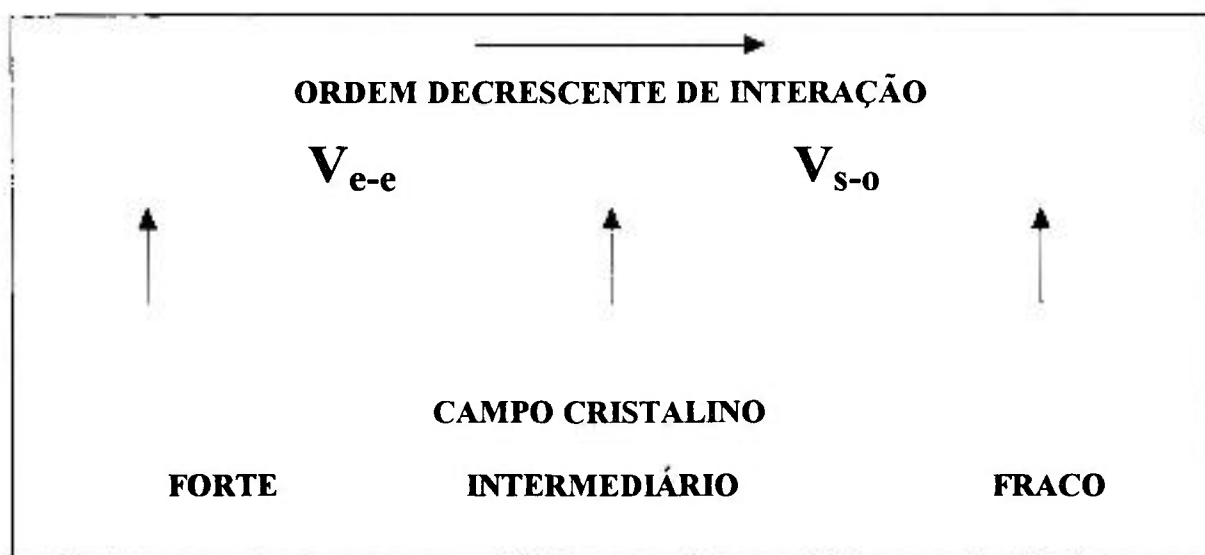


Figura II.4: Posicionamento da perturbação do campo cristalino para os três casos de campo cristalino (*forte, intermediário e fraco, ver texto*).

Na **Figura II.5(a)** a separação dos níveis de energia de um elétron $3d$ em um cristal é ilustrada (caso do Ti^{3+}). Os números quânticos de um elétron d são o momento angular $l = 2$ e spin $s = 1/2$. A multiplicidade é $2S + 1 = 2$ (estado dubleto). O estado espectroscópico 2D (10 vezes degenerado, ion livre: $J = 2\ 1/2$ com $m_j = \pm 2\ 1/2, \pm 1\ 1/2$ e $\pm 1/2$ e $J = 1\ 1/2$ com $m_j = \pm 1\ 1/2, \pm 1/2$) é separado pelo campo cristalino cúbico nos estados 2T_2 (seis vezes degenerado) e 2E (4 vezes degenerado). Um campo axial em cristais não cúbicos ou um *efeito Jahn-Teller*, assim como o acoplamento spin-órbita, diminuem a degenerescência do grupo octaédrico. Somente os números quânticos magnéticos de spin, $m_s = \pm 1/2$, são ainda degenerados. Sua degenerescência pode ser quebrada por um campo magnético externo.

Como a separação de energia entre orbitais de simetria \underline{g} ($d_x^2, d_x^2-y^2$) e de simetria \underline{t} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) depende do cristal hospedeiro, cada cristal é caracterizado por sua intensidade de campo cúbico. A separação dos níveis (separação em energia E) em função da intensidade do campo cúbico, Δ , está ilustrada na Figura II.5(b) [28]. Os níveis de energia saem de suas posições de equilíbrio na ausência da interação. As curvas de energia potencial *versus* coordenadas de configuração (eixos na direção do deslocamento do equilíbrio) estão mostrados na Figura II.5(c). Níveis de elétrons d com simetrias diferentes tem posições de equilíbrio diferentes (ver *deslocamento Franck-Condon*, δ , na Figura II.5(c)). As transições de absorção e emissão ocorrem sem mudança nas coordenadas de configuração (*Princípio Franck-Condon*). As transições de absorção e emissão deixam os íons fora de suas condições de equilíbrio energético (menor energia) nos estados vibrônicos de mais alta energia. Posteriormente ocorre a relaxação para a posição de equilíbrio, gerando fônons. As transições vibrônicas são espectralmente alargadas. O alargamento aumenta com o *deslocamento Franck-Condon*. O número de fônons gerados numa transição *Franck-Condon* é dado pelo excesso de energia sobre a posição de equilíbrio dividida pela energia de fônon (fator de *Huang-Rhys S*) [38]. O número de fônons gerados num processo de absorção é aproximadamente igual ao número de fônons gerados num processo de emissão. Ele pode ser determinado do deslocamento de Stokes, ΔE , entre a absorção e a emissão por:

$$S = \frac{\Delta E}{2h\nu_{\text{fônon}}} \quad (\text{II.6})$$

onde $h\nu_{\text{fônon}}$ é a energia do fônon dominante.

O diagrama de níveis de energia de um íon do grupo do ferro com mais do que um elétron $3d$ obedece ao princípio da construção de Bohr ("*aufbau principle*"). Os níveis de energia são influenciados pela interação de troca (separação por simetria), interação elétron-elétron de *Coulomb*, interação do campo cristalino, e da interação spin-órbita. Na Figura II.6 a separação dos níveis é ilustrada para a configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d$. O ordenamento dos níveis devido a interação do campo cristalino depende da intensidade do campo cristalino. O ordenamento de níveis da Figura II.6 é válido para o Cr^{3+} em Al_2O_3 (*rubi*). A simetria de um único elétron $3d$ formando a configuração espectroscópica é

indicada em parênteses no lado direito [(t_2^3) significa que o estado é formado por três elétrons de simetria t_2 , (t_2^2e) significa dois elétrons de simetria t_2 e um de simetria e].

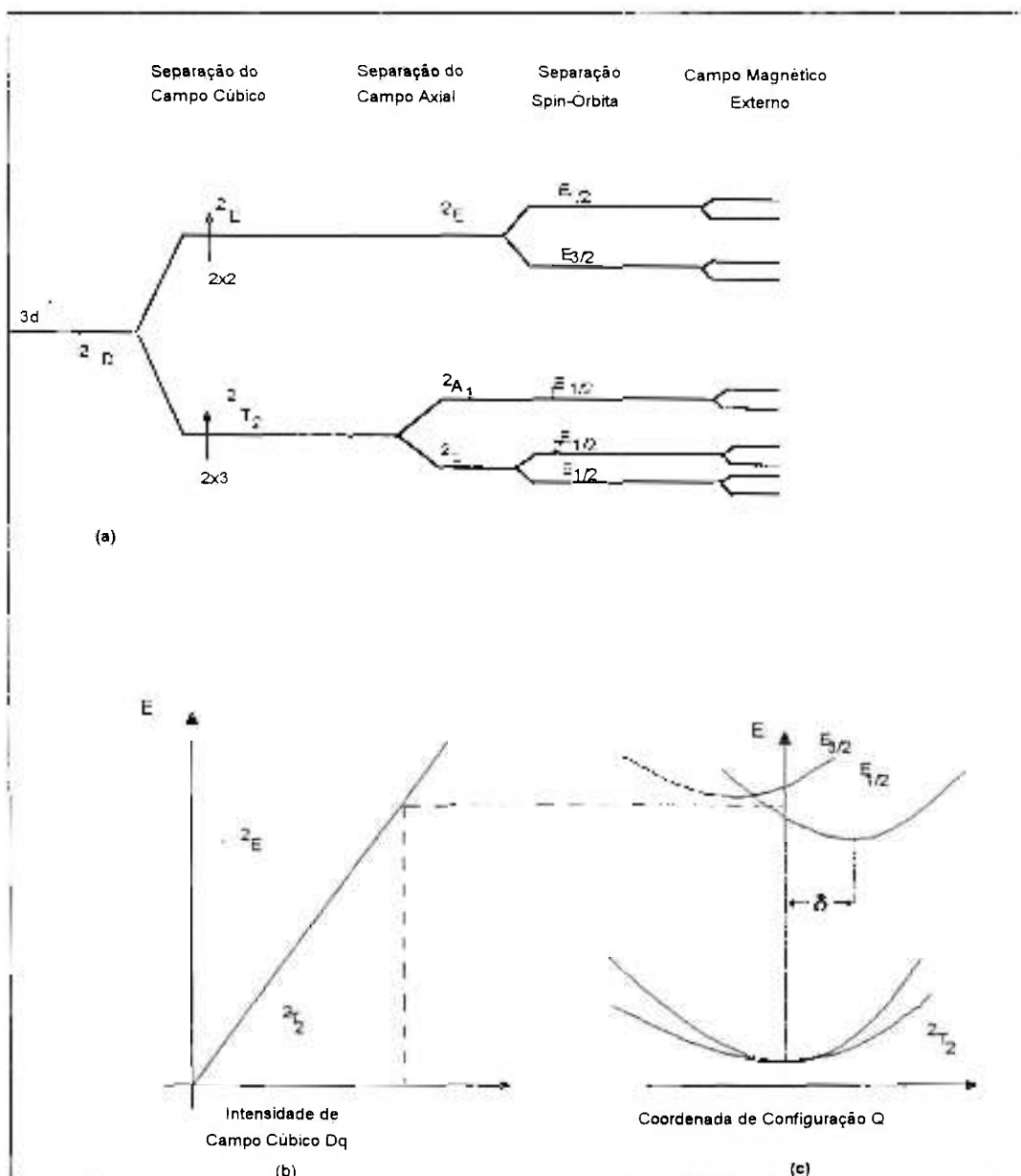


Figura II.5: Configuração eletrônica $3d^1$. (a) Separação dos níveis em um cristal. (b) Separação de energia, E , em função da intensidade do campo cúbico Δ (a intensidade do campo cristalino é definida por $\Delta = 10 Dq$). (c) Diagrama de energias potenciais. δ é o deslocamento Franck-Condon. Podemos observar ainda a separação Jahn-Teller do estado $2E$ e a separação Jahn-Teller dinâmica do estado $2T_2$.

Quando as transições envolvem elétrons com a mesma simetria nos estados iniciais e finais (exemplo: $t_2^3 \Rightarrow t_2^3$), o deslocamento *Franck-Condon* é desprezível, e estas transições são eletrônicas puras; se as transições ocorrerem entre elétrons de diferentes simetrias (exemplo: $t_2^3 \Rightarrow t_2^2e$), então o deslocamento *Franck-Condon* é maior e as transições são vibrônicas.

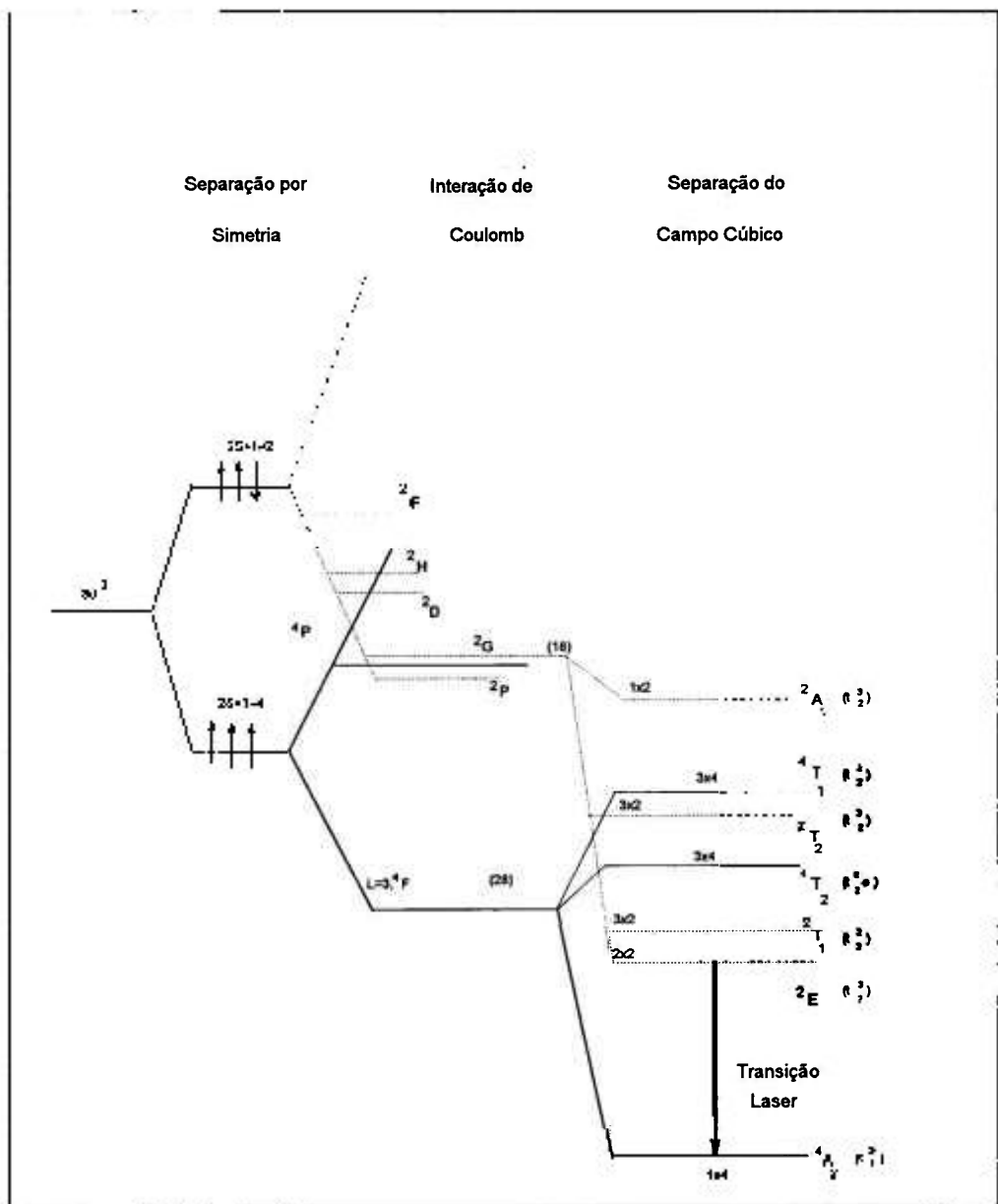


Figura II.6: Separação dos níveis de energia de elétrons com configuração eletrônica 3d em um cristal cúbico (situação do Cr^{3+} no rubi). (a) Separação por simetria. (b) Interação de Coulomb. (c) Separação do campo cristalino cúbico.

Seção II.5 - Diagramas de Tanabe-Sugano

A maioria das informações relativas a teoria dos espectros de íons de metal de transição estão contidas nos *diagramas de Tanabe-Sugano* [28, 39]. Tanabe e Sugano calcularam exatamente as autofunções e os níveis de energia para todos os íons de configuração $(3d)^n$ na presença de V_{e-e} e V_{oct}^0 . O efeito dos outros termos da Equação II.5 é tratado por teoria da perturbação.

Nestes diagramas a separação em energias entre os estados excitados e o estado fundamental é mostrada em função da intensidade do campo cristalino. A energia de separação, E , e a intensidade do campo cristalino, Δ , são normalizadas pelo parâmetro de Racah, B . A ordenada deste sistema representa a energia em unidades do parâmetro de Racah, B [40]. O parâmetro B depende do íon de metal de transição, e é obtido a partir dos coeficientes das integrais dos elementos de matriz angulares e radiais [28]. Os valores dos parâmetros de Racah (A , B , C) caracterizam a intensidade da interação elétron-elétron. Valores típicos de parâmetros de Racah são dados na Tabela II.1. Na abcissa desses diagramas indicamos a intensidade do campo cristalino (Δ) normalizada por B . Frequentemente Δ é indicada pelo produto Dq , onde D é um parâmetro empírico constante do potencial e q sempre aparece multiplicando este fator, logo, este produto Dq é determinado experimentalmente. A intensidade do campo cristalino octaédrico estático é caracterizada pelo valor de Dq (onde $10 Dq$ é a separação do campo cristalino entre os orbitais eletrônicos t_{2g} e e_g). O estado fundamental é sempre representado pela linha da abcissa. Uma mudança no estado fundamental é indicada por uma linha vertical no valor Dq/B onde a mudança ocorre.

Uma característica importante dos diagramas é a mudança do estado fundamental dada pela *regra de Hund* para diferentes estados fundamentais em campos fortes. Esta mudança ocorre, por exemplo, nas configurações d^4 , d^5 , d^6 e d^7 , em campos octaédricos. O valor Dq/B é marcado por uma linha vertical onde o cruzamento ocorre. Uma interpretação física para esse cruzamento foi dada por Orgel e Griffith [41] e é importante para entender a estabilidade química e as propriedades magnéticas destes íons. A essência dessa interpretação é a seguinte: pela *regra de Hund*, a energia necessária para emparelhar elétrons nos orbitais de energia menor ou orbitais t (de mesma energia) é maior do que a

energia necessária para promover um elétron de um orbital t para um orbital e onde ele pode permanecer desemparelhado. Em campos fortes, a separação $t - e$ é tão grande, que a quantidade de energia necessária para emparelhar os elétrons no menor orbital t é menor do que para promovê-lo a um orbital e .

Nas Figuras II.7 e II.8 estão representados os *diagramas de energia de Tanabe-Sugano*, para a energia (E) de vários auto-estados, indicando a separação dos estados de configuração eletrônica $(3d)^7$ (para os íons de Co^{2+}) e $(3d)^8$ (para os íons de Ni^{2+}), em um campo octaédrico, respectivamente.

Os símbolos (A_1, A_2, E_1, T_1, T_2), usados nas Figuras II.7 e II.8 para classificar os estados, são os usados em teoria de grupos. Eles relatam a simetria das funções de onda dos orbitais em um campo cristalino octaédrico. Usamos o subscrito g para indicar a paridade par das funções de onda, uma vez que, sendo as funções de onda formadas por orbitais $3d$, os quais são de paridade par, as mesmas também são de paridade par. Estados de paridade ímpar são indicados pelo subscrito u . Como pode ser observado nas Figuras II.7 e II.8, as curvas representando as energias dos termos de mesma configuração eletrônica são aproximadamente paralelas entre si para um intervalo onde os valores de Dq/B são grandes. Isto acontece pois os efeitos de mistura configuracional são pequenos quando a separação do campo cristalino cúbico é grande em comparação com a interação de Coulomb. À esquerda do eixo vertical, os níveis de energia observados para o íon livre são indicados (por linhas horizontais), cujos valores de B indicados nas figuras foram assumidos. As posições para os níveis de energia em $Dq/B = 0$ devem coincidir com as linhas horizontais dos termos correspondendo aos íons livres, mas por causa da aproximação usada na teoria dos íons livres, a coincidência não é perfeita como podemos notar nas figuras.

Diagramas típicos dos níveis de energia para os íons de Co^{2+} e Ni^{2+} (em KMgF_3) em um campo cristalino octaédrico são mostrados na Figura II.9.

Os valores B e C determinam os níveis de energia de um íon, mas eles tem uma razão aproximadamente constante ($C/B = 4,5$) para todos os íons de transição. Valores de B e C são dados na Tabela II.1. Os valores de Dq determinados experimentalmente para íons divalentes de transição ficam em torno de 1000 cm^{-1} .

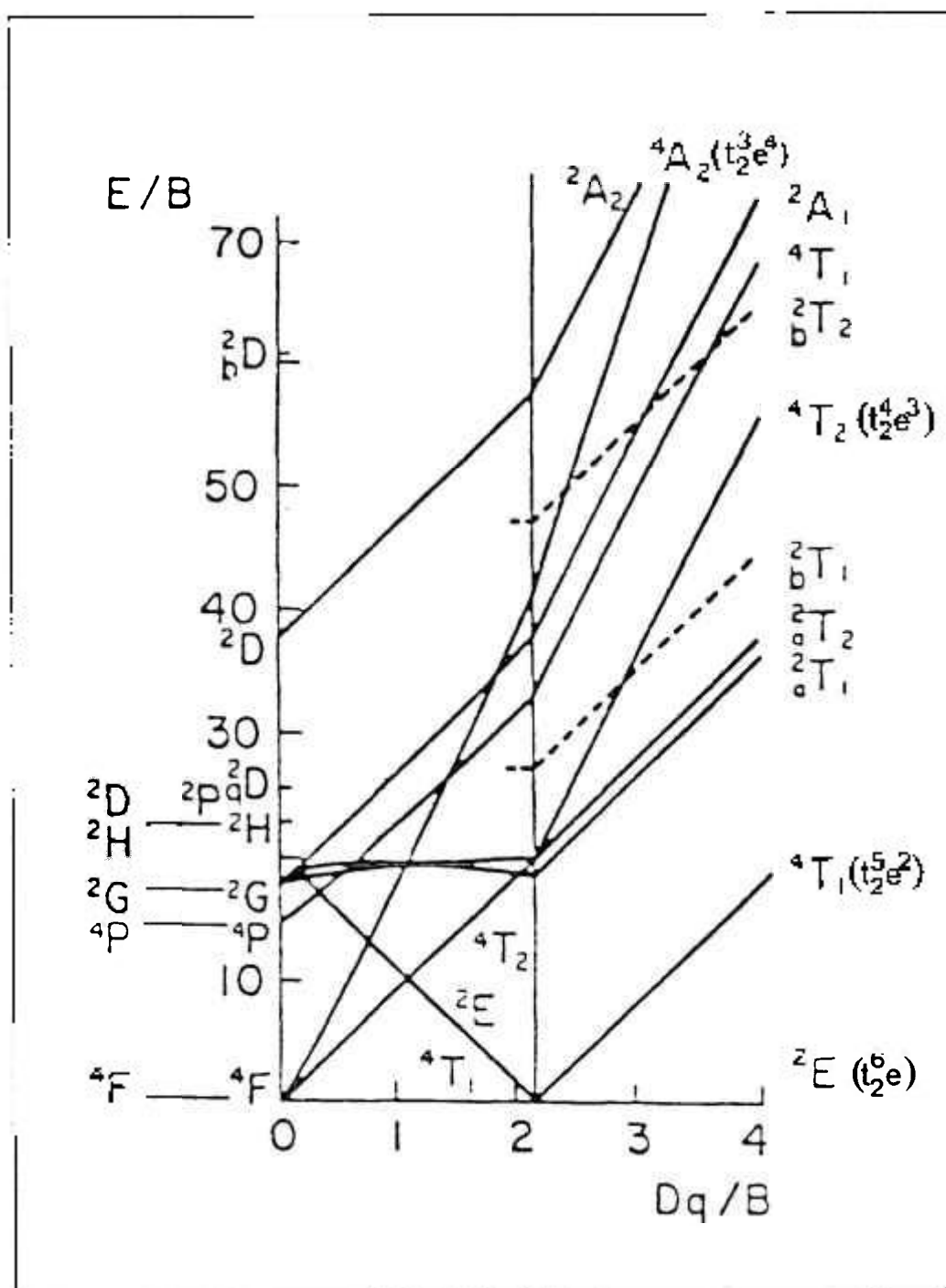


Figura II.7: Diagramas de Tanabe-Sugano, indicando a separação dos estados de configuração eletrônica $3d^7$ (para os íons de Co^{2+}), em um campo octaédrico. À esquerda do eixo vertical indicamos os níveis de energia para o íon livre $\Delta = 0$ (por linhas horizontais). O valor do parâmetro de Racah B assumido é de 971 cm^{-1} .

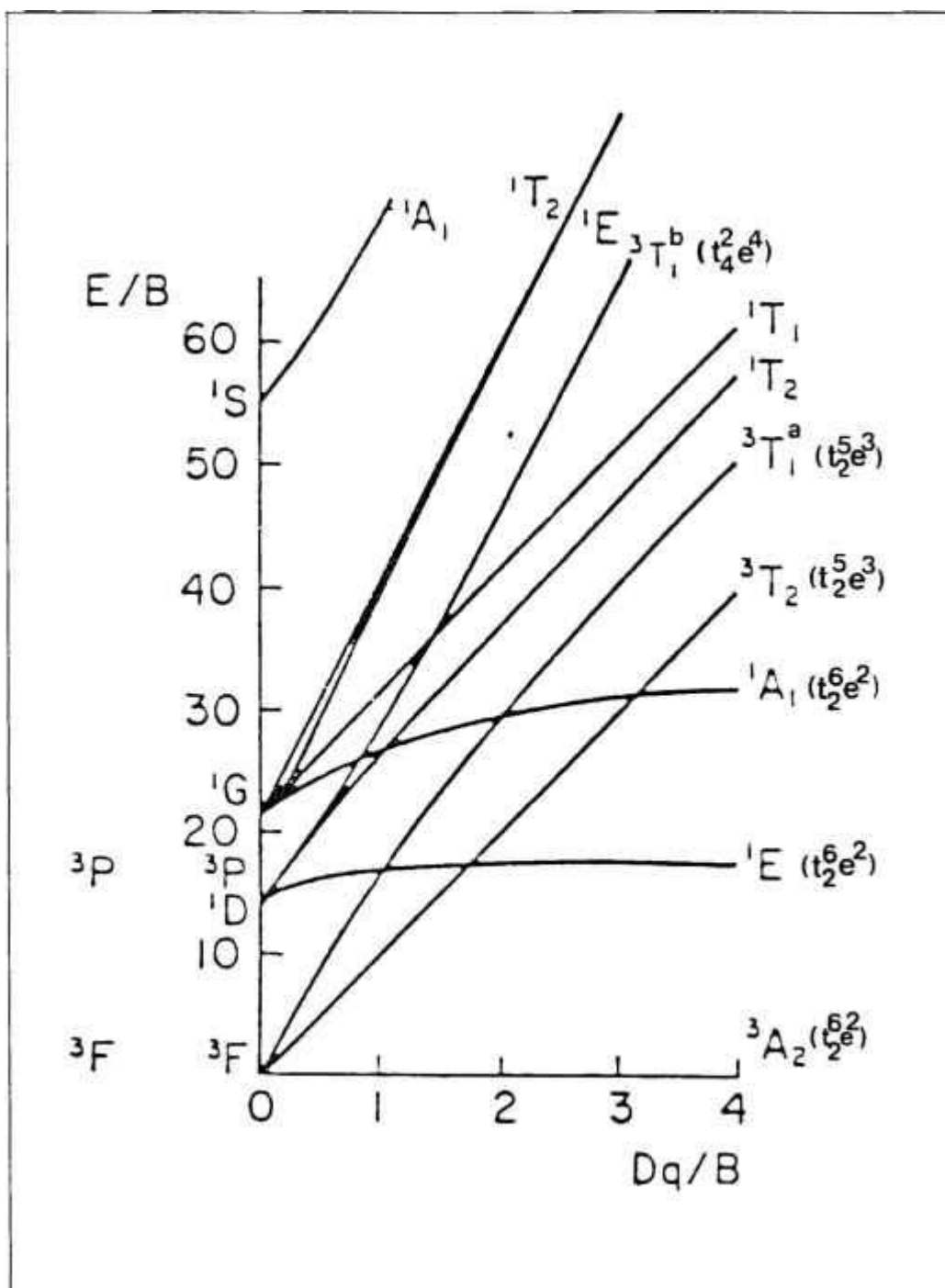


Figura II.8: Diagramas de Tanabe-Sugano, indicando a separação dos estados de configuração eletrônica $3d^8$ (para os íons de Ni^{2+}), em um campo octaédrico. Alguns níveis de energia do íon livre são indicados na ordenada ($\Delta = 0$). O parâmetro de Racah B assumido é de 1030 cm^{-1} .

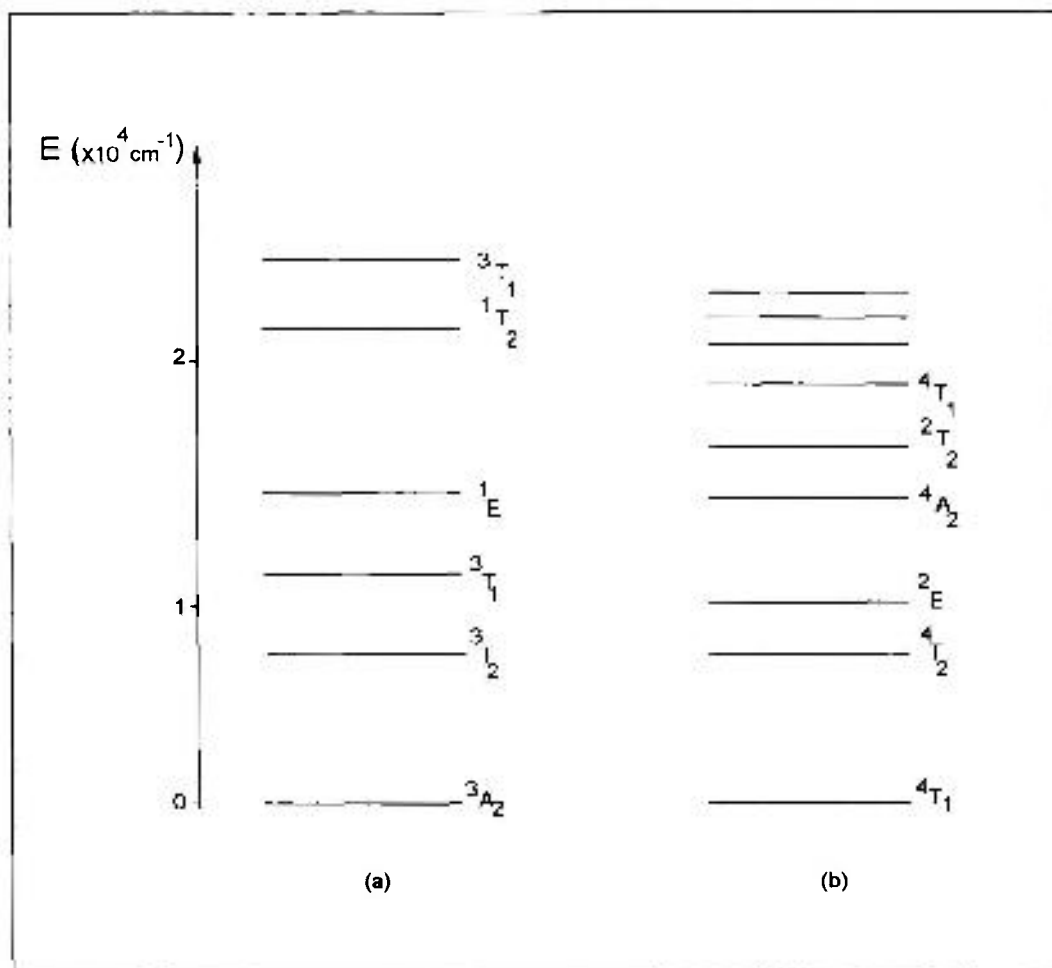


Figura II.9: Diagrama de níveis de energia para: (a) $\text{Ni}^{2+} (3d^8)$ no KMgF_3 ,
(b) $\text{Co}^{2+} (3d^7)$ no KMgF_3 .

O diagrama de *Tanabe-Sugano* indica a energia dos estados como uma função da intensidade do campo cristalino cúbico; efeitos de covalência, termos do campo cristalino de ordens mais altas e acoplamento spin-órbita são omitidos nessa derivação. A interação *Jahn-Teller* também é desprezada.

O diagrama de níveis de energia para íons da configuração $3d^3$, o qual representa as estruturas dos níveis de energia do Cr^{3+} e do V^{2+} em coordenação octaédrica, está representado na **Figura II.10**.

Esses diagramas dão uma interpretação qualitativa das características espectrais. Transições entre estados de mesmo spin, transições “*permitidas por spin*” (por exemplo: ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_2$), geralmente apresentam intensidades de oscilador maiores do que as observadas para as transições que envolvem mudanças de spin (as chamadas “*transições proibidas por*

spin”). Se uma transição é *permitida por spin*, ela também envolve uma mudança substancial na configuração orbital, e assim uma banda lateral vibracional intensa geralmente aparece. Em contraste direto estão as transições *somente de spin* (“*spin only*”), onde a transição é basicamente um movimento rápido do spin (“*spin flip*”) com uma pequena mudança orbital, exemplificada por ${}^2E \Rightarrow {}^4A_2$ (ver Figura II.10). Estas transições são caracterizadas por bandas laterais vibrônicas fracas. Uma forte interação vibrônica pode ser prevista se houver uma forte dependência da energia do nível com o campo cristalino, como representado na Figura II.10, como no caso da transição ${}^4T_2 \Rightarrow {}^4A_2$ do Cr^{3+} ou do V^{2+} num meio octaédrico. Em contraste, a curva 2E é praticamente plana e a transição ${}^4A_2 \Rightarrow {}^2E$ (proibida por spin) tem uma dependência fraca com o campo cristalino. Do ponto de vista de operação de um laser bombeado opticamente, bandas largas de absorção (bombeamento) e bandas de emissão largas de ganho tem origem em transições permitidas por spin que envolvem uma mudança orbital significativa. Estas incluem as transições ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_2$ e ${}^4A_2 \Rightarrow {}^4T_1$, para bombeamento no cristal de *alexandrita* (e no *rubi*), e a transição laser ${}^4T_2 \Rightarrow {}^4A_2$, amplamente sintonizável.

Tabela II.1 - Valores de Dq determinados experimentalmente para íons de metais de transição divalentes (valores extraídos da referência [28]).

Íon Divalente	B (cm^{-1})	C (cm^{-1})	C/B	$3d^n$	Dq (cm^{-1})
Ti	694	2910	4,19
V	755	3257	4,31	$3d^3$	1180
Cr	810	3565	4,40	$3d^4$	1400
Mn	860	3850	4,48	$3d^5$	750
Fe	917	4040	4,41	$3d^6$	1000
Co	971	4497	4,63	$3d^7$	1000
Ni	1030	4850	4,71	$3d^8$	860

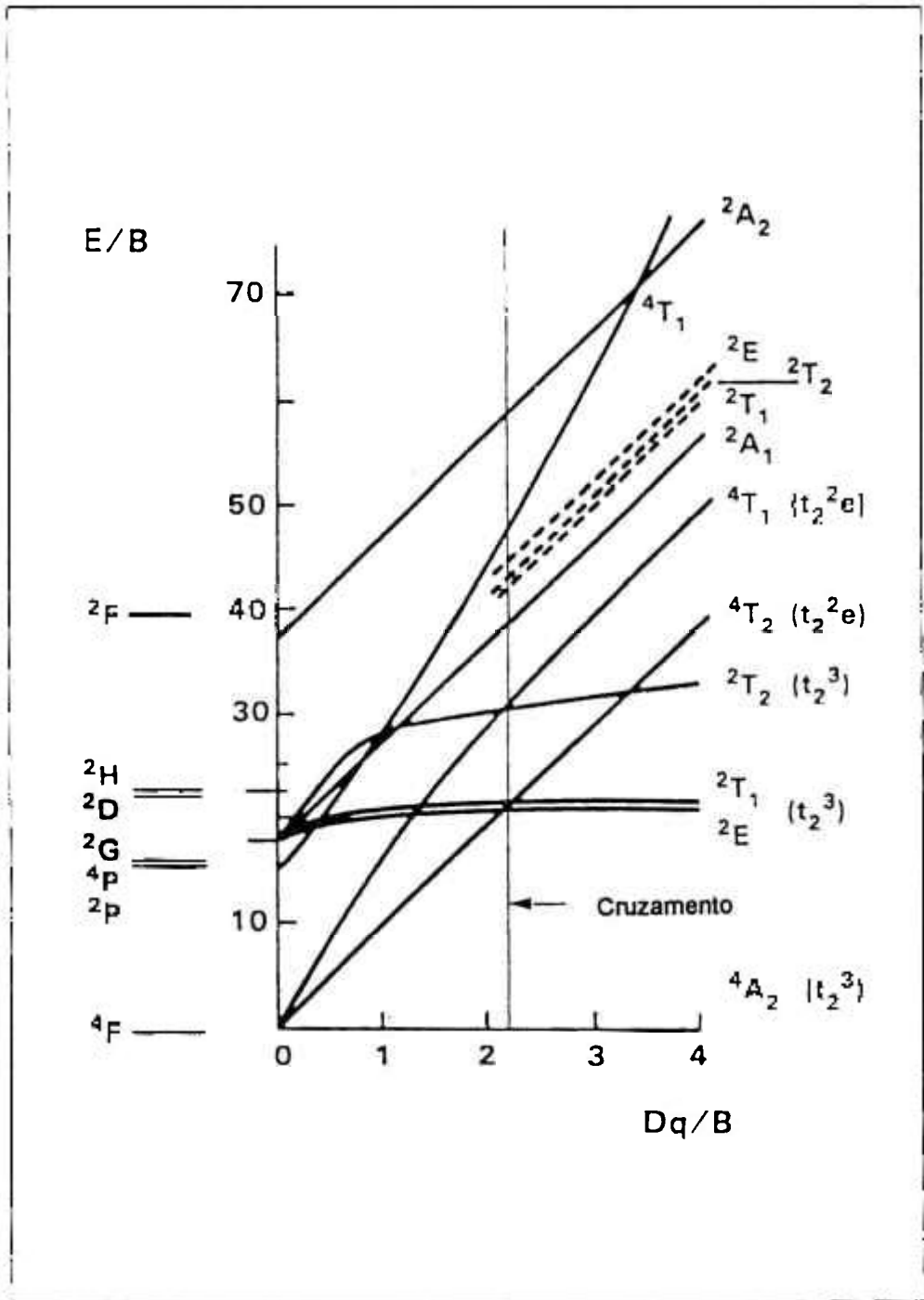


Figura II.10: Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração $3d^3$ em um campo cristalino octaédrico correspondendo a íons de Cr^{3+} e V^{2+} . O cruzamento ocorre entre campos “fraco” e “forte”. Alguns níveis de energia do íon livre são indicados na ordenada ($\Delta = 0$). Os parâmetros de Racah B assumidos são de 918 cm^{-1} para o Cr^{3+} e de 755 cm^{-1} para o V^{2+} .

Seção II.6 - Probabilidades de Transição Radiativas

Costuma-se discutir a probabilidade de uma transição óptica entre dois estados, i e f , em termos da *intensidade de oscilador* da transição, f . A intensidade de oscilador é proporcional a probabilidade de transição e é definida, para transições permitidas por paridade e por spin, como sendo aproximadamente a unidade. Distinções devem ser feitas entre transições de dipolo elétrico e de dipolo magnético. Para uma transição permitida por spin de dipolo magnético a intensidade de oscilador é da ordem de 10^{-6} . Se a transição é proibida por spin, então a interação devido ao acoplamento spin-órbita deve ser levada em consideração, e a intensidade de oscilador é geralmente mais fraca do que as encontradas para transições permitidas por spin (por um fator $10^2 - 10^3$).

Podemos relacionar a intensidade de oscilador à intensidade de absorção da transição. Se existirem N íons por unidade de volume e se o índice de refração n e o coeficiente de absorção por unidade de comprimento $k(\omega)$ forem conhecidos, então o coeficiente de absorção integrado sobre a forma de linha total é relacionado com a intensidade de oscilador pela seguinte fórmula [25]:

$$f^x(de) \left(\frac{E_{\text{eff}}}{E_0} \right)^2 \frac{1}{n} = \frac{6 \times 10^4}{N} \int k^x(\omega) d\omega \quad (\text{II.7})$$

onde (de) indica que a transição é de dipolo elétrico, e x indica que estamos tratando com radiação onde o campo elétrico (\mathbf{E}) aponta ao longo do eixo x . A intensidade de oscilador total é tirada da média entre f^x , f^y , e f^z :

$$f = 1/3 (f^x + f^y + f^z). \quad (\text{II.8})$$

A *correção para campo local* é (E_{eff}/E_0) , pois o campo elétrico devido ao íon é diferente do campo elétrico médio do material. O fator de correção utilizado aqui é:

$$(E_{\text{eff}}/E_0) = (n^2 + 2)/3 \quad (\text{II.9})$$

Nos casos de processos de dipolo magnético, a relação entre a intensidade de absorção e a intensidade de oscilador, no caso onde o vetor **B** (campo magnético) está ao longo do eixo x, é:

$$f^x(\text{dm})_n = \frac{6 \times 10^4}{N} \int k^x(\omega) d\omega \quad (\text{II.10})$$

Podemos também relacionar a intensidade de oscilador com o tempo de decaimento radiativo (τ) da transição. Esta relação é, para processos de *dipolo elétrico*, dada por:

$$\tau f(\text{de}) = 1,5 \times 10^4 \frac{\lambda_0^2}{(E_{\text{eff}}/E_0)^2 n} \quad (\text{II.11})$$

e para processos de *dipolo magnético* por:

$$\tau f(\text{dm}) = 1,5 \times 10^4 \frac{\lambda_0^2}{n^3} \quad (\text{II.12})$$

onde λ_0 é o comprimento de onda no vácuo, medido em metros (SI).

No caso do Cr^{3+} no MgO, o valor de τ à baixas temperaturas é 10 ms, o que fornece uma intensidade de oscilador de $f = 1,5 \times 10^{-7}$ [25]. Esta é uma transição proibida por spin, e a intensidade de oscilador encontrada corresponde tanto a uma transição de dipolo magnético quanto a uma transição de dipolo elétrico com pouquíssima probabilidade de ocorrência.

Seção II.7 - Transições Radiativas e Não-Radiativas em Íons de Metais de Transição

Podemos observar que para diversos íons de metais de transição as transições mais intensas são as permitidas por spin. As transições que envolvem uma mudança de spin,

embora fracas, não são totalmente proibidas. Isto ocorre devido ao efeito do acoplamento spin-órbita; onde as regras de seleção de spin não são rigorosamente obedecidas, e as transições "*proibidas por spin*" são fracamente permitidas. Algumas das transições dão origem a bandas largas de absorção, apesar da fraca dependência da energia de transição com o campo cristalino. Isto pode ser entendido levando-se em consideração as interações dos elétrons $3d$ com o campo cristalino vibracional do cristal.

Quando um íon excitado opticamente encontra-se em um estado excitado o mesmo pode decair por processos radiativos ou não radiativos. O *decaimento não radiativo* é uma consequência da interação dos íons com o campo vibracional do cristal. Quanto maior o acoplamento dos íons com a rede, maior a probabilidade de ocorrência de uma transição não radiativa. Nos processos de relaxação não radiativas a energia é emitida, na maioria das vezes, em forma de fônons. Quanto maior o número de fônons envolvidos no processo, isto é, quanto maior a diferença de energia entre os dois níveis, menor será a probabilidade de um decaimento não radiativo. Por outro lado, a probabilidade de uma transição radiativa deverá crescer com o aumento da separação entre os níveis.

Um estudo dos esquemas de energia de íons de metais de transição em sólidos cristalinos mostra que, de uma forma geral, a maior diferença de energia ocorre entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental. Conforme pode ser observado nas Figuras II.9 (a e b), os primeiros estados excitados do Ni^{2+} e Co^{2+} , em cristais de KMgF_3 , estão em torno de 7000 cm^{-1} acima de seus respectivos estados fundamentais, e a luminescência ocorre a partir de transições entre estes níveis. Contudo, existem também exceções em relação a esta observação geral; no caso do $\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$, a luminescência é observada entre o estado excitado de maior energia e o estado fundamental [42].

As relaxações não radiativas competem com as radiativas, mesmo à baixas temperaturas, e em certos casos são dominantes e inibem a luminescência. Quando a energia da transição é grande, são necessários muitos fônons para desexcitar o íon, e então, são necessárias grandes perturbações induzidas por fônons para iniciar uma relaxação não radiativa. Processos de relaxação não radiativa são bastante complexos. Um dos mecanismos que ocorre com frequência é aquele que ocorre com o aumento da temperatura. Nesta situação os estados vibracionais de energias maiores, particularmente estados de fônons ópticos, são termicamente ocupados. Estes estados perturbam o campo cristalino local, que por sua vez afeta as energias dos níveis de energia fundamental e excitados, de maneira diferente, deixando estes estados momentaneamente mais próximos.

A probabilidade deste efeito aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura, aproximadamente de acordo com *Boltzmann*, envolvendo uma energia de ativação. Uma vez feita a transição, o novo estado excitado vibracionalmente relaxa com a criação de um número adicional de fônons [12]. As transições não radiativas são extremamente importantes no contexto dos lasers, pois elas possibilitam o relaxamento entre os estados multipletos, do mesmo modo que fazem com os multipletos do estado fundamental, repopulando um estado superior (de energia maior) de um meio laser que já estaria esgotado e depopulando um estado inferior (de energia menor) que já estaria preenchido. As transições não radiativas são prejudiciais para lasers quando causam relaxação de multipletos metaestáveis e fundamentais em competição com a transição radiativa laser reduzindo o tempo de decaimento.

Seção II.8 - Interação Íon-Rede

Devido ao fato dos elétrons $3d$ estarem distantes do íon (em relação aos outros orbitais são as camadas mais externas), os mesmos são particularmente sensíveis a alterações do meio que os envolve, ocorrendo alteração das propriedades ópticas quando temos variações deste meio. Os estados eletrônicos apresentam sensibilidade diferentes às alterações do campo cristalino, de forma que as variações numa determinada transição dependerão também da natureza dos orbitais envolvidos. A diferença de energia entre os orbitais e_g e t_{2g} ($10 Dq$) aumenta linearmente com o aumento do campo cristalino. Dessa forma, deformações estáticas podem alterar os níveis de energia e como consequência mudar a frequência das transições ópticas.

Do mesmo modo que as deformações estáticas influenciam as transições ópticas, as deformações dinâmicas, causadas por vibrações da rede, podem modular a frequência das transições resultando num espectro formado por bandas laterais fonônicas acompanhadas de linhas ópticas finas (linhas eletrônicas puras (*no-phonon*)). Alguns desvios na simetria octaédrica perfeita podem ser observados, como por exemplo, para o Cr^{3+} onde o estado 2E se apresenta geralmente dividido, e duas linhas muito próximas são observadas (linhas R). A observação destas duas linhas nos ajuda a inferir a simetria do campo cristalino do sítio do íons de Cr^{3+} [25, 43, 44].

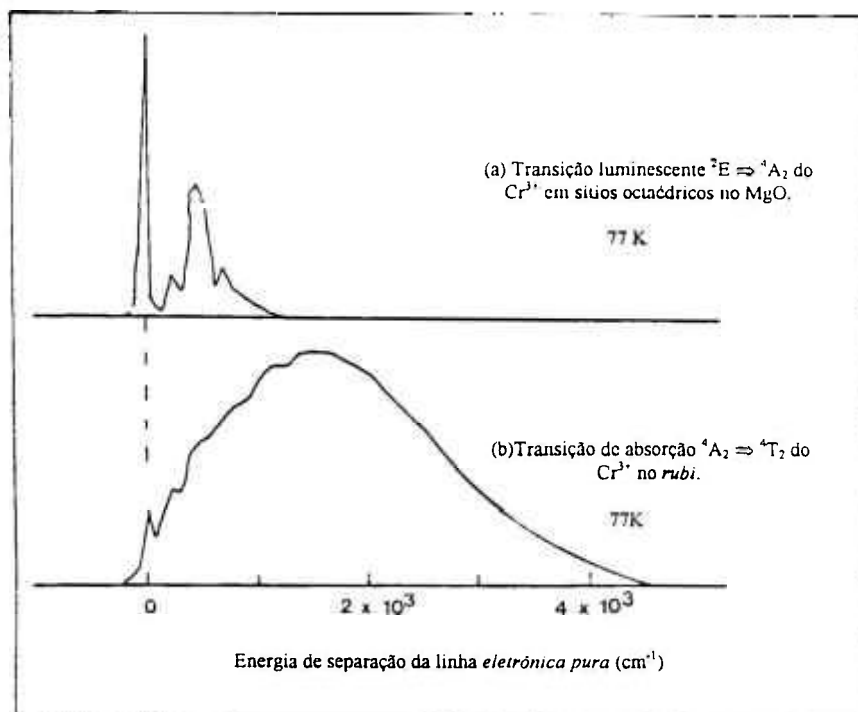


Figura II.11: Comparação da forma das bandas que acompanham as transições do Cr^{3+} em sólidos: (a) os estados apresentam acoplamento fraco e, (b) acoplamento forte.

Vibrações da rede podem introduzir mudanças no campo cristalino tanto para os modos de paridade par quanto para os modos de paridade ímpar. Efeitos de paridade ímpar podem induzir transições ópticas de dipolo elétrico, e também induzir processos de dipolo elétrico nas bandas laterais vibrônicas, mas eles não influenciam as linhas eletrônicas puras. No espectro de luminescência do MgO com cromo em sítios octaédricos (**Figura II.11(a)**), a linha fina eletrônica pura é uma transição de dipolo magnético, enquanto a banda lateral é uma transição de dipolo elétrico induzida por vibrações de paridade ímpar (“transição vibrônica”) [45]. O caráter das bandas varia dependendo do cristal e do íon dopante, no caso do $KMgF_3$ dopado com Ni^{2+} , por exemplo, a banda lateral vibrônica (${}^3T_2 \Rightarrow {}^3A_2$) apresenta caráter de dipolo magnético puro [46].

Seção II.9 - Modo de Fônons

Na formação de um sólido, os modos vibracionais discretos em moléculas tornam-se bandas de estados vibracionais. Os estados em cada banda tem um espaçamento pequeno em energias e que dificilmente pode ser separado com medidas simples. Em uma rede tridimensional, existem três bandas para cada átomo na célula unitária, correspondendo ao número de graus de liberdade. As três bandas de menor energia contém modos acústicos e são caracterizadas predominantemente pelo movimento uniforme de átomos sobre largas regiões espaciais, como em uma compressão ou onda sonora. Acima do modo acústico de maior energia existe um "*band gap*" acima do qual ficam o restante das bandas, usualmente separadas por "*gaps*", as quais são as bandas de fônons ópticos. Modos ópticos são caracterizados pela oposição relativa de movimento dos átomos ou íons adjacentes.

Uma impureza causa uma descontinuidade na rede normal, que torna-se um ponto de simetria único onde a rede é perturbada localmente por uma diferença de massa e/ou uma constante de recuo efetivo. Os modos puros da rede são levemente separados em energia por esta impureza (por uma energia menor do que a separação entre modos não perturbados adjacentes), mas conservam suas amplitudes finitas através da rede. Dito de outra maneira, um modo local é um modo de rede fortemente perturbado que foi puxado de um local de extrema energia da banda para dentro do "*band gap*". Esse modo perde seu caráter delocalizado, e torna-se centralizado sobre a impureza.

A componente vibracional de uma transição vibrônica pode ser um pacote de ondas composto de muitos modos de rede derivados de uma posição de energia transicional quase constante com dispersão múltipla. Isto incluirá extremos locais de uma dada banda de fônons como ocorre em pontos de simetria com a *zona de Brillouin*. Até o momento da sua criação, estes pacotes tem grande amplitude vibracional posicionadas no íon ativo, a qual, logo após, é dispersada como auto-estados de fônons se propagando.

Por causa da interação fóton-fônon, em transições vibrônicas, estar acoplada através de estados eletrônicos, a interação está concentrada na vizinhança do íon ativo. Portanto fônons locais estão envolvidos nesse processo. Como dito anteriormente, eles posteriormente se propagam como auto-estados de fônons. Os fônons da rede podem ser representados como ondas estacionárias tendo momento real igual a zero. O pequeno

momento do fóton, o qual é da ordem de 10^{-4} vezes que o maior momento (real) do modo de fônon viajante, é conservado pelo momento translacional da rede como um todo.

Seção II.10 - Interação vibrônica

A interação do campo de radiação com os fônons é feita via estados eletrônicos do íon impureza. A susceptibilidade dos estados eletrônicos para o campo de radiação é sentida pelos estados vibracionais como uma interação de multipolo de curto alcance envolvendo termos de troca e Coulomb, e uma interação dipolar de troca e também termos de Coulomb de longo alcance (campo de dipolo elétrico). A intensidade, linearidade, e o alcance da interação toda influencia a forma de linha do espectro de emissão.

O tempo de vida dos fônons à baixas temperaturas é muito longo, em relação ao tempo do ciclo de um fônon, para permitir a interação dinâmica dos estados eletrônicos e vibracionais durante uma simples transição, para ser ignorado. A teoria assumida para as transições é a de *Born-Oppenheimer* [47], ou aproximação rápida, onde a função eletrônica muda muito mais rapidamente do que a vibrônica. Tal aproximação é freqüentemente usada para descrever uma transição larga permitida por spin (em conexão com o diagrama de coordenadas de configuração).

A estrutura do espectro óptico observado a baixas temperaturas depende fortemente do caráter da interação. Como uma regra geral, uma forte interação localizada, que envolve deslocamento local significativo das posições de equilíbrio atômico, leva a uma banda larga como nos centros de cor. Nesse caso o acoplamento é para um espectro largo de modos de fônons acústicos e ópticos em ordem múltipla. No outro extremo, uma interação fraca, particularmente uma envolvendo uma pequena mudança na função de onda orbital e tendo talvez uma componente de longo alcance grande, produz uma linha estreita eletrônica pura (*no-phonon*) e uma banda levemente estruturada que reflete a densidade de estados dos modos de fônons da rede (como mostrado na **Figura II.12**).

A estrutura das bandas é mostrada como uma linha eletrônica pura (*no-phonon*) combinada com ordens múltiplas de um pacote de ondas de fônons (incluindo vibrações de modos locais) características da interação.

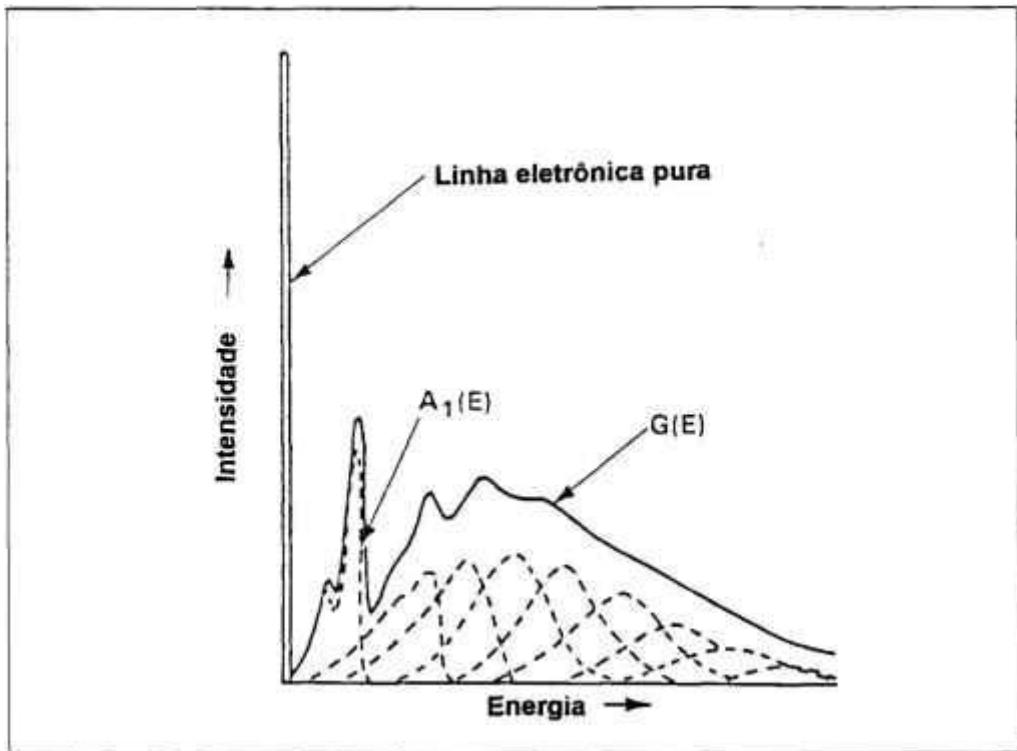


Figura II.12: Decomposição do espectro vibrônico em sua linha eletrônica pura, pacote de onda de um fônon [$A_1(E)$], e múltiplas ordens do mesmo [$G(E)$] [48].

Seção II.11 - Largura de Linha e Tempo de Vida

Alguns mecanismos tem um papel importante na performance dos lasers sintonizáveis. As formas espectrais mais finas são produzidas por transições envolvendo estados metaestáveis, particularmente aquelas que envolvem interação fraca de fônons, tais como as linhas R do *rubi*. Para estas, os mecanismos de alargamento predominante são devidos a tensão cristalina e uma separação spin-órbita fraca. A altas temperaturas as formas espectrais são alargadas por vibrações de fônons via campo cristalino. Linhas eletrônicas puras (*no-phonon*) e bandas vibrônicas surgem de transições envolvendo estados acima de estados metaestáveis e são temporalmente alargadas (por vibrações de ponto zero induzindo transições para estados menores, a baixas temperaturas, e posteriormente por fônons, a altas temperaturas). Finalmente, alargamentos adicionais ainda a altas

temperaturas derivam de transições de preenchimento originadas de estados vibrônicos excitados termicamente.

O alargamento por tensão da rede implica em um campo cristalino não homogêneo, isto é, ele difere ligeiramente para cada íon. O alargamento induzido por fônons, em contraste, é homogêneo, isto é, o mesmo para cada íon. Um alargamento homogêneo é geralmente desejado para lasers para que o armazenamento de energia em todos os íons seja acessível mesmo para larguras de linhas de emissão laser muito estreitas, entretanto os efeitos de alargamento não homogêneo podem ser ajustados para um limite extenso por uma transferência de excitação rápida entre íons, como ocorre em lasers de Nd:vidro. Da mesma forma, relaxação rápida entre estados vibrônicos de multipletos excitados é essencial se o alargamento homogêneo for um efeito desejado para lasers.

Como mencionamos anteriormente, as bandas laterais vibrônicas são bastante estruturadas à baixas temperaturas. Esta estrutura fina, consistindo de poucos números de onda (cm^{-1}), tem suas origens relacionadas com os modos de fônons ópticos da rede.

O tempo de vida associado com um fônon de largura de linha espectral de 4 cm^{-1} é de aproximadamente 3,8 picosegundos (pelo *princípio da incerteza*) derivado do pacote de ondas *gaussiano* (onde $\Delta t [\text{ps}] = 14,64/\Delta E [\text{cm}^{-1}]$) [13]. Este tempo de vida é longo se compararmos com o tempo típico do ciclo de um fônon óptico, 0,166 ps para um fônon de 200 cm^{-1} . Como o tempo de vida dos fônons varia muito, partes diferentes do espectro apresentam características diferentes. À temperatura ambiente quase todas as características vibracionais convergem para um ponto onde os tempos de vida envolvidos são curtos comparados ao ciclo óptico de um fônon.

CAPÍTULO III

LASERS DE ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Seção III.1 - Introdução

A maioria dos materiais vibrônicos lasers ativos é derivada de íons divalentes, como o Ni, Co e V, trivalentes Cr e Ti de configuração eletrônica $3d$. Os materiais lasers vibrônicos com íons de metais de transição são os fluoretos, as fluoperovskitas e os óxidos. Como o V^{2+} e o Cr^{3+} tem 3 elétrons na camada $3d$, eles tem propriedades lasers e espectroscópicas muito semelhantes. A maioria dos divalentes Co^{2+} ($3d^7$), Ni^{2+} ($3d^8$) e Mn^{2+} ($3d^5$), tem apresentado ação laser em um número considerável de hospedeiros a temperaturas criogênicas. Com a combinação adequada do íon de metal de transição e a matriz hospedeira temos radiação (UV, visível ou IR) sintonizável, emitida em comprimentos de onda sintonizáveis de centenas (às vezes milhares) de ângstrons. Os mais comuns entre estes são $GSGG:Cr^{3+}$ e $BeAl_2O_4:Cr^{3+}$ (*alexandrita*) com intervalo de sintonia compreendido entre 0,7 e 0,87 μm , $Al_2O_3:Ti^{3+}$ entre 0,65 e 1,05 μm , $KMgF_3:V^{2+}$ e $MgF_2:V^{2+}$ de aproximadamente 1,05 a 1,1 μm , $MgO:Ni^{2+}$ em 1,31 e 1,42 μm , $MgF_2:Ni^{2+}$ em 1,6 a 1,74 μm e $MgF_2:Co^{2+}$ entre 1,5 e 2,3 μm .

Deve-se salientar que o laser de Ti:safira ($Ti^{3+}:Al_2O_3$) possui o maior intervalo de sintonia reportado (650 - 1050 nm), opera à temperatura ambiente e se consolidou como o laser atual mais bem sucedido.

Na **Tabela III.1** relacionamos alguns dos materiais dopados com íons de metais de transição nos quais a ação laser já foi demonstrada.

Seção III.2 - Lasers Vibrônicos

Lasers vibrônicos, com íons de metais de transição, consistem geralmente de fontes primárias, que podem ser sintonizadas dentro de suas bandas largas de ganho utilizando elementos selecionadores de frequência no ressonador laser. Eles são baseados em transições eletrônicas alargadas pela emissão de fônons. O forte acoplamento dos níveis de energia dos íons dos metais de transição com os íons da rede produzem os espectros largos de emissão e absorção. Na **Figura III.1**; indicamos os comprimentos de onda e as energias onde ação laser de íons de metal de transição foi observada. Salientamos que a contribuição do $BaLiF_3:Ni^{2+}$ nesse quadro consistiria no preenchimento de uma lacuna de lasers emitindo na região de 1,5 μm .

Os lasers "vibrônicos" apresentam vantagens como:

- ◆ bandas de absorção largas que permitem o uso de diversas fontes de bombeio;
- ◆ alta potência do pulso de saída e alta energia de armazenamento;
- ◆ geração de pulsos ultracurtos ($\Delta t = 1/\Delta \nu$);
- ◆ alta estabilidade do centro a temperatura ambiente, uma vez que o dopante faz parte da rede e não tem problemas de ser destruído por efeitos de luz ou de temperatura como acontece com os centros de cor.

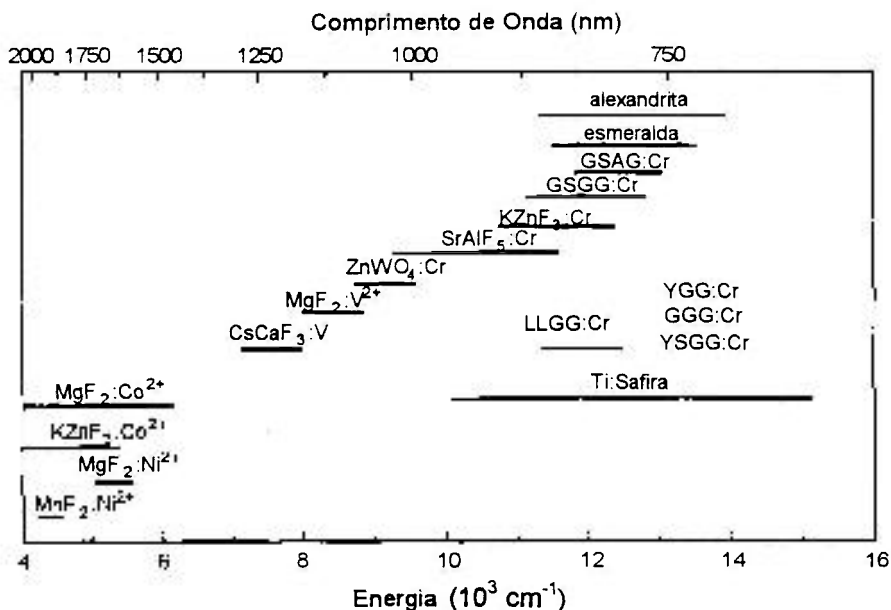


Figura III.1: Comprimentos de onda onde ação laser de íons de metal de transição foi observada.

Essas vantagens são em parte devidas a baixa intensidade de oscilador de sua banda de emissão, e conseqüentemente, de sua lenta taxa de transição espontânea. Além disso os cristais hospedeiros são gemas de alta condutividade térmica, em comparação com os vidros, por exemplo, e pouco higroscópicos.

Para melhor compreensão do nosso trabalho nós apresentaremos um esquema de níveis de energia de um íon de transição do grupo do ferro dentro de uma matriz cristalina. Os níveis de energia de um íon ativo podem ser representados por curvas de energia potencial chamadas de *curvas de coordenadas de configuração* (ver **Figura III.2**), tendo a forma de parabolóides de revolução em torno de uma certa posição de equilíbrio. A cada ponto da parábola corresponde um estado "vibrônico", isto é, *um estado eletrônico + um estado vibracional*, bem definido. Cada parábola pode ser deslocada em relação a outra na medida em que a impureza interage diferentemente com a rede, encontrando diferentes pontos de equilíbrio no estado fundamental ou em um dos seus estados excitados. Assim, como mostramos na **Figura III.2**, o ciclo óptico é formado pela absorção do estado fundamental (no ponto A) para o estado excitado (ponto B), que é a absorção óptica mais provável. Simultaneamente absorções tais como A'B' e A''B'' estarão acontecendo, tendo

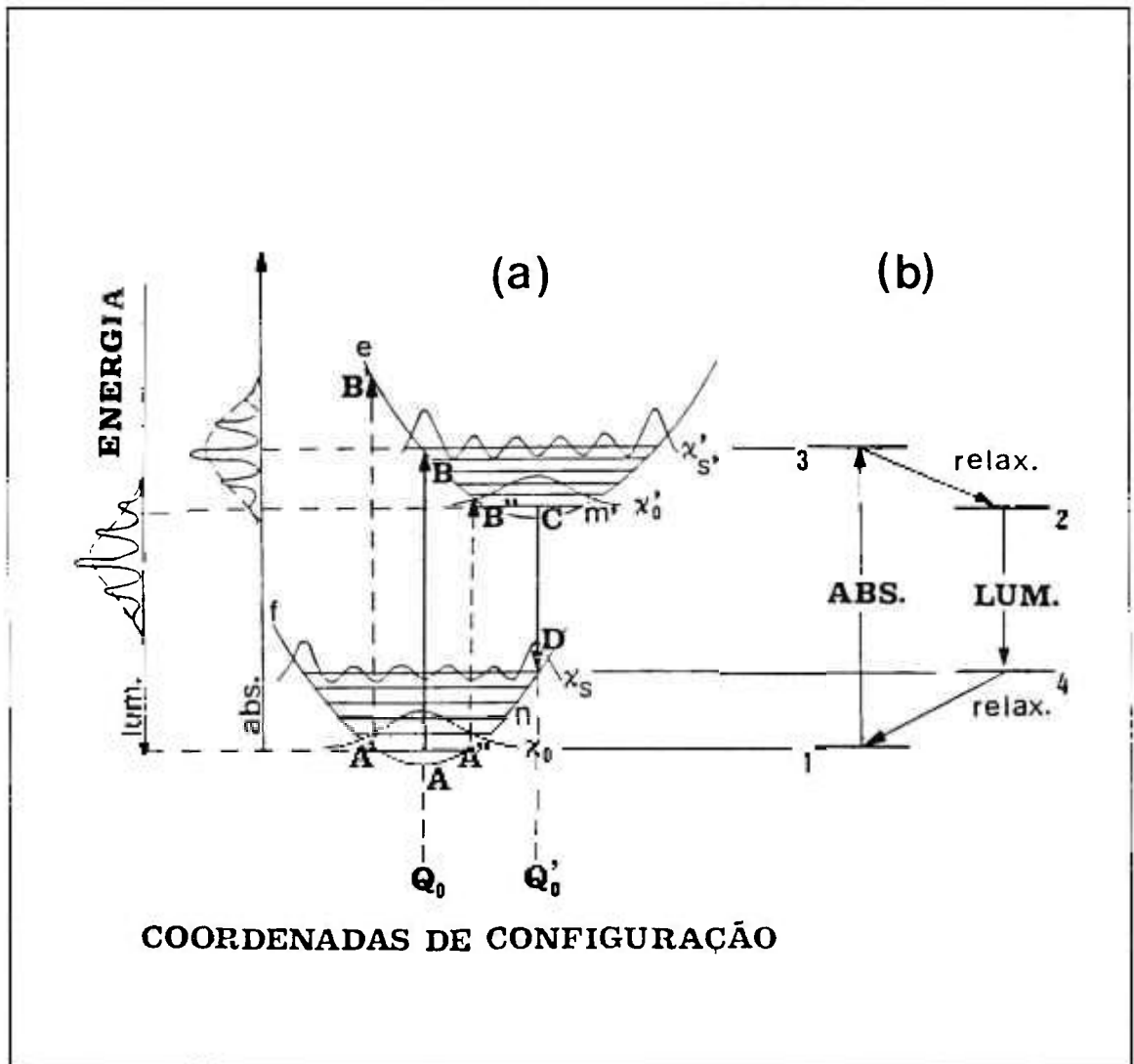


Figura III.2: Diagrama de coordenadas de configuração representando transições ópticas de um centro de cor, na aproximação de Born-Oppenheimer, com as respectivas bandas indicadas à esquerda. Os níveis eletrônicos correspondentes a configuração normal e relaxada, designados pelas coordenadas Q_0 e Q_0' , respectivamente, estão representados. Os níveis vibracionais representam a interação do centro com a rede cristalina. A distribuição de probabilidade do íon nos vários níveis vibracionais também é mostrada. À direita indicamos o diagrama simplificado do ciclo óptico de absorção e emissão.

porém probabilidades de ocorrência menores, resultando numa menor intensidade de absorção, fato este ilustrado na curva à esquerda da **Figura III.2**: esta curva deveria ser constituída de várias linhas finas, mas na verdade muitos modos vibracionais participam do processo, alargando e sobrepondo tais linhas, gerando dessa forma, bandas homogêneas, cujas larguras dependem da temperatura de acordo com a população estatística dos estados vibracionais. A temperaturas suficientemente baixas, algumas transições individuais se destacam da curva obtida, em particular, transições entre dois níveis vibracionais zero aparecem como linhas finas, chamadas de linhas de fônon zero ou linhas eletrônicas puras, pelo fato de não ocorrer troca de fônons entre o íon (dopante ou defeito) e a rede. Após a excitação eletrônica decorrente de uma absorção óptica, níveis vibracionais transmitem energia à rede, através da criação de fônons, atingindo rapidamente o nível vibracional zero do estado excitado ($B \Rightarrow C$). O sistema se encontra no estado excitado relaxado, e decai para o estado fundamental, emitindo luz, completando assim o ciclo óptico de absorção e emissão de quatro níveis representado na **Figura III.2**. A largura da banda de emissão dependerá da amplitude de vibração da rede, ou seja, é proporcional ao número de fônons emitidos depois da transição eletrônica. O deslocamento energético, que chamamos de "*deslocamento de Stokes*", produz as bandas largas que são observadas tanto em absorção quanto em emissão. Do ponto de vista de ação laser, um centro com bandas com deslocamento de Stokes constitui um sistema de quatro níveis ideal para bombeio óptico. Para tais sistemas, os fótons absorvidos na configuração normal produzem uma população invertida apropriada para a ação laser.

As transições lasers de íons de metais de transição ($3d$) ocorrem geralmente entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental. Se não houver deslocamento de Stokes a transição laser é puramente eletrônica e espectralmente fina. O laser opera então como um sistema de 3 níveis, como o laser de *rubi*. Se o nível que dá origem a luminescência está localizado um pouco acima do primeiro estado excitado, então é possível uma emissão laser alargada ativada termicamente. O laser opera como um sistema vibrônico de 5 níveis. Como exemplo temos o laser de *alexandrita* ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) e o laser de *esmeralda* ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6:\text{Cr}^{3+}$). Se o primeiro estado excitado tem um *deslocamento de Stokes* grande, então só é possível ação laser com emissão vibrônica, o esquema é semelhante aos lasers de corantes orgânicos. Exemplos de cristais lasers vibrônicos são o $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$, $\text{MgF}_2:\text{Cr}^{3+}$, $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$, $\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$, $\text{MgF}_2:\text{V}^{2+}$.

Tabela III.1: Materiais dopados com íons de metais de transição nos quais a ação laser já foi demonstrada.

CRISTAL	λ (nm) pico	Intervalo de Sintonia (nm)	Temp. de Oper.	Tempo de Decai/to	Bombea- mento	Ef. Quant. %	σ_e ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$)	Referên- cias
Ti:Safira $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$	750	650-1050	TA	3,2 μs	Ar^+	53	10-20	49, 50
Alexandrita $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	756	710-820	TA	262 μs	Kr^+	51	0,7	51
Esmeralda $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6:\text{Cr}^{3+}$	765	729-809	TA	65 μs	Kr^+	52
$\text{Cr}^{3+}:\text{KZnF}_3$	825	785-865	TA	205 μs	Kr^+	14	0,7	53, 54
$\text{V}^{2+}:\text{MgF}_2$	1120	1070-1150	80K	2,3ms	Kr^+	...	0,087	55, 56
$\text{Co}^{2+}:\text{MgF}_2$	1850	1510-2280	80K	1,2ms	1,32YAG	40	0.15	57
$\text{Co}^{2+}:\text{KZnF}_3$	1950	1650-2070	80K	120 μs	1,32YAG	20
$\text{Co}^{2+}:\text{KZnF}_3$	1970	1700-2260	Ar^+	8	...	58
$\text{Co}^{2+}:\text{KMgF}_3$	1821	...	77K	3,1ms	lamp. Xe	22
$\text{Co}^{2+}:\text{ZnF}_2$	2165	...	77K	0,4ms	lamp. Xe	59
$\text{Ni}^{2+}:\text{MgF}_2$	1668	1600-1740	77K	12,8ms	1,32YAG	28/37	50	60, 42
$\text{Ni}^{2+}:\text{MnF}_2$...	1915-1939	80K	11,0ms	59
$\text{Ni}^{2+}:\text{KMgF}_3$	1591	...	77K	11,4ms	lamp. Xe	61
$\text{Ni}^{2+}:\text{CAMGAR}$	1460	1380-1590	80K	2,0ms	60
$\text{Ni}^{2+}:\text{MgO}$...	1310/1420	>80K	3,6ms	1,06YAG	57	16	22

(T.A. = temperatura ambiente)

Devido ao longo tempo de decaimento decorrente da baixa probabilidade de transição, existe um forte acoplamento dos níveis vibrônicos do nível excitado pelo preenchimento térmico dos mesmos.

Podemos bombear opticamente os sistemas por diversas fontes de excitação luminosas - lâmpadas ou lasers. Entretanto algumas fontes podem ser menos eficazes do que outras, pois existe a possibilidade de absorção da radiação de bombeamento nos níveis metaestáveis ou nos estados excitados de energia maior que afetam as condições de oscilação laser, diminuindo sua eficiência.

A emissão permite realizar a sintonia em comprimento de onda, mais existe ainda a possibilidade de absorção da radiação emitida num nível excitado superior e pode haver redução do rendimento de conversão e do intervalo de sintonia laser.

A *absorção dos estados excitados* (ESA) dos materiais é então um fenômeno muito importante pois a sua ocorrência restringe grandemente a utilização dos materiais como lasers, e até os inviabiliza.

Vários estudos foram feitos sobre a ESA do Cr^{3+} em sistemas de **campo forte**, tais como o *rubi*, a *esmeralda*, $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ e *alexandrita* [62, 63]; as transições são atribuídas a transições eletrônicas do tipo ${}^2E \Rightarrow$ estados de energias maiores. Maiores informações a este respeito foram dadas pelo estudo de Andrews e colaboradores [64], sobre a ESA do Cr^{3+} em sistemas de **campo fraco**, tais como o K_2NaScF_6 , $\text{Gd}_3(\text{Sc,Ga})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GSGG), $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (GSAG), nos quais as transições eletrônicas são do tipo ${}^4T_{2g} \Rightarrow$ estados maiores. No caso de sistemas com **campo intermediário** poucos estudos foram realizados. Encontramos estudos de ESA para fluoretos e óxidos dopados com V^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} e sabemos que, particularmente para estes dopantes, a ESA tem se mostrado como um fator limitante a ação laser [65, 66, 67].

Os sistemas que investigamos foram o BaLiF_3 dopado com íons de Ni^{2+} , e o KZnF_3 dopado com íons de Ni^{2+} e Co^{2+} , não só por dispormos de amostras com boa qualidade óptica, mas também porque estes cristais tem componentes estruturais e ópticas adequadas aos nossos propósitos, ou seja, a obtenção de um laser na região do infravermelho próximo.

Seção III.3 - Lasers de Ni²⁺ e Co³⁺

Os íons de Ni²⁺ e Co²⁺ estavam entre os primeiros íons explorados para lasers de estado sólido sintonizável [6, 22, 68]. A performance destes lasers aumentou significativamente quando o laser de Nd:YAG começou a ser usado como fonte de excitação [8]. Todos os lasers obtidos com materiais que utilizam estes íons operam a temperaturas criogênicas. A condutividade térmica dos cristais isolantes aumenta dramaticamente com o resfriamento, o qual reduz as distorções ópticas induzidas termicamente. Os ressonadores criogênicos utilizados para estes lasers são muito semelhantes aos utilizados para lasers de centro de cor.

O primeiro laser de íon paramagnético sintonizável foi o de MgF₂ com Ni²⁺ [6] e esta é a razão histórica do interesse em materiais dopados com Ni. Evidências indiretas das propriedades lasers de sistemas dopados com Ni, indicam a existência de ESA, que é o maior problema destes lasers. Ultimamente, medidas mais precisas do comportamento espectral e das secções de choque destes sistemas estão sendo reportadas; indicando que existe a possibilidade de absorção da radiação laser e da radiação de bombeamento. Em todos os sistemas observados a operação laser tem sido menos eficiente do que o esperado, os intervalos de sintonia tem sido consideravelmente menores do que os previstos pelo espectro de fluorescência, e a operação à temperatura ambiente tem sido difícil, e em certos casos impossível de ser encontrada, mesmo quando as propriedades espectroscópicas indiquem possibilidade de operação do material a altas temperaturas. Por causa destes problemas o desenvolvimento de lasers baseados em íons de Ni tem sido limitado nos últimos anos.

Em particular, o MgF₂:Ni²⁺ tem sido estudado intensivamente [22, 42, 60], utilizando o bombeio de um laser de Nd:YAG, contínuo, na linha de 1,32 μm. Foram obtidos 2 W de potência de saída com o cristal a temperatura de 77 K. A eficiência obtida é aproximadamente a metade da esperada e esta perda é atribuída a ESA.

Outro material onde obteve-se ação laser foi o MgO:Ni²⁺, que apresenta a facilidade em relação ao laser de MgF₂:Ni²⁺ de ser bombeado pela linha de 1,064 μm do laser de Nd:YAG, que é muito mais eficiente. Foi obtida ação laser com 10 W de potência média de saída com o cristal à temperatura de 80 K [22]. A condutividade térmica excepcionalmente alta do MgO é responsável pela potência média de saída alta do laser: O intervalo de

sintonia é separado em duas regiões, uma em torno de 1,32 μm e outra em torno de 1,41 μm , que devido a influência da ESA no centro do espectro de luminescência.

Outros cristais onde a ação laser do íon de Ni foi observada são: MnF_2 [59], KMgF_3 [61] e o $\text{CaY}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (CAMGAR) [60]. Apesar das dificuldades encontradas na obtenção de lasers com íons de Ni^{2+} , o interesse nesses lasers continua devido a região espectral que esses íons costumam luminescer, ou seja, infravermelho próximo.

Para compor esta categoria de lasers, o $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$, pode ser sintonizado em toda banda de luminescência. A ESA é desprezível para este cristal. Transições não radiativas afetam a eficiência quântica e o laser tem que ser operado à temperatura de 80 K [57]. Lasers de $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$ são usados na obtenção de *chaveamento-Q* [69] e em regime de *travamento de modos* [70].

A operação laser sintonizável eficiente, com um grande intervalo de sintonia, pode ser obtida com lasers baseados em íons de Co^{2+} , os quais possuem uma estrutura de níveis de energia que não conduz a ESA. Como aconteceu com os lasers baseados em íons de Ni^{2+} , o primeiro laser com Co^{2+} foi operado utilizando-se uma lâmpada *flash* como fonte bombeadora, sendo o cristal resfriado por um fluxo de nitrogênio líquido [22].

A operação laser contínua do Co^{2+} em KZnF_3 foi obtida [58] com o uso de um laser de Argônio como bombeador. A potência de saída laser foi de 120mW, num intervalo de sintonia de 1650 a 2070 nm, não apresentando ESA significativa. O cristal foi resfriado à 80K, pois como no caso do $\text{MgF}_2:\text{Co}^{2+}$, também apresenta diminuição da eficiência quântica com o aumento da temperatura.

Seção III.4 - Cinética dos Lasers Vibrônicos

Embora a cinética dos lasers de íons paramagnéticos seja muito parecida com a dos centros de cor, ela apresenta um grau de complexibilidade mais elevado. Em primeiro lugar, são freqüentemente envolvidos níveis eletrônicos múltiplos nas transições entre níveis maiores e menores, os quais podem ou não estar em equilíbrio durante a ação laser. Além disso, o deslocamento de Stokes é muito menor no caso de íons paramagnéticos, pois a interação vibrônica é mais fraca, levando a uma absorção do estado fundamental significativa à temperatura normal de operação. A absorção do estado excitado também tem um

importante papel no caso de íons paramagnéticos, e em alguns meios é necessário diferenciá-la da secção de choque de emissão no sentido de entender e caracterizar propriamente o laser. Por estas razões, um resumo da teoria da cinética dos lasers vibrônicos é apresentado.

Seção III.4.1 - Ganho do Laser vibrônico

O principal trabalho teórico para expressar a cinética dos lasers vibrônico é o de McCumber [71] e esta baseado nas relações balanceadas detalhadas de Einstein. McCumber mostrou que o ganho do laser vibrônico pode ser relacionado pelo espectro fluorescente observado sobre certas condições especiais, apesar do fato de vários níveis vibrônicos não degenerados contribuírem.

McCumber divide os estados vibrônicos em multipletos independentes, internamente acoplados termodinamicamente à temperatura T através de interações com fônons da rede, mas não acoplados um com o outro. Estes multipletos são divididos em duas classes. Os múltiplos "j" contendo os maiores estados da transição laser e os múltiplos "i" contendo os estados menores, como mostrado na **Figura III.3**. Os níveis vibrônicos associados com cada nível eletrônico representam a energia de muitos fônons no sistema em ordens simples e múltiplas, somente poucas delas são ilustradas. Nós associamos cada estado eletrônico tendo energia E_j (ou E_i), com seu próprio multipleteo vibrônico separado, quer o estado seja degenerado ou não. A distribuição dos níveis de energia vibrônicos para cada multipleteo é aproximadamente a mesma. O ganho laser por unidade de comprimento $g_\lambda(k, E)$, para radiação com energia E , vetor de onda k , e polarização λ é dado por:

$$g_\lambda(k, E) = \sum_{ji} \left\{ n_j - n_i \exp\left[\frac{E - \hbar\mu_{ji}}{KT}\right] \right\} F_\lambda(k, E)_{ji} \left[c^2 h^3 / E^2 n_\lambda^2(k, E) \right] \quad (\text{III.1})$$

onde n_j (ou n_i) é o número médio de íons por unidade de volume que ocupam um estado eletrônico específico, $\hbar \mu_{ji}$ é o potencial de excitação dependente da temperatura de i para

j , $n_\lambda(k, E)$ é o índice de refração, K é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura. A função $F_\lambda(k, E)_{j,i}$ é a taxa na qual os fótons de polarização λ são emitidos por unidade de ângulo sólido no espaço k , por unidade de energia E , como um resultado de uma transição vibrônica de j para i . Esta função inclui contribuições tanto das transições assistidas por fônons quanto das eletrônicas puras (*no-phonon*).

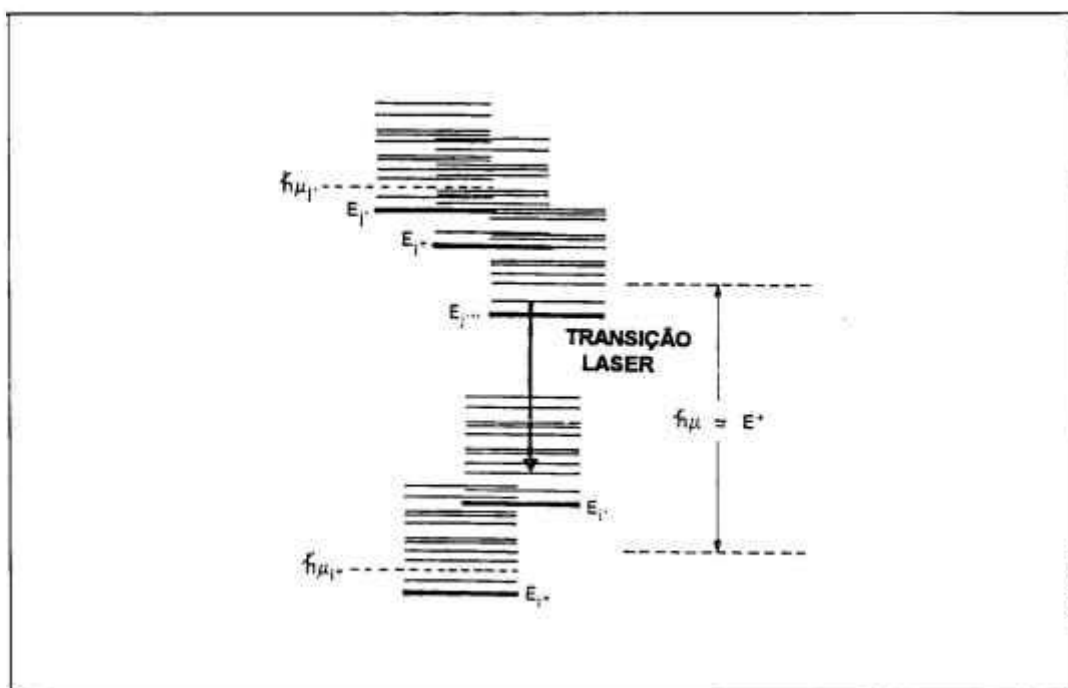


Figura III.3: Ilustração esquemática de multipletos dos estados vibrônicos associados com cada estado eletrônico.

A expressão para o ganho pode ser simplificada se, em adição ao equilíbrio termodinâmico com o multipletto vibracional, nós assumirmos que tanto os multipletos do estado fundamental como os do estado excitado estão em equilíbrio internamente, mas que os dois grupos de multipletos permanecem termodinamicamente desacoplados um com o outro. A validade desta suposição depende da extensão para a qual as taxas de transição *intragrupos* são rápidas comparadas com as taxas *intergrupo* mesmo durante a ação laser. Na alexandrita essas taxas de relaxação *intragrupos* são da ordem de poucos picosegundos ou menores, pequenas comparadas com a duração de um pulso com chaveamento-Q.

A taxa de transição está relacionada com a secção de choque de emissão estimulada ($\sigma_{e\lambda}(k, E)_{ij}$) pela relação:

$$\sigma_{e\lambda}(k, E)_{ij} = F_{\lambda}(k, E)_{ij} \frac{h^3 c^2}{E^2 n_{\lambda}^2(E)} \quad (\text{III.2})$$

que está por sua vez relacionada com a secção de choque de absorção do estado fundamental por:

$$\sigma_{a\lambda} = \exp\left[\frac{(E - \hbar\mu)}{kT}\right] \sigma_{e\lambda} \quad (\text{III.3})$$

As expressões para as secções de choque de absorção e emissão para lasers vibrônicos podem substituir as quantidades correspondentes em equações de taxa convencionais para lasers com três níveis, e podem ser escritas como:

$$dn_1/dt = \{n_2 - \exp\{(E - E^*)/KT\}n_1\}c\phi\sigma_{e\lambda} + n_2/\tau - W_p n_1, \quad (\text{III.4})$$

$$n_{\text{tot}} = n_1 + n_2 = \text{constante, e}$$

$$d\phi/dt = c\phi(\sigma_{e\lambda} - \sigma_{2a\lambda}) - \phi/\tau_c + S$$

onde ϕ é a densidade de fótons, τ tempo fluorescente, W_p é a taxa de bombeio, e S é a taxa de emissão espontânea adicionada para o modo ressonador. A secção de choque de absorção do estado excitado ($\sigma_{2a\lambda}$) foi também introduzida.

Um interessante aspecto a ser notado na cinética de lasers vibrônicos é a combinação de operação laser de três e quatro níveis no mesmo material (uma propriedade da alexandrita e da esmeralda). Para um sistema laser de quatro níveis puro, γ , é a unidade, e a absorção do estado fundamental é zero. A relaxação do nível terminal para o estado fundamental precisa ser rápida comparada a duração do pulso, a essência da aproximação quase-contínua.

CAPÍTULO IV

O CRISTAL DE BaLiF₃

Seção IV.1 - Introdução

Cristais com estrutura perovskita tem sido objeto de um grande número de estudos experimentais [72, 73, 74, 75]. A simetria cúbica simples junto com o largo "band gap" fornecem um meio favorável para estudos de estados de defeitos pontuais.

O enfoque deste trabalho foi o estudo da fluoperovskita BaLiF₃, que apresenta condições ideais para a dopagem com metais de transição divalentes, possibilitando a substituição destes íons em sítios de alta simetria. Embora existam alguns trabalhos sobre a matriz de BaLiF₃, dopada com íons divalentes [76, 77], sendo um destes trabalhos do nosso grupo, não encontramos na literatura relatos sobre a dopagem com o íon de Ni²⁺.

A escolha do cristal de BaLiF₃ se deve a grande semelhança dessa matriz com o KMgF₃, que já apresentou ação laser quando dopada com íons de metais de transição divalentes (Co e Ni) [20, 61], e portanto, o objetivo deste trabalho é estudar o potencial do BaLiF₃ como meio laser ativo.

O cristal de BaLiF₃ puro é um cristal incolor, transparente do ultravioleta (140 nm) ao infravermelho (7,1 μm), apresentando um “band gap” de 8,7 eV [78]. O espectro de absorção característico na região espectral do infravermelho [1400 - 4000 cm⁻¹], do cristal de BaLiF₃ puro, à temperatura ambiente, é mostrado na **Figura IV.1**. Em alguns dos cristais, observamos duas bandas de transição acopladas, na região de 2900 cm⁻¹, atribuídas a agregados COH⁻ substitucionais (**Figura IV.2**) [79].

Algumas das propriedades do cristal de BaLiF₃ estão listadas na **Tabela IV.1**. O cristal apresenta a vantagem de não ser higroscópico, mostrando uma alta estabilidade química (em CNTP). Não observamos transição de fase no intervalo de temperatura utilizado em nossas experiências. Na família das perovskitas é comum ocorrer uma transição de fase estrutural e como exceções podemos citar os cristais de CsCaF₃, CsCdF₃, KZnF₃ e KMgF₃. A comparação do BaLiF₃ com outras fluoperovskitas estáveis, utilizando o fator de tolerância de Goldschmidt (t), que fornece uma relação entre as distâncias dos íons de Flúor e os íons divalentes e monovalentes, indica que, do ponto de vista de estabilidade do retículo cristalino, ele é a fluoperovskita que mais se aproxima da estrutura perovskita ideal ($t = 1$), apresentando $t = 0,998$ [24].

Tabela IV.1: Propriedades do cristal de BaLiF₃.

PESO ATÔMICO	M = 201,2662 g
DENSIDADE	$\rho = 5,243 \text{ g/cm}^3$ [80]
PARÂMETRO DE REDE	$a_0 = 3,995 \text{ \AA}$ [81]
ÍNDICE DE REFRAÇÃO	$n = 1,544$ (medido a 589 nm) [81]
CALOR LATENTE DE FUSÃO	L = 11 Kcal/mol [82]
TEMPERATURA DE FUSÃO	T = 826°C [82]
DIFUSIBILIDADE TERMICA	$\alpha = 0,037 \pm 0,005 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [83]

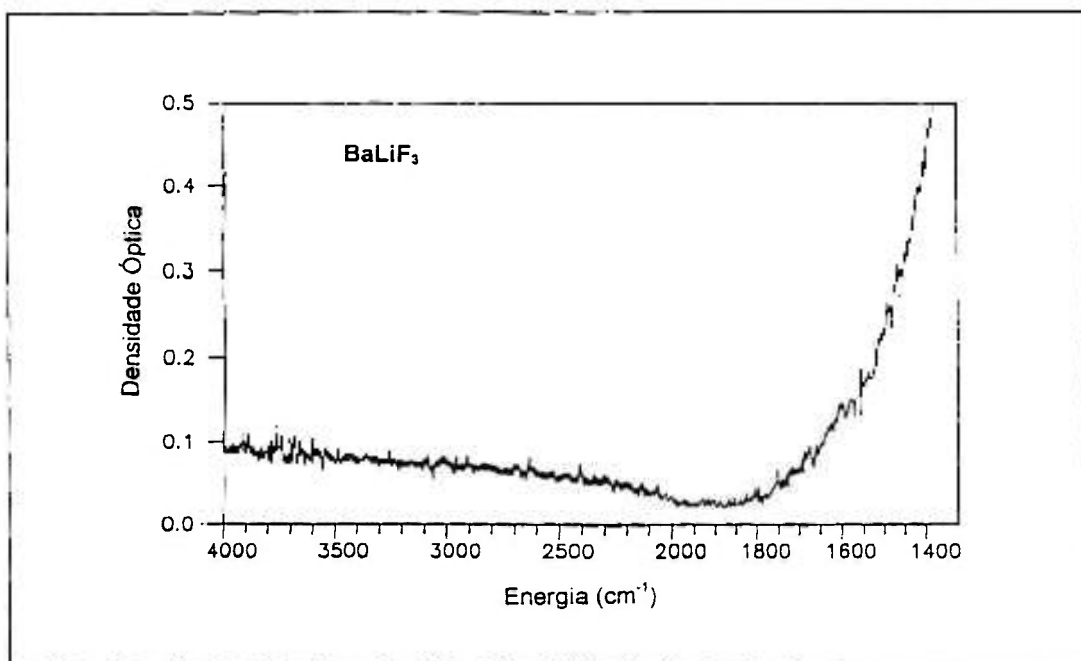


Figura IV.1: Espectro de absorção no infravermelho, à temperatura ambiente, do cristal de $BaLiF_3$ puro, crescidos à partir de materiais sintetizados em laboratório a partir de $BaCO_3$.

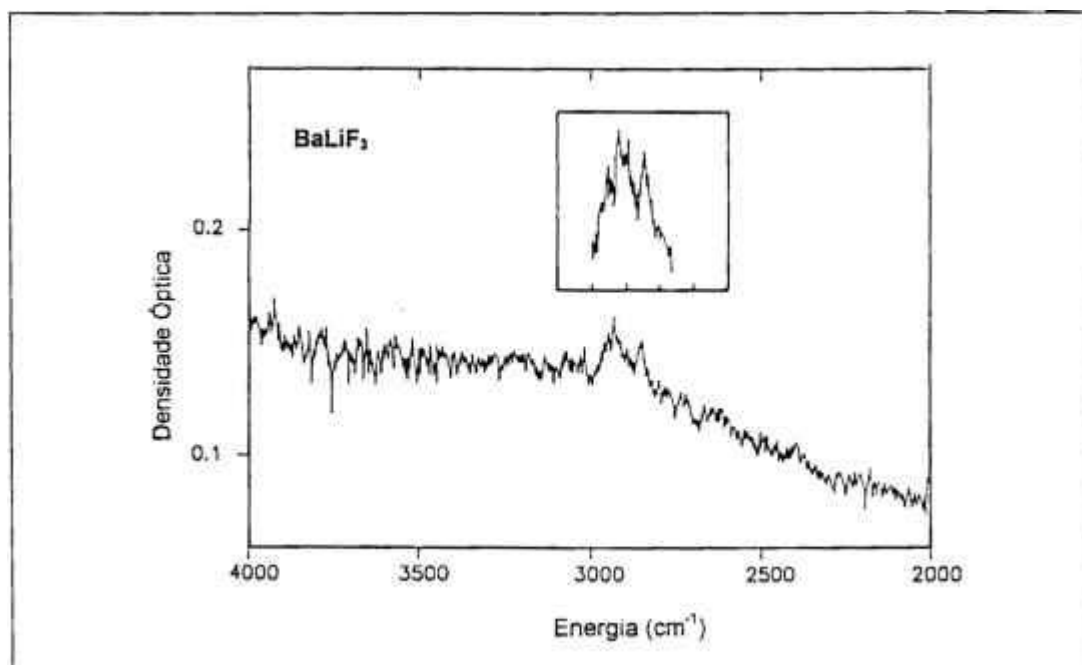


Figura IV.2: Espectro de absorção no infravermelho, à temperatura ambiente, do cristal de $BaLiF_3$ puro, crescidos à partir de materiais sintetizados em presença de CF_4 .

Seção IV.2 - Crescimento do Cristal de BaLiF₃:Ni²⁺

Os cristais utilizados neste estudo foram obtidos no laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN. O material de partida foi previamente sintetizado a partir de BaF₂ e LiF, purificado por refino por zona sob atmosfera reativa (HF). O crescimento foi realizado através da técnica de puxamento *Czochraslki* [84], em atmosfera inerte, com velocidade de puxamento de 1 mm/h e cadinhos de grafite vitrificado. O mesmo procedimento para o crescimento de cristais de BaLiF₃:Pb²⁺ foi seguido [85].

O NiF₂, nas concentrações desejadas, é adicionado ao material em fusão no próprio forno *Czochraslki*. Mesmo com rígido controle da atmosfera do crescimento, observa-se a formação de Ni na superfície do material em fusão, o que dificulta o crescimento sob condição constante. Apesar da formação de defeitos superficiais, os cristais obtidos apresentaram regiões opticamente transparentes, livres de inhomogeneidades e nenhum deles apresentou rachaduras, mesmo sem um processo de tratamento térmico lento. Os cristais obtidos apresentam dimensões típicas de 60 mm x ϕ ~25 mm e coloração verde. Na Figura IV.3 apresentamos uma foto de um cristal de BaLiF₃:Ni²⁺.

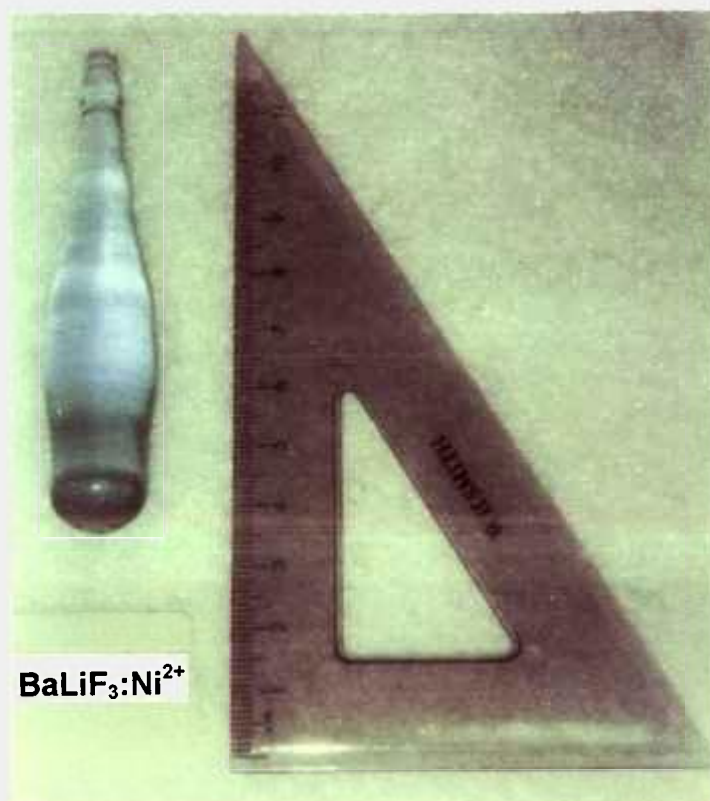


Figura IV.3: Cristal de BaLiF₃:Ni²⁺

Seção IV.3 - Análise dos Cristais

As análises químicas para a determinação da concentração de níquel nos cristais de BaLiF₃ foram realizadas no IPEN através de dois métodos distintos: *Fluorescência de Raios-X* e *Ativação por Nêutrons*, sendo os resultados obtidos concordantes.

Foram crescidos cristais com concentrações de 2, 3, 5 e 10 mol % de Ni no "melt". As concentrações resultantes nos cristais são mostradas na **Tabela IV.2**. Observou-se uma distribuição de níquel aproximadamente constante ao longo dos cristais. Para a amostra de menor concentração, além do níquel, foi detectada a presença de chumbo, por análise espectrográfica de emissão [86]. O resultado é compatível com o processo de crescimento, onde foi adicionada uma determinada concentração de PbF₂ para teste de purificação do material [87]. Dessas duas análises tomamos os resultados de ativação por nêutrons como o mais preciso.

Tabela IV.2: Concentrações dos cristais de BaLiF₃:Ni²⁺.

Cristal	Concentração no Melt (mol %)	Concentração no Cristal (mol %)	
		Técnica 1	Técnica 2
1	2	0,15	*
2	3	0,30	0,35
3	5	0,79	0,9776
4	10	2,3	2,602

Técnica 1 - Fluorescência de raios-X

Técnica 2 - Ativação por nêutrons

* Não foi analisado por esta técnica.

Seção IV.4 - Estrutura Cristalina

A estrutura perovskita cristaliza-se dentro de um sistema cúbico simples, grupo espacial O_h^1 ou $Pm3m$. Como mostra a Figura IV.4, a estrutura pode ser descrita por um empilhamento tridimensional de octaedros MF_6 delimitando sítios com 12 vizinhos flúor todos ocupados pelo íon A^+ [88].

Os átomos estão localizados em posições espaciais $M(0,0,0)$, $A(1/2,1/2,1/2)$ e $F(1/2,0,0)$. O metal de transição está coordenado com seis átomos F em um octaédro ideal. Os segundos vizinhos consistem de 8 átomos A localizados em direções $\langle 111 \rangle$ deste octaedro.

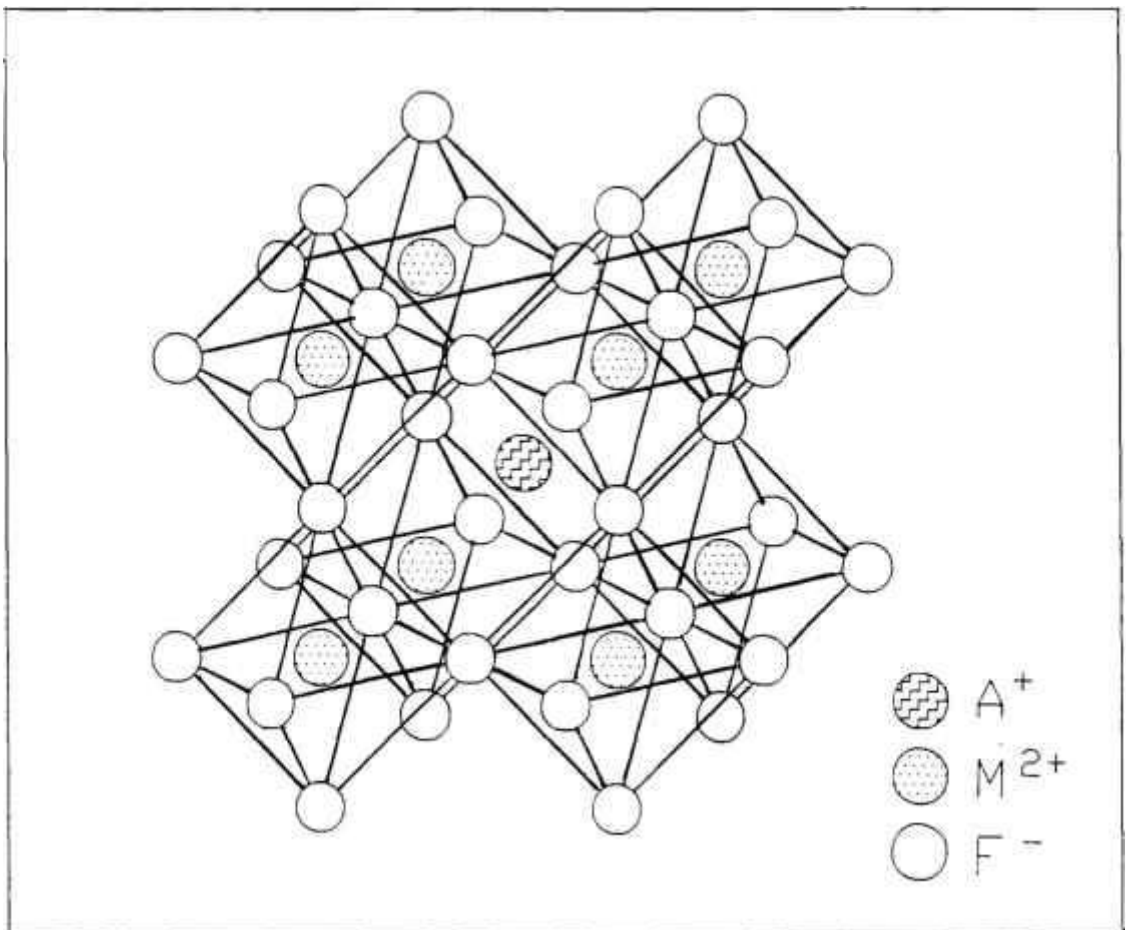


Figura VI.4: Estrutura perovskita descrita por um empilhamento tridimensional de octaedros MF_6 .

Os compostos AMF₃, onde A é o íon monovalente e M um íon divalente, apresentam um interesse todo particular pois eles oferecem uma escolha variada de materiais isolantes de estrutura perovskita. As propriedades dependem exclusivamente da escolha dos íons A e M.

O BaLiF₃ é uma *perovskita invertida*, onde os íons de Ba²⁺ e o Li⁺ estão em posições trocadas (Ba (1/2,1/2,1/2) e Li (0,0,0)) em relação às perovskitas clássicas [23]. Na Figura IV.5 apresentamos a estrutura perovskita clássica e a invertida, no caso, de BaLiF₃. O íon de Li⁺ está num sítio de coordenação VI, no centro de um octaedro formado por 6 íons de F⁻, apresentando simetria cúbica (O_h¹). O íon de Ba²⁺ está no centro de um duodecaedro formado por 12 íons F⁻ (coordenação XII) e também apresenta simetria octaédrica, em primeira ordem de aproximação. Como o número de coordenação é diferente para os íons de Ba²⁺ e os de Li⁺, a interação do íon substitucional deve se apresentar de forma diferente se a substituição for no sítio do Ba (estado de carga (2+), assim como o Co, o Ni e o Pb), a interação deve ser mais forte, do que se for no sítio do Li (estado de carga (+)). O íon de Flúor está num sítio de coordenação II e simetria quadrática D_{4h}. Na Figura IV.6 representamos a estrutura do cristal de BaLiF₃ para os dois sítios de coordenação. Em comparação a outras perovskitas clássicas, o cristal de BaLiF₃ é interessante pois proporciona a substituição de um íon divalente num sítio de coordenação XII sem a necessidade de compensação de carga.

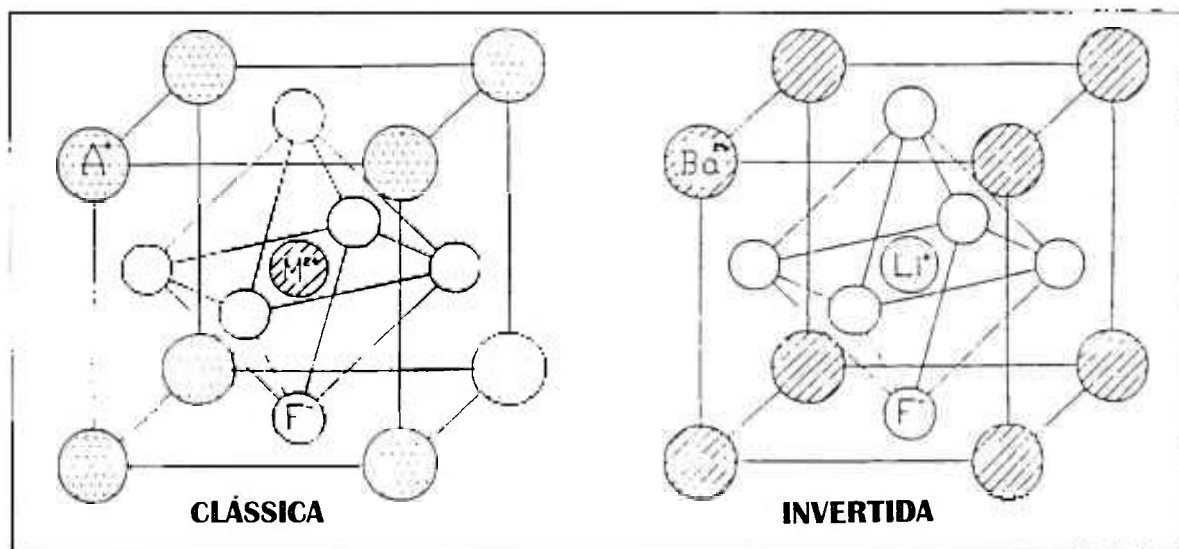


Figura IV.5: Estrutura cristalina das fluoperovskitas AMF₃ (esquerda) e BaLiF₃ (direita).

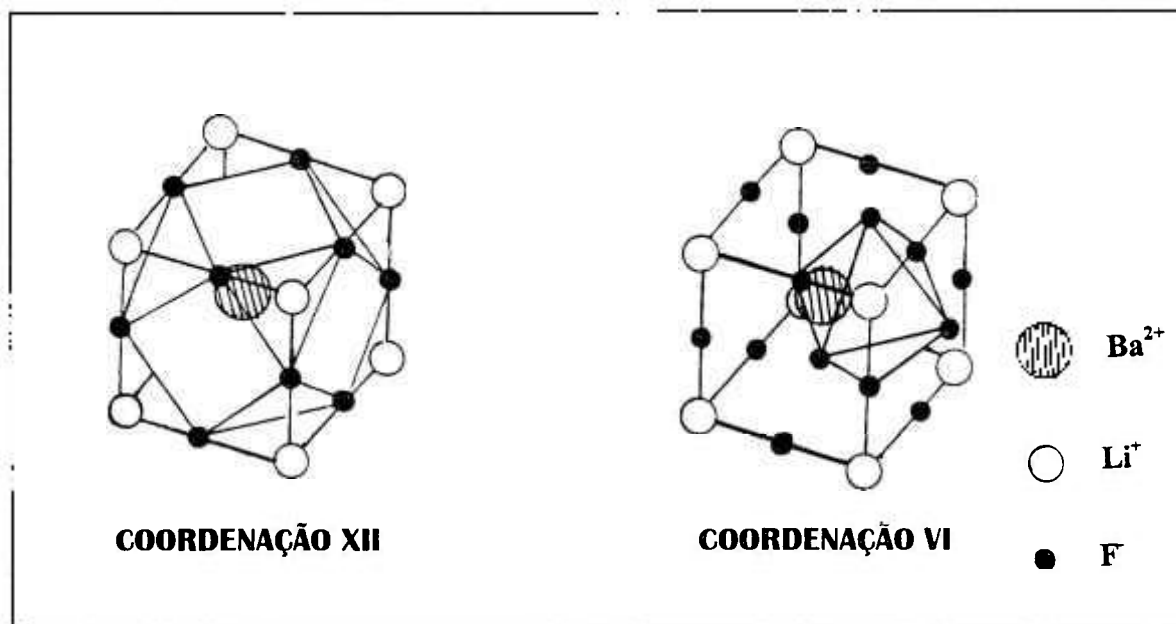


Figura IV.6: Estrutura cristalina da fluoperovskita $BaLiF_3$ ilustrando o sítio de coordenação XII (esquerda) e o sítio de coordenação VI (direita).

Os espectros de MCD e de absorção óptica indicam que os íons de Ni^{2+} estão em um sítio de simetria muito próxima a de um sítio octaédrico. O sítio do Li^+ apresenta simetria octaédrica, como podemos observar na **Figura IV.5**. No caso do sítio do Ba^{2+} , a simetria pode ser aproximada para a octaédrica, pois na aproximação de cargas pontuais, sobram 2 cargas, correspondentes aos vizinhos mais distantes, logo a interação é de segunda ordem, então em primeira ordem de aproximação, resulta numa simetria octaédrica com uma perturbação muito pequena (simetria = simetria cubo-octaédrica - $2e^- (1/2, 1/2, \pm\sqrt{2})$). A interpretação exata do sítio de substituição do íon de Ni^{2+} é dificultada, pois tanto o íon de Ba^{2+} como o íon de Li^+ , apresentam sítios de simetria octaédrica.

Se considerarmos que quando o cristal de $BaLiF_3$ é dopado com íons de Ni^{2+} , esses íons substituem os sítios dos íons de Ba^{2+} , pelo fato de ambos serem divalentes, a distorção esperada para um campo cristalino de simetria cubo-octaédrica seria muito pequena em relação a um campo cristalino de simetria octaédrica (Δ). A separação do campo cúbico dos orbitais d em e_g e t_{2g} resultante para uma coordenação cubo-octaédrica é dada por:

$$\Delta_{c-o} = E(e_g) - E(t_{2g}) = -1/2 (3 e_{\sigma} - 4 e_{\pi}),$$

onde e_{σ} e e_{π} são os parâmetros de ligação *sigma* e *pi* no modelo da sobreposição angular [89]. Este valor corresponde a $-1/2$ daquele dado para um arranjo octaédrico e é muito próximo daquele dado para um complexo tetraédrico ($\Delta_{c-o} = -1/2 \Delta$; $\Delta_{tet.} = -4/9 \Delta$).

No caso dos íons de Ni²⁺ substituírem os íons de Li⁺, espera-se que ocorra uma compensação de cargas, que distorceria a simetria octaédrica dando origem a espectros de absorção diferentes. Mas os espectros de absorção do BaLiF₃:Ni²⁺ são muito semelhantes aos espectros publicados para o KZnF₃:Ni²⁺ [90], onde o íon de Ni²⁺ substitui o sítio octaédrico do Zn²⁺. Esta comparação indica fortemente que os íons de Ni²⁺ ocupariam os sítios dos íons de Li⁺ no cristal de BaLiF₃:Ni²⁺. A preferência da substituição dos íons de Ni²⁺ pelos íons de Li⁺ ao invés dos íons de Ba²⁺, se deve em parte a similaridade dos raios iônicos dos íons de Ni²⁺ (0,69 Å) e de Li⁺ (0,68 Å), enquanto que o raio iônico do íon de Ba²⁺ é de 1,34 Å. A compensação de cargas requerida poderia se dar por uma vacância de Li⁺ ou uma impureza O²⁻ (simetria C_{4v}) substituindo um íon de F⁻. Pelo método de crescimento dos cristais nós não esperamos encontrar Oxigênio em concentrações significantes. Contaminações típicas estão no intervalo de 50 ppm enquanto a concentração do Ni é várias vezes maior, numa razão de 100:1. logo, descartamos a hipótese da impureza O²⁻ substitucional ao F⁻.

Tomando ainda como base os resultados espectroscópicos (obtidos experimentalmente), é importante salientar que o sítio da substituição precisa ter simetria de inversão, que é evidenciado pela origem das transições. O tempo de decaimento medido para amostras de até 1 mol% de concentração de níquel foi longo, sendo de 4,5 ms a baixas temperaturas e 2,5 ms à temperatura ambiente. O comportamento temporal apresenta uma única curva de decaimento exponencial, indicando a participação de um único sítio no processo. Como as transições tem origem num **multipeto d**, elas são ou de caráter de dipolo magnético ou de quadupolo elétrico, sendo dessa forma muito sensíveis a perturbações de paridade ímpar do campo cristalino. Se existir qualquer perturbação no sítio, esperaríamos um tempo de vida menor e uma intensidade de oscilador maior do que a obtida ($f \approx 10^{-6}$).

Cálculos teóricos da energia de coesão dos defeitos em cristais e de configuração de energia mínima [91], indicam que os íons de Ni²⁺ entrem nos sítios do Li⁺ com um íon de

Flúor compensando carga. Este íon de Flúor está fora de centro na direção $\langle 111 \rangle$. Mas este Flúor extra deveria produzir uma forte distorção de simetria, e conseqüentemente uma mistura de estados de paridade ímpar na *configuração d*, o que não foi observado experimentalmente em relação às probabilidades de transição. Seria muito difícil que qualquer compensação de carga não aumentasse a secção de choque de absorção, e mesmo pares de íons de Ni podem destruir a simetria. Note que o tempo de decaimento longo e as pequenas secções de choque de absorção são concordantes.

Nós realizamos uma medida da densidade do cristal, comparando um cristal de BaLiF₃ puro e um dopado com Ni. O valor obtido para a densidade do cristal de BaLiF₃:Ni²⁺ é 3% menor que a do cristal de BaLiF₃ puro, o que indica que o íon mais pesado (Ba, peso atômico 137), foi substituído por um íon de Ni, ou se o Ni substituir um sítio de Li, o íon de Ba atua como compensador de cargas para dois íons de Ni. A distorção da rede devido a introdução de 1 mol% de Ni não produz uma mudança no volume do cristal que contribua significativamente para uma mudança de densidade.

Independentemente do sítio substitucional que o íon de Ni²⁺ ocupe, a simetria predominante é octaédrica, e possíveis distorções não afetam nem os níveis de energia nem os estados quânticos significativamente.

Estudamos outros cristais de fluoperovskitas clássicas no sentido de compararmos os resultados obtidos para os cristais de BaLiF₃ com os valores disponíveis para esses cristais já amplamente estudados e referenciados. O cristal escolhido foi o KZnF₃, que é uma fluoperovskita cúbica, do grupo O_h, onde o íon A é o potássio (K) e o M é o zinco (Zn), apresentando parâmetro de rede $a_0 = 4,0572 \text{ \AA}$ e densidade de $4,015 \text{ g/cm}^3$. É um material incolor, transparente do ultravioleta ao infravermelho. Seu índice de refração à 589 nm é 1,467. É um material muito estável quimicamente (em CNTP), não é higroscópico e não apresenta transição de fase estrutural. O KZnF₃ apresenta a vantagem de permitir a substituição do íon Zn²⁺ (raio iônico 0,74 Å) pelos íons de Ni²⁺ (0,69 Å), Co²⁺(0,74 Å) e V²⁺(0,79 Å) sem distorção importante na rede. Originalmente esta fluoroperovskita foi estudada por suas propriedades magnéticas e agora tem grande importância tecnológica como um material laser no infravermelho.

As amostras de KZnF₃ foram dopadas com íons de Co²⁺ e Ni²⁺ e apresentam concentrações de 0,82 mol% de Co e 0,3 mol% de Ni, respectivamente. As concentrações foram determinadas pelo método de espectrografia semiquantitativa de emissão [86], que

era a técnica disponível no início do trabalho. Os cristais depois de dopados com Co apresentam uma coloração rosa intensa (*pink*) e os dopados com Ni amarelada.

Seção IV.5 - Espectro de Fônons dos Cristais de BaLiF₃

Os espectros de absorção e emissão de cristais vibrônicos são compostos de linhas finas (eletrônicas puras) associadas a bandas laterais fonônicas. Devido a grande participação dos fônons nesses sistemas, para a interpretação dos resultados obtidos nos espectros de absorção e emissão, é interessante a comparação com os modos de fônons da rede.

Tabela IV.3: Frequências dos modos ativos no infravermelho do cristal de BaLiF₃.

MODO 1 (cm ⁻¹)		MODO 2 (cm ⁻¹)		MODO 3 (cm ⁻¹)	
Ω _{TO}	Ω _{LO}	Ω _{TO}	Ω _{LO}	Ω _{TO}	Ω _{LO}
142	240	332	339	382	509 ♦
151	232	376	377	450	567 ♠

♦ experimental [24] ♠ modelo ion rígido [92]

Na **Figura IV.7** mostramos o espectro de reflexão no infravermelho do cristal de BaLiF₃ puro, onde representamos a estrutura dos modos de fônons da rede, longitudinal óptico (LO) e transversal óptico (TO), do cristal de BaLiF₃ puro extraídos da referência [24]. Por análise de teoria de grupos sabemos que a rede apresenta 15 modos ativos, dos quais 3 são modos ópticos ativos no infravermelho. A interação destes modos com o campo elétrico cristalino dá origem a separação dos modos TO - LO correspondendo a bandas de reflexão largas no espectro infravermelho. Note que há uma distribuição aguda de fônons TO (142 cm⁻¹) e LO (509 cm⁻¹), e espera-se que estes sejam os modos predominantes na

interação com os íons de Ni²⁺ do cristal de BaLiF₃ dopado. Na Tabela IV.3 indicamos as frequências dos modos ativos no infravermelho.

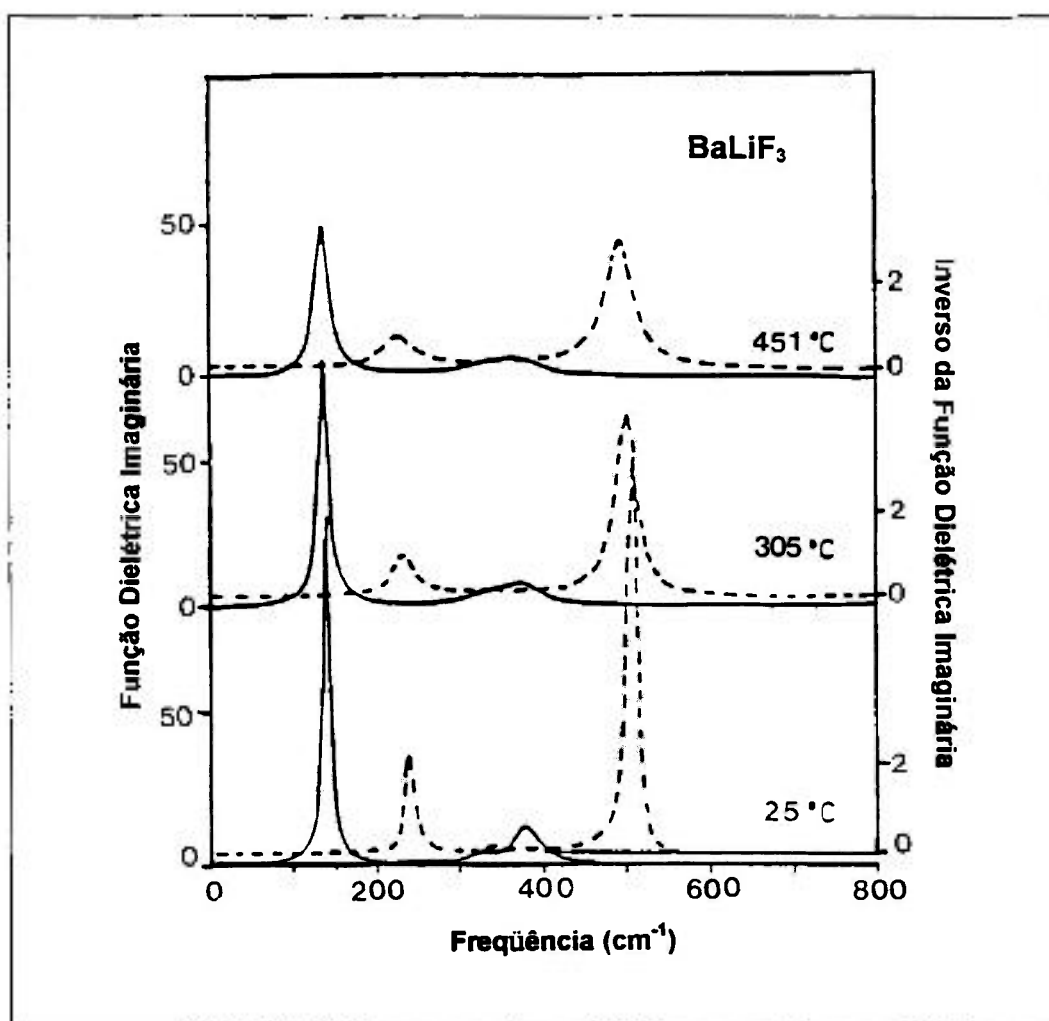


Figura IV.7: Espectro no infravermelho da estrutura dos modos de fônons da rede do cristal de BaLiF₃ puro [24]. As linhas cheias correspondem ao modo TO e a pontilhada ao modo LO.

Seção IV.6 - Orientação e Corte dos Cristais

Os cristais $BaLiF_3:Ni^{2+}$ foram crescidos nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ sendo os melhores resultados observados para a direção $\langle 111 \rangle$ (Tabela IV.4). Medidas de mosaicidade por difração de nêutrons mostram que cristais obtidos na direção $\langle 111 \rangle$ apresentam melhor qualidade cristalina [93]. Estes cristais apresentam também menor concentração de centros difusores de luz, ou seja, melhor qualidade óptica.

Tabela IV.4: Direção de crescimento de cristais de $BaLiF_3:Ni^{2+}$.

Cristal	Concentração no Melt (mol %)	Direção de Crescimento
1	2	$\langle 100 \rangle$
2	3	$\langle 111 \rangle$
3	5	$\langle 111 \rangle$
4	10	$\langle 100 \rangle$

Utilizamos amostras, orientadas cristalograficamente pelo método de Laue, com dimensões variáveis. No corte dos cristais utilizou-se uma serra de fio, pois estes cristais não apresentam plano de clivagem. As amostras após cortadas passam por um processo de lapidação e polimento. O abrasivo utilizado foi Al_3O_2 (alumina), com granulação de $0,3 \mu m$, sobre disco de cera de abelha. Como os cristais são pouco higroscópicos o lubrificante utilizado foi etilenoglicol em atmosfera aberta.

CAPÍTULO V

ABSORÇÃO ÓPTICA

Seção V.1 - Introdução

Os espectros de absorção de compostos com íons de metais de transição foram amplamente estudados [90, 94, 95, 96], possibilitando o completo entendimento de suas características gerais. Os espectros à temperatura ambiente usualmente apresentam bandas de absorção largas, enquanto os espectros medidos a temperaturas baixas freqüentemente apresentam estruturas finas bastante desenvolvidas associadas a estas bandas, a análise destas linhas fornece um entendimento claro dos estados eletrônicos dos íons.

Na caracterização espectroscópica dos cristais de BaLiF_3 dopados com Ni^{2+} , realizamos diversas medidas de absorção óptica nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro, utilizando amostras com diferentes concentrações de íons dopantes. Os cristais utilizados foram crescidos, especialmente para este trabalho, nos laboratórios de crescimento de cristais do IPEN. Na Tabela V.1 estão indicadas as amostras utilizadas com as respectivas concentrações em mol % de Ni (indicamos entre parênteses os valores aproximados) e em número de íons dopantes [Ni] por unidade de volume.

Tabela V.1 - Concentração dos íons de Ni²⁺ nas amostras estudadas.

Cristal	Mol % Ni no Cristal	[Ni] / cm ³
BaLiF ₃ :Ni ²⁺ :Pb ²⁺	0,15	2,35 x 10 ¹⁹
BaLiF ₃ :Ni ²⁺	0,35 (~0,3)	4,69 x 10 ¹⁹
BaLiF ₃ :Ni ²⁺	0,9776 (~1,0)	1,41 x 10 ²⁰
BaLiF ₃ :Ni ²⁺	2,602 (~2,5)	3,91 x 10 ²¹

Seção V.2 - Equipamentos Utilizados

As medidas de absorção óptica dos cristais foram realizadas na região compreendida entre o ultravioleta (185 nm) e o infravermelho próximo (2500 nm) utilizando-se um espectrofotômetro de duplo feixe *CARY 17D* da *Varian*, ou um espectrofotômetro *LAMBDA 19* da *Perkin-Elmer*, que permite o armazenamento dos dados em disquete.

Para as medidas de absorção óptica no intervalo de 4000 cm⁻¹ a 350 cm⁻¹ utilizamos um espectrofotômetro do infravermelho com duplo feixe modelo *PE-180* da *Perkin-Elmer*.

Nas medidas em função da temperatura as amostras foram dispostas em criostatos refrigeradores de ciclo fechado de gás Hélio (*DISPLEX - CS-202* da *Air Products* ou *Officina Galileo*), permitindo-nos atuar num intervalo de temperaturas de 300 K a 10 K.

Especificamente para as medidas à temperatura de nitrogênio líquido (77 K), utilizamos uma câmara criogênica própria para a espectroscopia que se adapta perfeitamente ao espectrofotômetro *CARY*.

Medidas a temperaturas menores que 10 K (até 1,8 K) foram realizadas utilizando-se um criostato de imersão a Hélio líquido (DOM). A absorção óptica foi obtida pela razão entre os espectros obtidos com amostra e a linha base (sem amostra).

Os espectros obtidos com as medidas de absorção óptica são expressos em densidade óptica em função do comprimento de onda (nm).

A densidade óptica (**D.O.**) é definida como sendo:

$$\text{D.O.} = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{V.1})$$

onde $\frac{I}{I_0}$ é a transmitância (T). A densidade óptica de absorção, para baixos sinais, está relacionada ao coeficiente de absorção pela *lei de Beer*:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (\text{V.2})$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente (feixe de referência), α é a constante de absorção da amostra (em cm^{-1}) e d é a espessura da amostra em centímetros.

A constante de absorção α do material expressa em função da densidade óptica é obtida substituindo-se a expressão (V.2) em **D.O.** (V.1):

$$\alpha = \frac{2,303 \text{ (D.O.)}}{d} \quad (\text{V.3})$$

O coeficiente de absorção α normaliza os dados obtidos em relação ao efeito da espessura. Podemos definir α , para baixas intensidades, como:

$$\alpha = \sigma_a \cdot N_0 \quad (\text{V.4})$$

onde σ_a é a seção de choque de absorção e N_0 é a densidade de íons dopantes (impurezas) por cm^3 , logo a densidade óptica pode ser escrita como:

$$\text{D.O.} = \sigma_a N_0 d \log e \quad (\text{V.5})$$

Seção V.3 - Características Gerais dos Espectros

Na região espectral estudada o cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ apresenta as cinco absorções características de íons de Ni^{2+} em meios octaédricos. As bandas são largas à temperatura ambiente e apresentam intensidades baixas.

Na Figura V.1 apresentamos um espectro de absorção óptica típico de um cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, à temperatura ambiente. As características principais deste espectro incluem três bandas largas de absorção com seus máximos em aproximadamente 1180 nm, 700 nm e 390 nm, juntamente com duas bandas de menor intensidade, uma na região de 645 nm, que se sobrepõe com a banda centrada em 700 nm, e outra banda em 450 nm.

Embora o cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ possua estrutura perovskita invertida em relação às perovskitas clássicas (por exemplo: $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ e $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$), ele apresenta espectros de absorção muito semelhantes aos apresentados pelas perovskitas acima citadas [90, 94, 95], apresentando somente um certo deslocamento em energias devido aos diferentes parâmetros de rede e conseqüentemente de intensidade de campo cristalino (Dq).

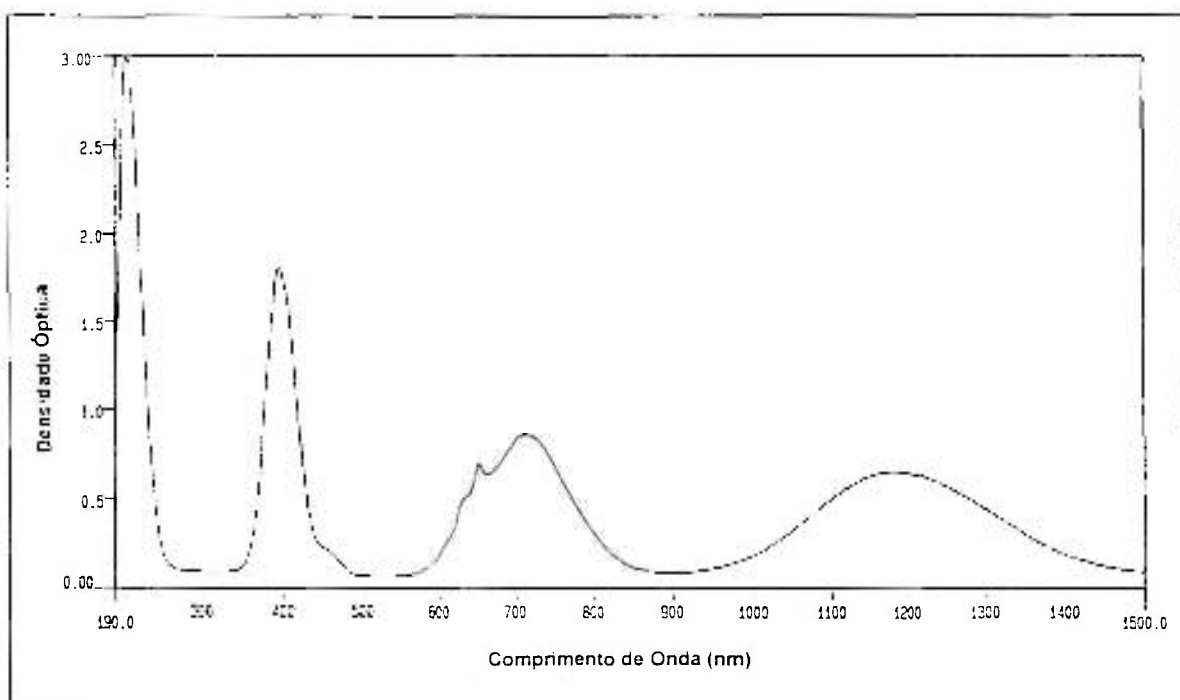


Figura V.1: Espectro de absorção óptica do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ (2,5 mol % - espessura 7,8 mm) à temperatura ambiente.

As bandas de absorção podem ser relacionadas em termos da separação do campo cristalino dos orbitais $3d$ e da interação elétron-elétron do íon de Ni^{2+} em um meio octaédrico, de acordo com o *diagrama de Tanabe-Sugano* [39].

Todas as transições ocorrem entre o estado fundamental ${}^3A_{2g}$ e os vários multipletos, indicados na *Figura V.2*, onde apresentamos um ajuste gaussiano para cada banda de absorção observada para o cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. As bandas mais intensas correspondem a transições eletrônicas entre o estado fundamental, ${}^3A_{2g}$ e três outros estados de simetrias ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}^a$, e ${}^3T_{1g}^b$, respectivamente; apresentando posições de máximo de absorção em 1180, 700 e 390 nm, respectivamente. A banda centrada em 450 nm, que se sobrepõe a banda de 390 nm, corresponde a transição entre o estado fundamental, ${}^3A_{2g}$; e o estado ${}^1T_{2g}$; e a banda em 645 nm corresponde a transição entre o estado fundamental e o estado 1E_g , e apresenta uma grande sobreposição com a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$. Das transições observadas nessa região espectral, três são permitidas por spin (as mais intensas) e duas proibidas. As bandas largas observadas à temperatura ambiente, juntamente com as baixas intensidades, ocorrem tipicamente em meios octaédricos.

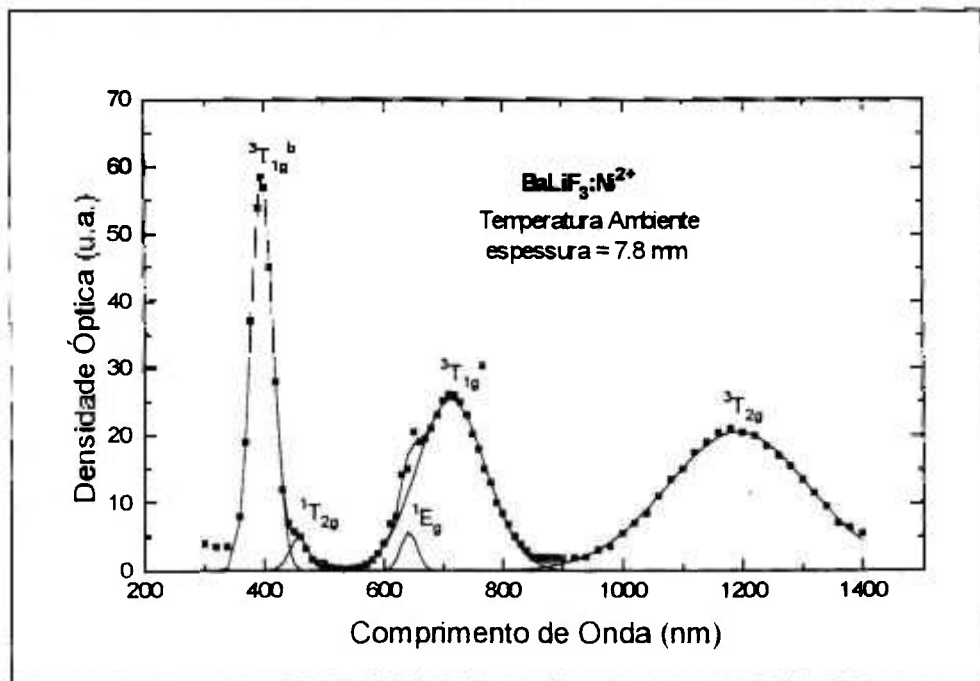


Figura V.2: Espectro de absorção óptica do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ (2,5 mol %) com ajuste gaussiano. As transições ocorrem entre o estado fundamental ${}^3A_{2g}$ e os multipletos indicados.

Nós observamos que, além das absorções características do Ni^{2+} em sítios octaédricos, existe uma banda de absorção adicional na região do UV (200 nm) (ver **Figura V.1**). Esta banda não muda a posição de pico com o aumento da concentração e a intensidade é proporcional a das outras bandas, desse modo foi descartada a hipótese dessa banda estar relacionada à interações entre pares de íons (Ni-Ni) [97]. Em outros cristais contendo íons de Ni^{2+} [98], transições ópticas provenientes de transições $3d \Rightarrow 4s$ e $3d \Rightarrow 4p$ de cátions $3d$ foram observadas. Em comparação com outros trabalhos [99], esta transição foi associada a excitação eletronicamente localizada de alta energia $3d \Rightarrow 4p$ do íon livre de Ni^+ . Como exemplo citamos as posições de pico da banda no UV associada com centros de Ni^+ nos cristais de CaF_2 (255 nm) e SrF_2 (270 nm).

Na amostra com menor concentração de Ni, a banda no UV tem seu pico deslocado para 240 nm. Através de análise química, pelo método de *espectrografia semiquantitativa de emissão* [86], foi constatada a presença de chumbo (Pb) nesta amostra (1.5×10^{19} Pb/cm³). Em cristais de BaLiF_3 dopados com Pb^{2+} observa-se uma banda de absorção na região do ultravioleta (≈ 200 nm) [100], que foi atribuída à primeira absorção característica do Pb^{2+} (*banda A*) associada a transição $^1S_0 \Rightarrow ^3P_1$. Uma comparação entre as posições de máximo da *banda A* em fluoretos alcalinos terrosos dopados com Pb^{2+} indica absorções próximas a região de 200 nm ($\text{MgF}_2:\text{Pb}^{2+}$ e $\text{CaF}_2:\text{Pb}^{2+}$ em 204 nm, $\text{SrF}_2:\text{Pb}^{2+}$ em 203 nm e $\text{BaF}_2:\text{Pb}^{2+}$ em 202,5 nm) [101]. Como a banda observada no BaLiF_3 está numa região bem próxima a das bandas citadas anteriormente para outros cristais dopados com Pb^{2+} (240 nm) podemos associá-la a agregação entre íons de Pb e Ni, uma vez que o valor do máximo não coincide com o da *banda A*, mas esta se localiza na região de absorção dos íons de Pb^{2+} .

Na **Figura V.3** apresentamos um espectro de absorção óptica a baixas temperaturas (10 K) e outro à temperatura ambiente de uma amostra de BaLiF_3 , com concentração de 0,3 mol % de Ni e espessura de 5,3 mm. Podemos notar que as características principais das bandas à temperatura ambiente permanecem, com exceção da presença de linhas estreitas eletrônicas puras (*no-phonon*).

Com o resfriamento dos cristais (10 K) não observamos mudanças consideráveis nas intensidades das bandas nem nas posições de máximo das mesmas, somente temos o aparecimento de uma estrutura fina bem desenvolvida, como pode ser observado na **Figura V.3** (no detalhe). Na **Tabela V.2** mostramos as intensidades de oscilador das principais transições à temperatura ambiente e a baixas temperaturas. Os valores obtidos para a

intensidade de oscilador são da ordem esperada para transições interconfiguracionais, envolvendo elétrons d ($f \approx 10^{-6}$). A maioria das mudanças observadas ocorre entre 300 K e 77 K, resfriamento abaixo de 77 K não produz mudanças significativas nas envoltórias das bandas, somente um pequeno aumento de intensidade.

Tabela V.2 - Intensidades de Oscilador (f) para as bandas de absorção à temperatura ambiente e à 10 K (cristal com concentração de 0,15 mol % de Ni).

TRANSIÇÃO	f (TEMP. AMB.)	f 10 K
${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$	$4,2 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-6}$
${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$	11×10^{-6}	10×10^{-6}
${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$	35×10^{-6}	19×10^{-6}

A conseqüência mais importante do resfriamento dos cristais é o aparecimento da estrutura fina nas bandas de absorção. Esta estrutura fina observada pode ser devida a desvios da simetria octaédrica perfeita. Nós interpretamos esta estrutura em termos das componentes spin-órbita dos estados eletrônicos acoplados aos modos vibracionais do cristal, como discutiremos em detalhes na próxima seção.

O coeficiente de absorção óptica para cada banda foi obtido da Expressão V.3. A razão entre as bandas de absorção é mantida praticamente constante (dentro de uma margem de 7% de erro) quando comparamos os cristais (Tabela V.3), exceto para a banda de absorção fundamental (1180 nm), que aumenta de intensidade para amostras mais concentradas. Portanto, todas as bandas são devidas ao Ni^{2+} no $BaLiF_3$ e predominantemente no mesmo sítio.

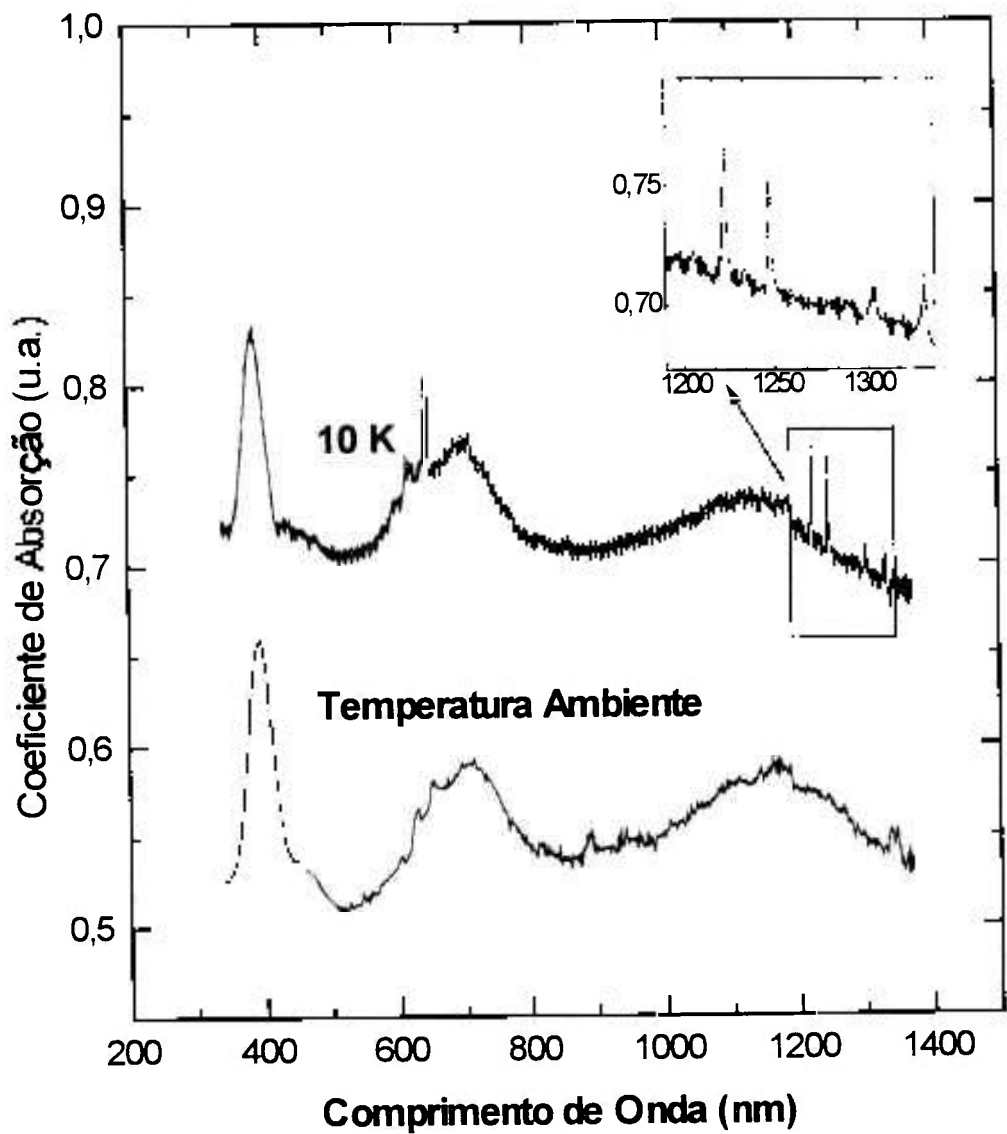


Figura V.3: Espectros de absorção de cristais de BaLiF₃:Ni²⁺ (0,3 mol%), à temperatura ambiente e à 10 K.

Tabela V.3: Razão entre as bandas de absorção do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ para quatro concentrações diferentes de Ni (mol %).

BANDAS	RAZÃO	RAZÃO	RAZÃO	RAZÃO
	(0,15 mol%)	(0,30 mol%)	(1,00 mol%)	(2,50 mol%)
1180/700	0,58	0,53	0,71	0,70
1180/390	0,30	0,25	0,33	0,31
700/390	0,52	0,48	0,47	0,44

As seções de choque de absorção (σ_a) foram calculadas do coeficiente de absorção ($\alpha \text{ cm}^{-1} = \sigma_a \cdot [\text{Ni}]$) e da concentração de Ni, ($[\text{Ni}]$). A Tabela V.4 mostra as seções de choque de absorção em função da temperatura para o cristal com menor concentração de Ni [$2,35 \times 10^{19} \text{ Ni/cm}^2$].

Tabela V.4: Seção de choque de absorção para o cristal com 0,15 mol % de Ni. Valores calculados para os máximos das bandas de absorção.

Temperatura Ambiente		Temperatura de 10 K	
$\sigma_a (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	Pico da Banda (nm)	$\sigma_a (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	Pico da Banda (nm)
4.37	390	4.80	380
3.41	700	3.15	690
2.87	1180	2.96	1170

Seção V.4 - Análise dos Espectros

O espectro de absorção do níquel divalente em coordenação octaédrica tem sido estudado extensivamente em diversas matrizes [90, 94, 95, 96]. Nós consideraremos nesta seção a natureza das cinco transições observadas nos espectros de absorção correspondendo as transições do Ni^{2+} em sítios de simetria octaédrica.

As bandas mais intensas de campo ligante correspondem a transições eletrônicas entre o estado fundamental, ${}^3A_{2g}$, e três outros estados tripletos de simetrias ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}^a$, e ${}^3T_{1g}^b$, respectivamente. Estas transições são permitidas por spin, mas são estritamente proibidas por absorção de dipolo elétrico da radiação. A absorção para o estado ${}^3T_{2g}$ é permitida por transição de dipolo magnético. Geralmente assume-se que a contribuição da intensidade de absorção pelo último mecanismo possa ser desprezada em comparação com transições de dipolo elétrico induzidas vibracionalmente. As duas bandas restantes correspondem a transições eletrônicas entre o estado fundamental, ${}^3A_{2g}$, e os estados de simetrias ${}^1T_{2g}$ e 1E_g , respectivamente; e são transições proibidas por spin. A seguir analisaremos cada transição separadamente.

Seção V.4.1 - Transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$

Esta transição corresponde à banda de absorção do infravermelho próximo. À temperatura ambiente ela se apresenta como uma banda larga ($\Delta\lambda = 230$ nm) e intensa, centrada em 1180 nm. Essa banda pode ser excitada opticamente com o laser de Nd:YAG na linha de 1064 nm, o que torna este sistema atrativo para bombeamento com lasers de alta potência.

A baixas temperaturas notamos o aparecimento de uma estrutura fina bem desenvolvida. O espectro de absorção óptica desta banda à temperatura de 10 K é apresentado na Figura V.4. As quatro linhas estreitas (*no-phonon*) observadas na região de comprimentos de onda maiores da banda centrada em 1180 nm, podem ser interpretadas como transições eletrônicas puras entre as componentes spin-órbita do nível ${}^3T_{2g}$. Estas linhas (*no-phonon*) foram relacionadas as transições para as componentes spin-órbita Γ_2 ,

Γ_5 , Γ_4 e Γ_3 do estado ${}^3T_{2g}$ [94]. As energias correspondentes a estas linhas, bem com a largura à meia altura e as transições correspondentes, estão indicadas na Tabela V.5.

Na Tabela V.6 apresentamos valores encontrados na literatura para as energias de interação spin-órbita de algumas fluoperovskitas dopadas com Ni^{2+} e os valores obtidos nas nossas medidas para o $BaLiF_3:Ni^{2+}$. A separação spin-órbita entre as linhas 1222 nm (Γ_2) e 1247 nm (Γ_5) é de 164 cm^{-1} e entre as linhas 1302 nm (Γ_4) e 1330 nm (Γ_3) é de $161,7\text{ cm}^{-1}$. Entre Γ_4 e Γ_5 a separação é de $338,8\text{ cm}^{-1}$. Estes valores são da mesma ordem que os encontrados para os sistemas $KMgF_3:Ni^{2+}$, $KZnF_3:Ni^{2+}$ e $KNiF_3:Ni^{2+}$, indicados na Tabela V.7 [94,95].

Tabela V.5: Posições e larguras de linha observadas para as componentes spin-órbita do estado ${}^3T_{2g}$ para o $BaLiF_3:Ni^{2+}$ à temperatura de 10 K.

DESIGNAÇÃO SPIN-ÓRBITA	COMPRIMENTO DE ONDA	ENERGIA	LARGURA A MEIA ALTURA
Γ_2	1222 nm	$8183,3\text{ cm}^{-1}$	$2,6\text{ cm}^{-1}$
Γ_5	1247 nm	$8019,3\text{ cm}^{-1}$	$3,5\text{ cm}^{-1}$
Γ_4	1302 nm	$7680,5\text{ cm}^{-1}$	$5,0\text{ cm}^{-1}$
Γ_3	1330 nm	$7518,8\text{ cm}^{-1}$	$3,0\text{ cm}^{-1}$

A interpretação acima para as quatro linhas eletrônicas puras é também confirmada pelas intensidades de oscilador de dipolo magnético calculadas para as quatro linhas spin-órbita, como veremos a seguir [16]. Entretanto, evidências experimentais mostram que para esta transição (${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$) em vários compostos dopados com Ni^{2+} em sítios octaédricos [16], as intensidades das transições são muito maiores para os estados Γ_4 e Γ_3 , enquanto que as transições Γ_2 e Γ_5 são quase totalmente obscurecidas pela sobreposição com a banda lateral fonônica.

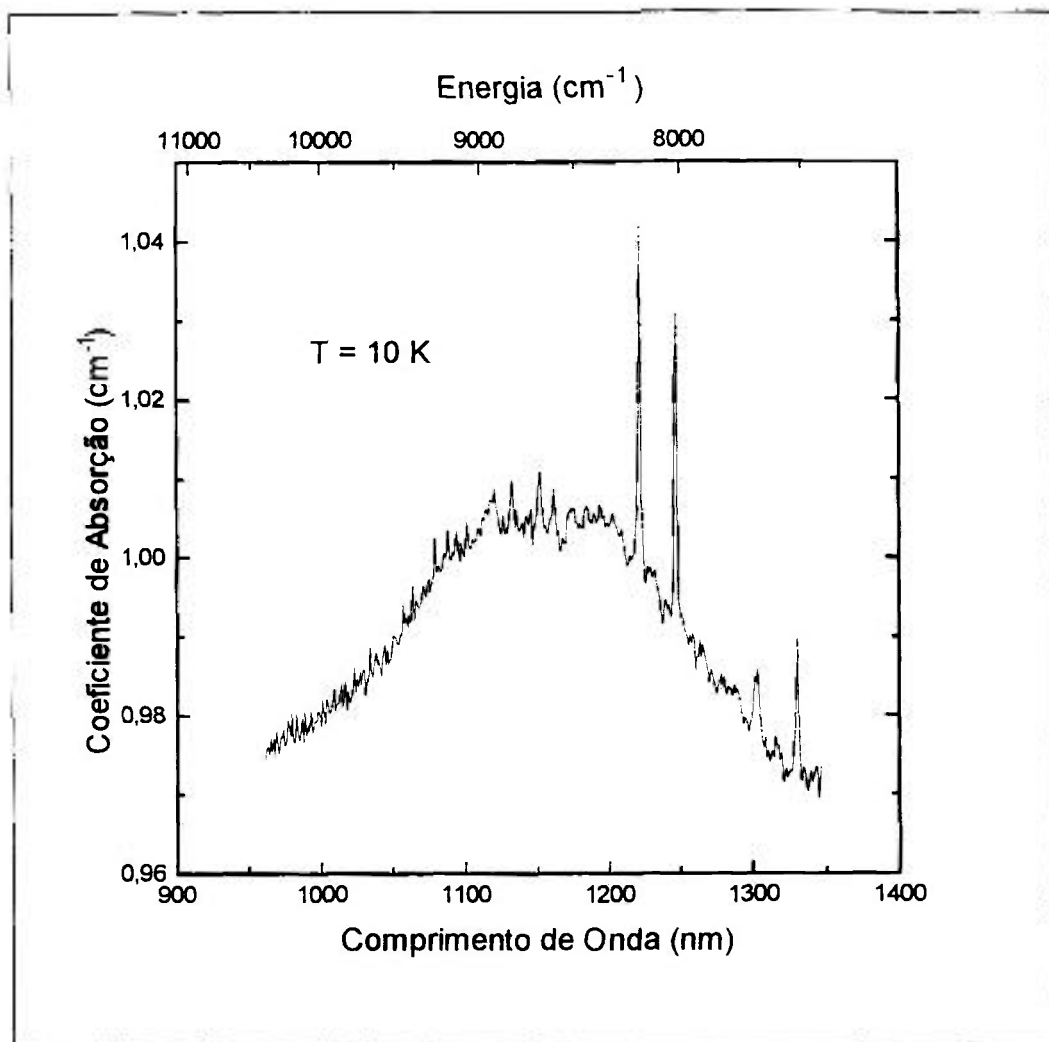


Figura V.4: Espectro de absorção óptica, à temperatura de 10 K, da banda de absorção principal do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. As quatro linhas finas observadas foram interpretadas como transições eletrônicas puras entre as componentes spin-órbita (Γ_2 , Γ_5 , Γ_4 , Γ_3) do nível $^3T_{2g}$, em ordem crescente de comprimento de onda, respectivamente.

Uma interpretação diferente atribui as linhas eletrônicas puras mais intensas, 1222 nm e 1247 nm, as origens permitidas por dipolo magnético Γ_4 e Γ_3 , respectivamente, da separação spin-órbita do estado $^3T_{2g}$ do íon de Ni^{2+} em um sítio de simetria octaédrica, enquanto as duas linhas menos intensas (com a mesma separação de energias) podem ser devidas ao Ni^{2+} em um sítio diferente da rede, ou com diferentes vizinhos, produzindo um campo cristalino menor. Estas considerações serão feitas mais detalhadamente nas conclusões.

Tabela V.6: Valores observados de energias de interação spin-órbita de fluoperovskitas dopadas com Ni²⁺.

DESIGNAÇÃO SPIN-ÓRBITA	KNiF ₃ ◆	KMg(Ni)F ₃ ◆	KZn(Ni)F ₃ ❖	BaLi(Ni)F ₃ *
Γ ₂	7547 cm ⁻¹	7422 cm ⁻¹	7117 cm ⁻¹	8183,3 cm ⁻¹
Γ ₅	7371 cm ⁻¹	7265 cm ⁻¹	6975 cm ⁻¹	8019.3 cm ⁻¹
Γ ₄	6978 cm ⁻¹	6866 cm ⁻¹	6596 cm ⁻¹	7680.5 cm ⁻¹
Γ ₃	6823 cm ⁻¹	6699 cm ⁻¹	6431 cm ⁻¹	7518.8 cm ⁻¹

◆ referência [94] ❖ referência [95]. * nossos resultados

Tabela V.7: Separações spin-órbita observadas para fluoperovskitas dopadas com Ni²⁺.

SEPARAÇÃO SPIN-ÓRBITA	KNiF ₃ ◆	KMg(Ni)F ₃ ◆	KZn(Ni)F ₃ ❖	BaLi(Ni)F ₃ *
Γ ₂ - Γ ₅	176 cm ⁻¹	157 cm ⁻¹	142 cm ⁻¹	164 cm ⁻¹
Γ ₅ - Γ ₄	393 cm ⁻¹	394 cm ⁻¹	379 cm ⁻¹	388 cm ⁻¹
Γ ₄ - Γ ₃	155 cm ⁻¹	167 cm ⁻¹	165 cm ⁻¹	162 cm ⁻¹

* nossos resultados ◆ referência [16] ❖ referência [17].

Algumas observações a respeito da dependência com a temperatura desta banda são relevantes. Como foi mostrado na Tabela V.2, a intensidade dessa banda à temperatura ambiente é maior do que à 10 K por um fator de 1,1 (10 %). O fator correspondente para a intensidade de oscilador no espectro do KMgF₃:Ni²⁺ é 1,15 e para o KNiF₃ é de 1,17. A leve dependência com a temperatura da intensidade da banda indica que a maior probabilidade de transição é proveniente de mecanismos de dipolo magnético.

Um cálculo teórico da intensidade de dipolo magnético desta banda é facilmente obtido, utilizando-se a fórmula dada por Griffith [102]:

$$f = \frac{h\bar{\nu}}{mc} \quad (\text{V.6})$$

Considerando $\bar{\nu}$ igual a $8474,5 \text{ cm}^{-1}$ encontramos $f = 6,578 \times 10^{-6}$ que é comparável aos valores obtidos à temperatura ambiente, $f = 4,2 \times 10^{-6}$, e à 10 K, $f = 3,8 \times 10^{-6}$ (onde $h/mc = 7,763 \times 10^{-10} \text{ cm}$).

Com o aumento da temperatura, de 10 K a 300 K, a intensidade de oscilador desta banda não muda significativamente com exceção do desaparecimento das linhas finas, e portanto podemos concluir que para esta banda de absorção fundamental, mesmo à temperatura ambiente, transições de dipolo elétrico assistidas por fônons não são significativas. Na **Figura V.5** apresentamos o comportamento em função da temperatura desta banda (transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$).

Dos espectros de absorção e fluorescência do Ni^{2+} em BaLiF_3 , KMgF_3 , KZnF_3 e MgF_2 fica evidente que a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$ **tem uma** intensidade de dipolo magnético apreciável em compostos octaédricos de níquel, dessa forma atribuímos um **caráter de dipolo magnético** a esta banda. Maiores detalhes sobre a determinação do caráter desta banda serão fornecidos no capítulo seguinte.

Seção V.4.2 - Transições ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a, {}^1E_g$

No cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ as transições do estado fundamental ${}^3A_{2g}$ para os estados ${}^3T_{1g}^a$ e 1E_g apresentam uma forte sobreposição, o que torna difícil estudá-las separadamente. Esta sobreposição de bandas aparece na região de 700 nm. A parte de altas energias desta banda apresenta uma seqüência de linhas estreitas sobre um pedestal (banda larga). Entre estas linhas, existe uma que aparece (alargada) mesmo à temperatura ambiente (645 nm) e que praticamente não muda a posição de pico com a variação da temperatura. Como pode ser observado na **Figura V.6**, a forma de banda não muda consideravelmente acima de 100K, temperatura na qual as linhas finas das outras bandas já desapareceram (ver **Figura V.5**).

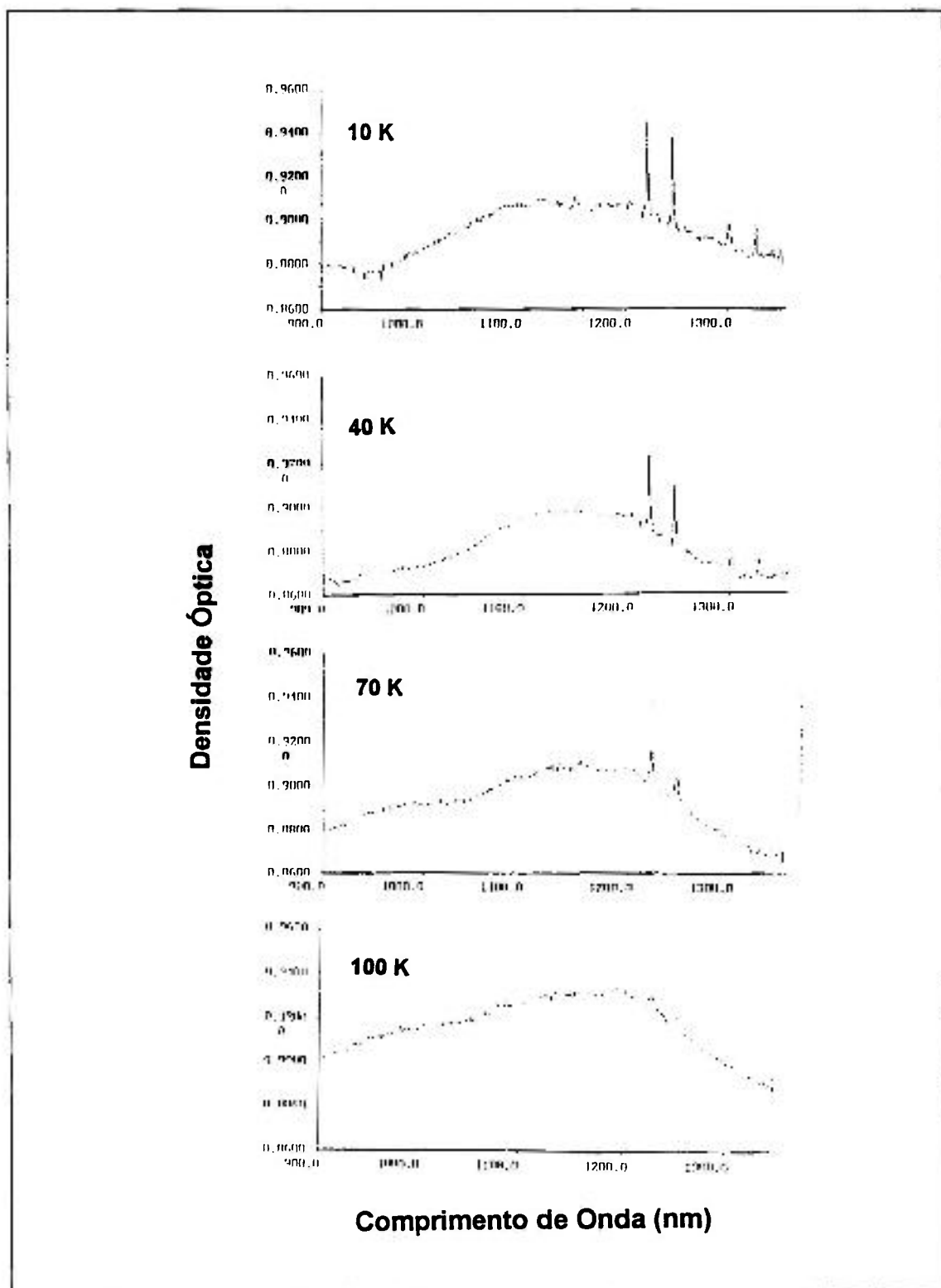


Figura V.5 Comportamento da banda de absorção do infravermelho em função da temperatura. Note que à 100 K as linhas finas praticamente desapareceram.

Atribuimos esta linha fina (645 nm) à transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$. Pois, segundo o diagrama de energias de Tanabe-Sugano (Figura II.8), esperaríamos uma linha fina correspondendo a esta transição, uma vez que o estado 1E_g apresenta a mesma dependência com o campo cristalino do estado fundamental (quase paralelo).

Note que a alta intensidade desta banda é devida a forte mistura com a banda vizinha ${}^3T_{1g}^a$, que é permitida por spin (aumentando a intensidade de oscilador da transição).

Na Figura V.7 mostramos a banda de absorção na região de 12000 - 18000 cm^{-1} compreendendo as duas transições (utilizamos a escala em energias para facilitar a identificação dos fônons). A estrutura fina observada é atribuída a estrutura vibracional associada aos níveis 1E_g e ${}^3T_{1g}^a$, com energia de fônons da ordem de 500 cm^{-1} e 200 cm^{-1} (como indicado na Figura V.7), que podem ser associados respectivamente aos modos da rede do BaLiF_3 puro, em 509 cm^{-1} e 240 cm^{-1} (longitudinais ópticos) [24]. Na Tabela V.8 indicamos os valores correspondentes a energias de fônons observadas.

A sobreposição entre as bandas devidas as transições entre o estado fundamental e os estados excitados ${}^3T_{1g}^a$ e 1E_g é mais acentuada no $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ do que para outras fluoperovskitas dopadas com Ni^{2+} , devido a maior intensidade do campo cristalino para o cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. Isto significa que a alta intensidade do campo faz os estados eletrônicos 1E_g e ${}^3T_{1g}^a$ interagirem fortemente e o caráter de *tripleto* da mistura torna-se maior, aumentando a probabilidade de transição para este nível.

Tabela V.8: Valores observados dos picos em energias indicados na figura V.7.

Energia (cm^{-1})	Indicação do fônons	ΔE (cm^{-1})
15451	1 (1E_g)	
16021	2 (1E_g)	(1 - 2) 570
16605	3 (${}^3T_{1g}^a$)	(2 - 3) 584
15142	4 (${}^3T_{1g}^a$)	(1 - 4) 309
14779	5 (${}^3T_{1g}^a$)	(4 - 5) 363
14542	6 (${}^3T_{1g}^a$)	(5 - 6) 237
14291	7 (${}^3T_{1g}^a$)	(6 - 7) 251
14079	8 (${}^3T_{1g}^a$)	(7 - 8) 212

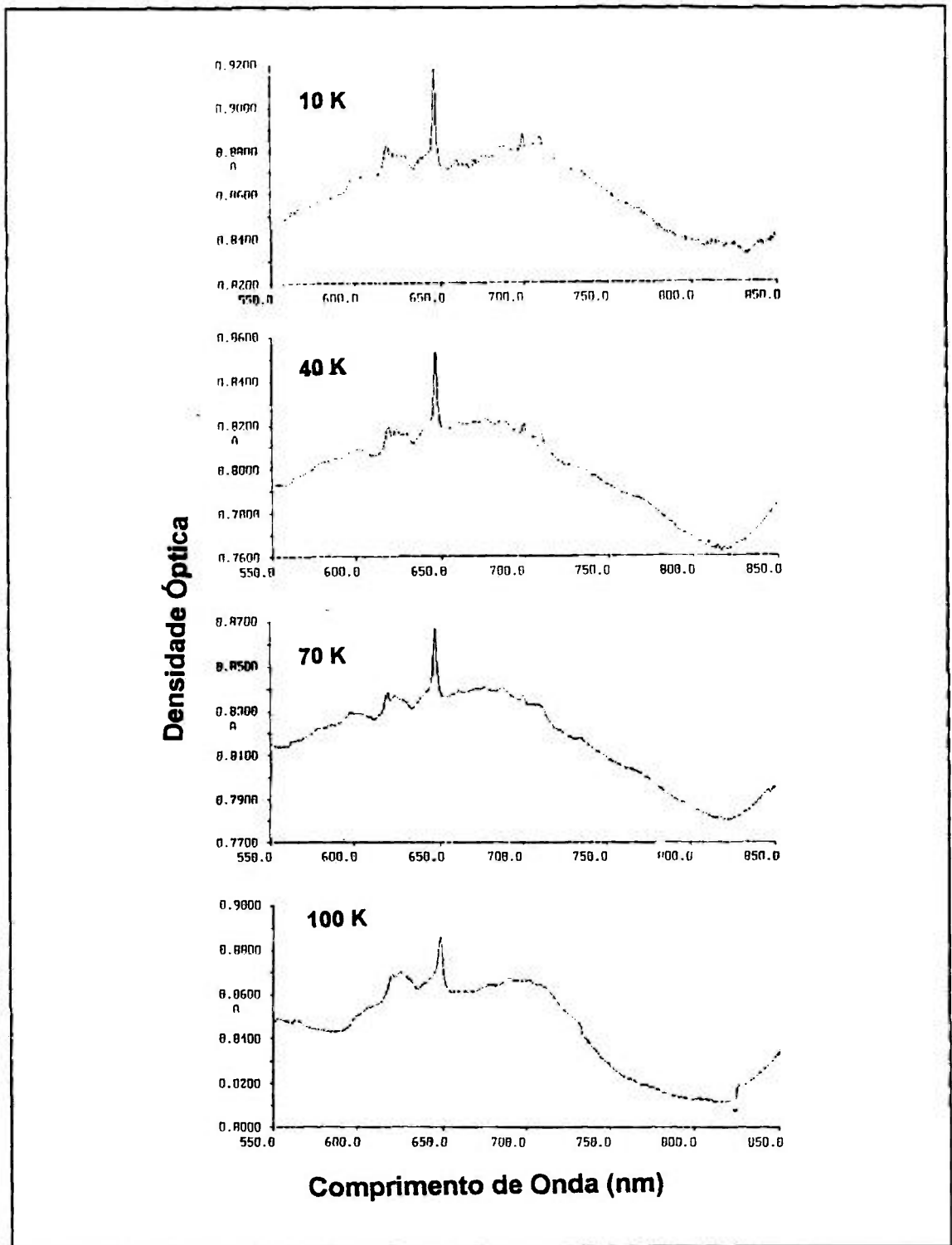


Figura V.6: Comportamento da sobreposição de bandas de absorção correspondente as transições entre o estado fundamental e os estados excitados $^3T_{1g}^a$ e 1E_g em função da temperatura. Note que a linha em 645 nm pode ser observada mesmo à temperatura ambiente.

Note que as transições indicadas por 2 e 3 (Figura V.7) correspondem a transição eletrônica para o estado 1E_g com o acoplamento de um fônon (2) e de dois fônons (3) de aproximadamente 500 cm^{-1} , que apresenta grande densidade de modos (ver Figura IV.6).

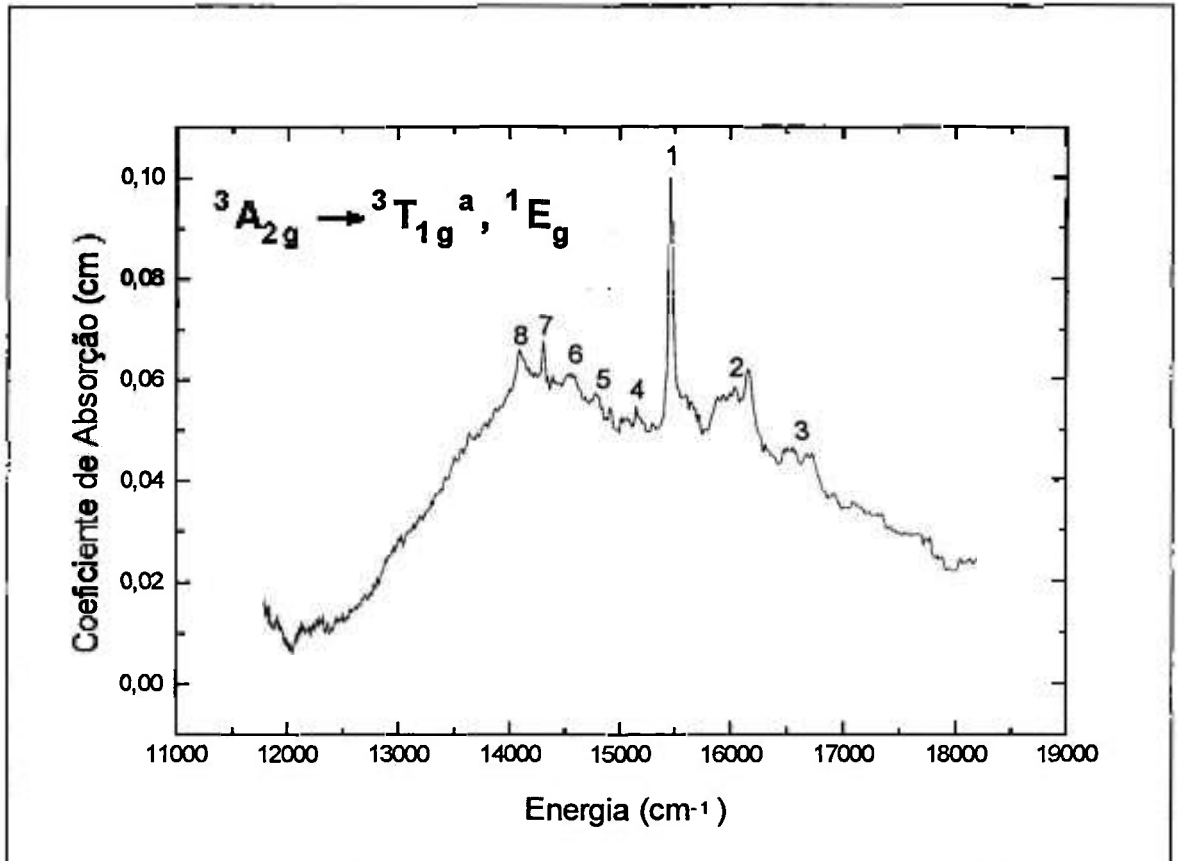


Figura V.7: Banda de absorção na região de $12000 - 18000\text{ cm}^{-1}$ compreendendo as transições entre o estado fundamental e os estados excitados ${}^3T_{1g}^a$ e 1E_g . A estrutura fina observada (10 K) é atribuída a estrutura vibracional associada ao nível 1E_g e ${}^3T_{1g}^a$ com energia de fônons pares respectivamente de 509 cm^{-1} (1,2,3) e 240 cm^{-1} (4,5,6,7,8), os valores de energias correspondentes são dados na tabela V.8.

Seção V.4.3 - Transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1T_{2g}$

Esta transição tem um papel importante pois é desse estado que tem origem as duas emissões na região visível do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. À temperatura ambiente esta transição é

fortemente sobreposta a transição vizinha ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$, com o resfriamento do cristal essa sobreposição é reduzida. A posição de pico estimada, através de um ajuste gaussiano das bandas, é em 450 nm, como pode ser visto na **Figura V.2**. A mistura com o nível ${}^3T_{1g}^b$ aumenta a probabilidade dessa transição. Esta banda é proibida por spin e representa uma transição entre os estados eletrônicos $t_{2g}^6 e_g^2 \Rightarrow t_{2g}^5 e_g^3$.

A representação de simetria spin-órbita do estado superior é Γ_{5g} , que é a mesma do estado fundamental, dessa forma a banda como um todo representa uma transição entre estados eletrônicos únicos, ou seja, temos um elétron do estado eletrônico t mudando para o estado eletrônico e . Esta banda então representa a estrutura vibracional característica associada com uma origem eletrônica única em cada espectro cristalino.

A pequena intensidade da banda e a grande sobreposição com a banda vizinha, juntamente com a falta de transições eletrônicas puras dificultam uma completa análise vibracional.

Seção V.4.4 - Transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$

A banda com pico em 390 nm à temperatura ambiente, correspondendo a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$, é permitida por spin, representa uma transição entre os estados eletrônicos $t_{2g}^6 e_g^2$ para a mistura $t_{2g}^4 e_g^4 + t_{2g}^5 e_g^3$, e é a transição mais intensa nesta região espectral correspondendo ao Ni^{2+} em sítios octaédricos. Ela é muito mais estreita que as outras bandas, sua forma é independente da temperatura e aparentemente não é estruturada (dentro do limite de resolução dos equipamentos utilizados não observamos nenhuma estrutura a baixas temperaturas).

A largura de banda total é bem menor do que a observada para a transição para o estado ${}^3T_{1g}^a$, principalmente devido a menor separação spin-órbita, como acontece para os cristais de $KMgF_3$ e $KNiF_3$ [94]. Como a energia da transição é muito maior que a da transição fundamental, a separação spin-órbita seria muito pequena comparada com a energia envolvida na transição.

Como pode ser observado no diagrama de Tanabe-Sugano para o Ni^{2+} , indicado na **Figura II.8**, a dependência de energia do estado ${}^3T_{1g}^b$ é maior do que a dos estados excitados anteriormente considerados, e portanto, a parábola que descreve os níveis de

energia no diagrama de coordenadas de configuração tem um deslocamento maior em relação a parábola do nível fundamental. Sendo assim, o deslocamento de Stokes é maior. Esta banda é dominada pelo caráter de dipolo magnético desta transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$.

Seção V.5 - Atribuição dos Níveis de Energia

A atribuição dos níveis de energia foi feita considerando-se a razão entre as principais transições, 1180 nm, 700 nm, 645 nm, 450 nm e 390 nm, do estado fundamental ${}^3A_{2g}$ para os estados excitados ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}^a$, 1E_g , ${}^1T_{2g}$ e ${}^3T_{1g}^b$, respectivamente, utilizando-se o diagrama de Tanabe e Sugano para íons de Ni^{2+} (configuração eletrônica $3d^8$) [28].

Bandas de absorção bem resolvidas permitem um bom teste da teoria para estados excitados do Ni^{2+} em meios octaédricos, para os quais, a teoria esta bem desenvolvida. Para a obtenção do parâmetro do campo cristalino correspondente a separação de energias dos orbitais d em simetria cúbica, nós seguimos o método de Tanabe-Sugano [28]. Se ignorarmos as interações spin-órbita, as expressões analíticas para a energia dos estados excitados que nos interessam são obtidas usando os elementos de matriz de Tanabe e Sugano como mostrado na Tabela V.9.

Uma expressão numérica para a energia, incluindo os efeitos de interação spin-órbita, foi desenvolvida por Liehr e Ballhausen [103], incluindo vários parâmetros Δ , B, C e λ ; onde λ é a constante de acoplamento da interação spin-órbita, Δ é o parâmetro do campo cúbico, usualmente escrito como $10 Dq$, e B e C são os parâmetros de Racah da interação de Coulomb correspondentes as integrais de Slater, F_2 e F_4 [28]. Vários trabalhos nos mostraram que a interação spin-órbita não é de grande importância na determinação dos parâmetros do campo cristalino. Então, a determinação dos parâmetros foi feita utilizando as expressões analíticas da Tabela V.9, o pico da transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$ determina Δ e o das transições ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$ e ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$, determinam B e C, respectivamente.

Tabela V.9: Estados eletrônicos do Ni²⁺ em BaLiF₃ e expressões analíticas fornecidas por Tanabe e Sugano para o cálculo das energias das transições.

ESTADOS		ENERGIAS
$t_{2g}^6 e_g^2$	$^3A_{2g}$	0
$t_{2g}^5 e_g^3$	$^3T_{2g}$	Δ
$t_{2g}^5 e_g^3$ + $t_{2g}^4 e_g^4$	$^3T_{1g}^a$	$15 B/2 + 3 \Delta/2 - 1/2 [(9B - \Delta)^2 + 144 B^2]^{1/2}$
$t_{2g}^4 e_g^4$ + $t_{2g}^5 e_g^3$	$^3T_{1g}^b$	$15 B/2 + 3 \Delta/2 + 1/2 [(9B - \Delta)^2 + 144 B^2]^{1/2}$
$t_{2g}^6 e_g^2$ + $t_{2g}^4 e_g^4$	1E	$17 B/2 + 2C + \Delta - 1/2 [(B - 2\Delta)^2 + 48 B^2]^{1/2}$
$t_{2g}^5 e_g^3$ + $t_{2g}^4 e_g^4$	$^1T_{2g}$	$17 B/2 + 2C + 3\Delta/2 - 1/2 [(B + \Delta)^2 + 48 B^2]^{1/2}$
$t_{2g}^6 e_g^2$ + $t_{2g}^4 e_g^4$	$^1A_{1g}$	$17 B + 9C/2 + \Delta - 1/2 [(2B + C + 2\Delta)^2 + 24 (2B+C)^2]^{1/2}$

Para a determinação destes valores devemos decidir que temperatura devemos usar, pois os picos das bandas mudam com a temperatura. Para evitarmos ambigüidades associadas com os efeitos de spin (ordenamento sobre as posições das bandas de absorção), nós usaremos os dados tomados à temperatura de 300 K (temperatura ambiente).

O melhor ajuste para o cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ corresponde ao parâmetro de campo cristalino $\Delta = 8474,5 \text{ cm}^{-1}$. Os valores obtidos para os parâmetros de Racah são $B = 957,69 \text{ cm}^{-1}$ e $C = 3921,14 \text{ cm}^{-1}$, utilizando-se as energias de 25641 cm^{-1} e 15503 cm^{-1} , respectivamente. A razão Dq/B obtida com esses valores é igual a **0,88**. Se traçarmos uma linha paralela ao eixo das ordenadas (E/B) no diagrama de Tanabe-Sugano correspondendo a este valor ($Dq/B = 0,88$), observamos que as transições observadas experimentalmente seguem exatamente a seqüência do diagrama. Na **tabela V.10** indicamos as energias e as simetrias atribuídas as transições do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. Na **Figura V.8** temos o diagrama de Tanabe-Sugano para o Ni^{2+} , onde a linha vertical pontilhada indica a posição Dq/B para o $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. O cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ enquadra-se num campo cúbico de intensidade intermediária ($Dq = 847,45 \text{ cm}^{-1}$). O parâmetro de campo cristalino, Dq , é maior do que o encontrado para outras fluoperovskitas dopadas com Ni [95, 96], pois a célula unitária do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ é menor, apresentando parâmetro de rede (a_0) igual a $3,995 \text{ \AA}$, enquanto que no KNiF_3 é de $4,014 \text{ \AA}$ e no $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$ de $4,00 \text{ \AA}$ ($Dq = 725,0 \text{ cm}^{-1}$).

Tabela V.10: Energias das transições do Ni^{2+} em BaLiF_3 e as atribuições de simetria correspondentes.

Transição	Energia (cm^{-1})
${}^3\text{A}_{2g} \Rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$	8474,57
${}^3\text{A}_{2g} \Rightarrow {}^3\text{T}_{1g}^a$	14285,71
${}^3\text{A}_{2g} \Rightarrow {}^1\text{E}_g$	15503,88
${}^3\text{A}_{2g} \Rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$	22222,22
${}^3\text{A}_{2g} \Rightarrow {}^3\text{T}_{1g}^b$	25641,03

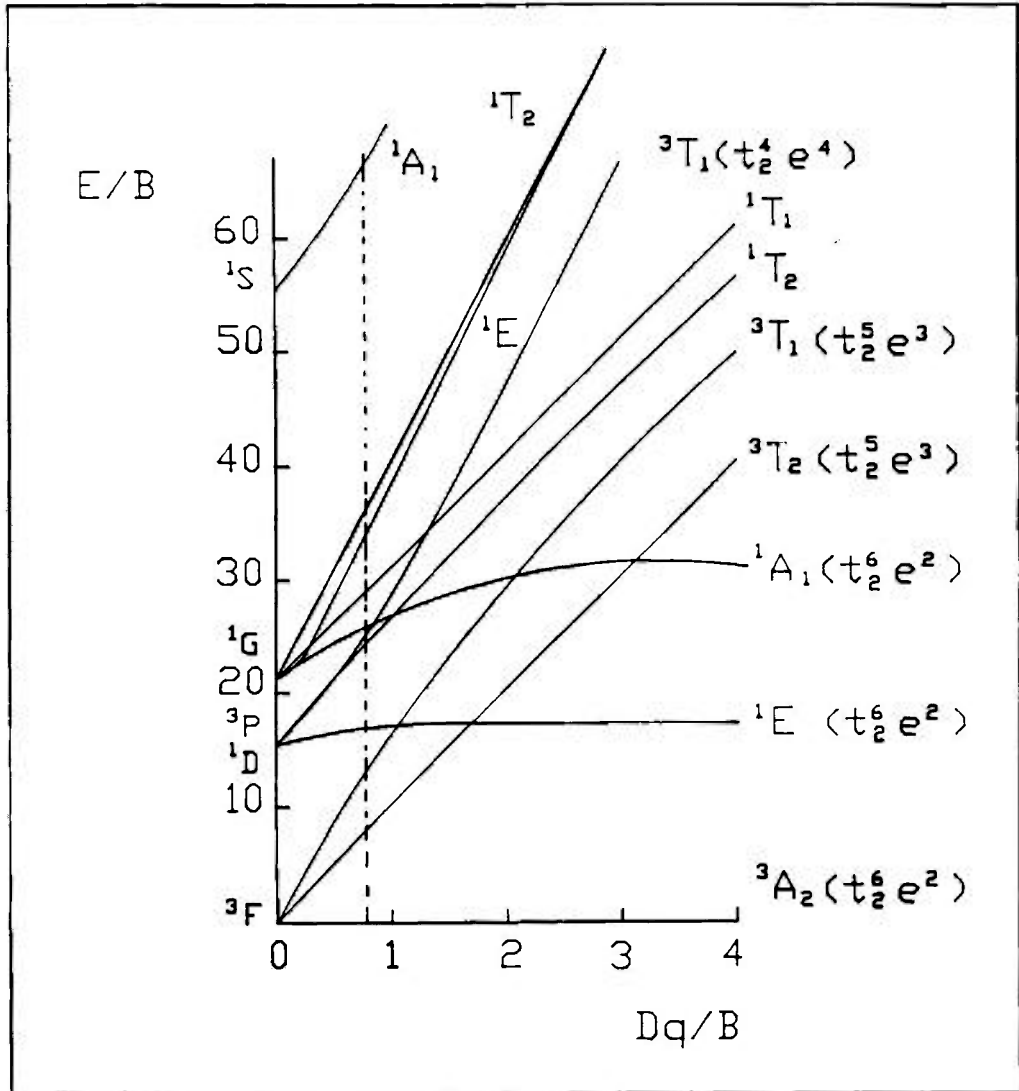


Figura V.8: Diagrama de Tanabe-Sugano para o Ni^{2+} , onde a linha vertical pontilhada indica a posição Dq/B para o cristal de $BaLiF_3$. À direita estão indicados os estados eletrônicos.

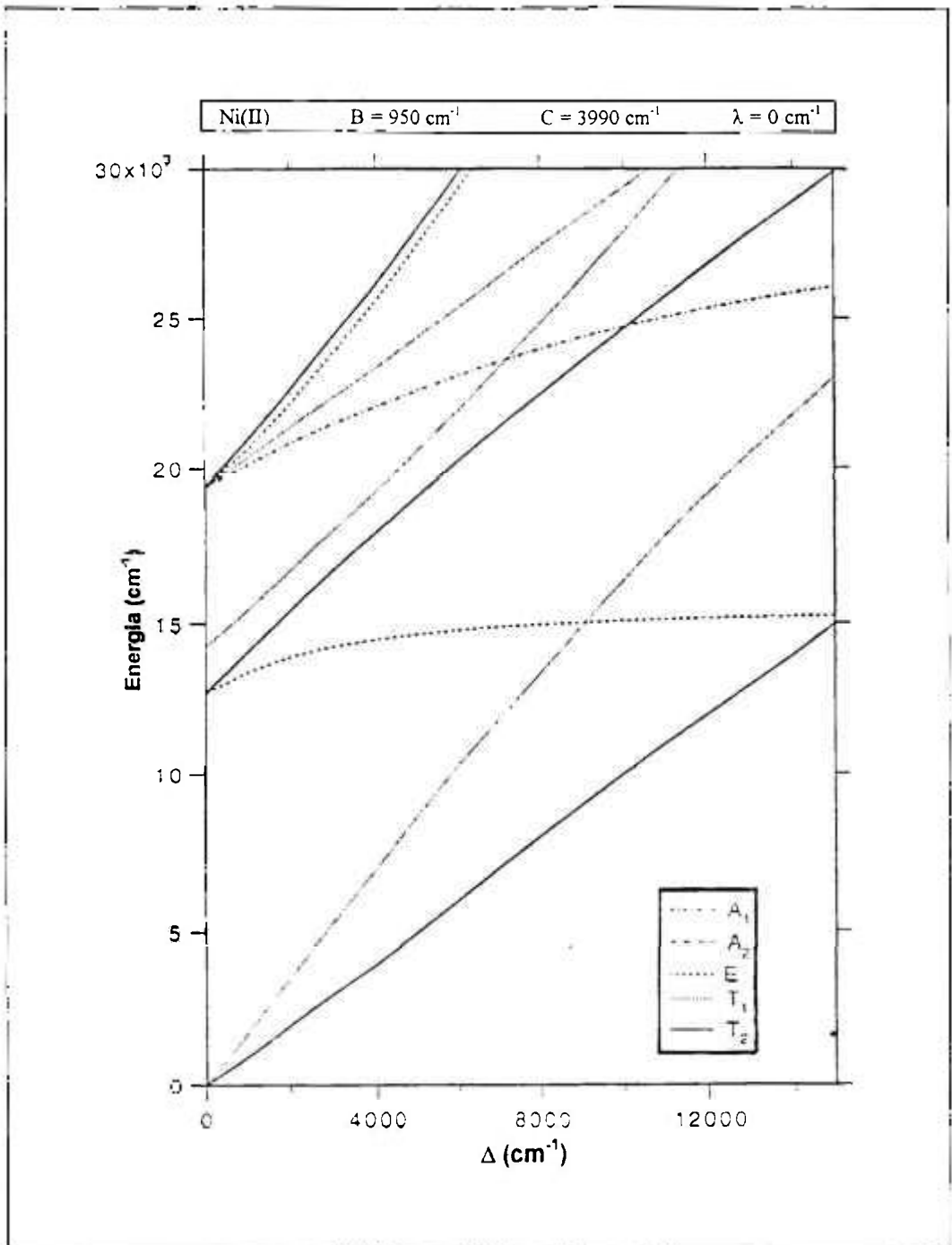
Os espectros de absorção dos cristais de $KZnF_3:Ni^{2+}$ e $KMgF_3:Ni^{2+}$ foram amplamente estudados por Ferguson e colaboradores [90, 94, 95] e, através de cálculos teóricos e observações experimentais, os níveis de energia do campo ligante de um complexo octaédrico NiF_6^{4-} foram obtidos. Devido a grande semelhança do espectro de absorção do cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$ com os espectros dos cristais de $KZnF_3:Ni^{2+}$ e $KMgF_3:Ni^{2+}$, o mesmo procedimento para calcular os níveis de energia foi utilizado. Em um trabalho de colaboração [104] com o grupo do Dr. E. Krausz, da Universidade Nacional da Austrália (Cambera - Austrália), que inicialmente trabalhou com o Dr. Ferguson em fluoperovskitas dopadas com íons de Ni^{2+} , os níveis de energia do $BaLiF_3:Ni^{2+}$ foram

reproduzidos por um cálculo de campo ligante d^8 , usando os parâmetros de repulsão eletrônica de Racah $B = 950 \text{ cm}^{-1}$ e $C = 3900 \text{ cm}^{-1}$, e uma constante de acoplamento spin-órbita $\lambda = 620 \text{ cm}^{-1}$. Estes valores são reduzidos de 0,91 - 0,95 dos valores do íon livre [94], o qual é típico para um complexo iônico com Flúor. Usando estes valores, o campo ligante octaédrico Δ foi variado de 0 a 15000 cm^{-1} como mostrado nas Figuras V.9 e V.10 para acoplamento spin-órbita igual a zero e diferente de zero, respectivamente. Um bom ajuste para os níveis de energia observados nos espectros é obtido com um valor de $\Delta \cong 8000 \text{ cm}^{-1}$. Este valor é maior que o valor encontrado para o $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ ($\Delta \cong 7250 \text{ cm}^{-1}$) o que seria esperado, uma vez que o raio iônico do Li^+ (0,68 Å) é menor que o raio do Zn^{2+} (0,74 Å).

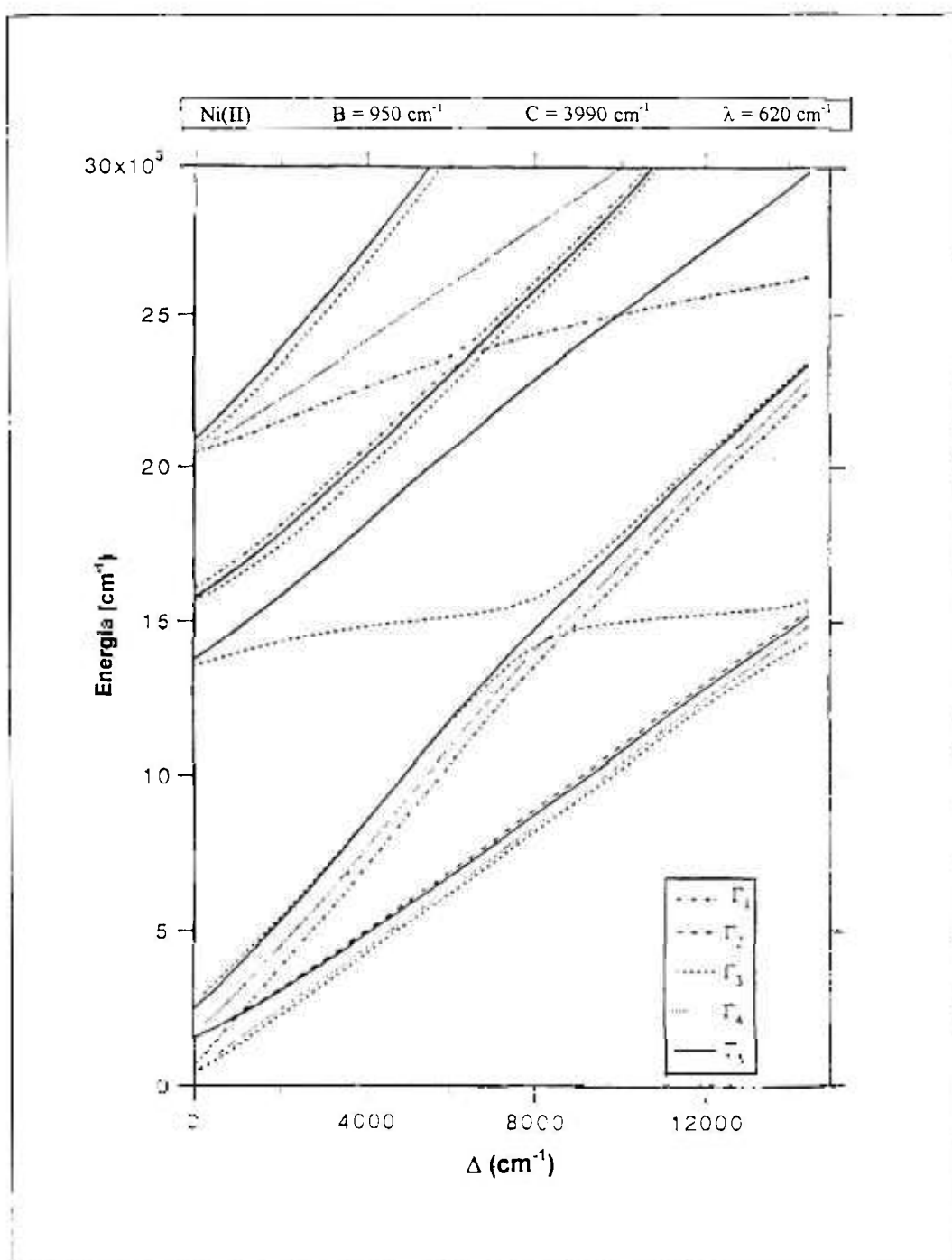
Os resultados encontrados experimentalmente ($\Delta = 8474,5 \text{ cm}^{-1}$, $B=957,69 \text{ cm}^{-1}$ e $C=3921,14 \text{ cm}^{-1}$) são concordantes com os encontrados através dos cálculos teóricos ($\Delta \cong 8000 \text{ cm}^{-1}$, $B = 950 \text{ cm}^{-1}$ e $C = 3900 \text{ cm}^{-1}$). O valor de $\gamma = C/B = 4.4$, obtido experimentalmente, é bem razoável, uma vez que $\gamma = 4,7$ para o íon livre. O valor de B foi reduzido de 7 %, em relação ao do íon livre ($B_{\text{ion livre}} = 1030 \text{ cm}^{-1}$); enquanto o valor de C foi reduzido de 13 % ($C_{\text{ion livre}} = 4850 \text{ cm}^{-1}$). O valor encontrado para o campo ligante cúbico do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ é aproximadamente 15 % maior do que os outros sistemas NiF_6^{-4} .

Seção V.6 - Absorção Óptica das Fluoperovskitas KZnF_3 Dopadas com Níquel e Cobalto Divalentes

Iniciamos nossos estudos de materiais do tipo fluoperovskitas em cristais de KZnF_3 dopados com íons de Co^{2+} e de Ni^{2+} . Escolhemos esta matriz por apresentar características muito semelhantes as do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. Nesta seção mostraremos resultados obtidos nas medidas de absorção óptica para estas fluoperovskitas que já foram amplamente estudadas.



Figuras V.9: Diagrama representando os estados eletrônicos do Ni^{2+} no cristal de BaLiF_3 , com os valores calculados para o campo ligante octaédrico Δ sem considerar o acoplamento spin-órbita [104].



Figuras V.10: Diagrama representando os estados eletrônicos do Ni²⁺ no cristal de BaLiF₃, com os valores calculados para o campo ligante octaédrico Δ para acoplamento spin-órbita diferente de zero. O primeiro estado excitado é dividido nas quatro componentes de acoplamento spin-órbita, em ordem ascendente, Γ₃, Γ₄, Γ₅, Γ₂ [104].

Seção V.6.1 - $KZnF_3:Ni^{2+}$

Os espectros de absorção típicos do $KZnF_3:Ni^{2+}$ são mostrados na **Figura V.12** e apresentam as cinco bandas de absorção características dos íons de níquel divalentes em sítios octaédricos, na região espectral estudada. No cristal de $KZnF_3$ os íons de Ni^{2+} substituem os sítios dos íons de Zn^{2+} (simetria O_h).

No espectro de absorção óptica do $KZnF_3:Ni^{2+}$, à temperatura ambiente, três bandas se destacam. Uma das bandas é centrada em 420 nm, apresenta densidade óptica (D.O.) de 0,09 e corresponde a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$, temos outra banda centrada em 800 nm (0,05 D.O.), que é devida a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$, e outra na região de 1300 nm correspondendo a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$. Os cristais podem ser bombeados ópticamente com a linha de 1,3 μm do laser de Nd:YAG. A seção de choque de absorção à temperatura ambiente para a banda de 420 nm é de $12,6 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}$ e para a banda de 800 nm é de $1,57 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}$. À 77 K podemos observar um deslocamento destas bandas para comprimentos de onda menores, ou seja, 400 e 760 nm, respectivamente. Para a banda do infravermelho é difícil precisar a posição de pico uma vez que ela é muito alargada. À 10 K, além destas bandas, podemos observar duas linhas finas, eletrônicas puras, em 1515 nm ($6600,6 \text{ cm}^{-1}$) e 1550 nm ($6451,6 \text{ cm}^{-1}$), que aparecem na parte de menor energia da banda do infravermelho. Note que para o cristal de $KZnF_3:Ni^{2+}$ nós observamos somente duas linhas finas intensas na absorção, correspondentes à transições entre as componentes spin-órbita do primeiro estado excitado ${}^3T_{2g}$ e o estado fundamental ${}^3A_{2g}$, as outras duas transições não foram observadas, por serem realmente muito mais fracas, mas existem relatos na literatura sobre a posição das mesmas [94, 95, 96].

A transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado (${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$) é permitida por dipolo magnético. A banda centrada em 800 nm, correspondendo à transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$, apresenta um caráter de dipolo elétrico perturbado vibracionalmente.

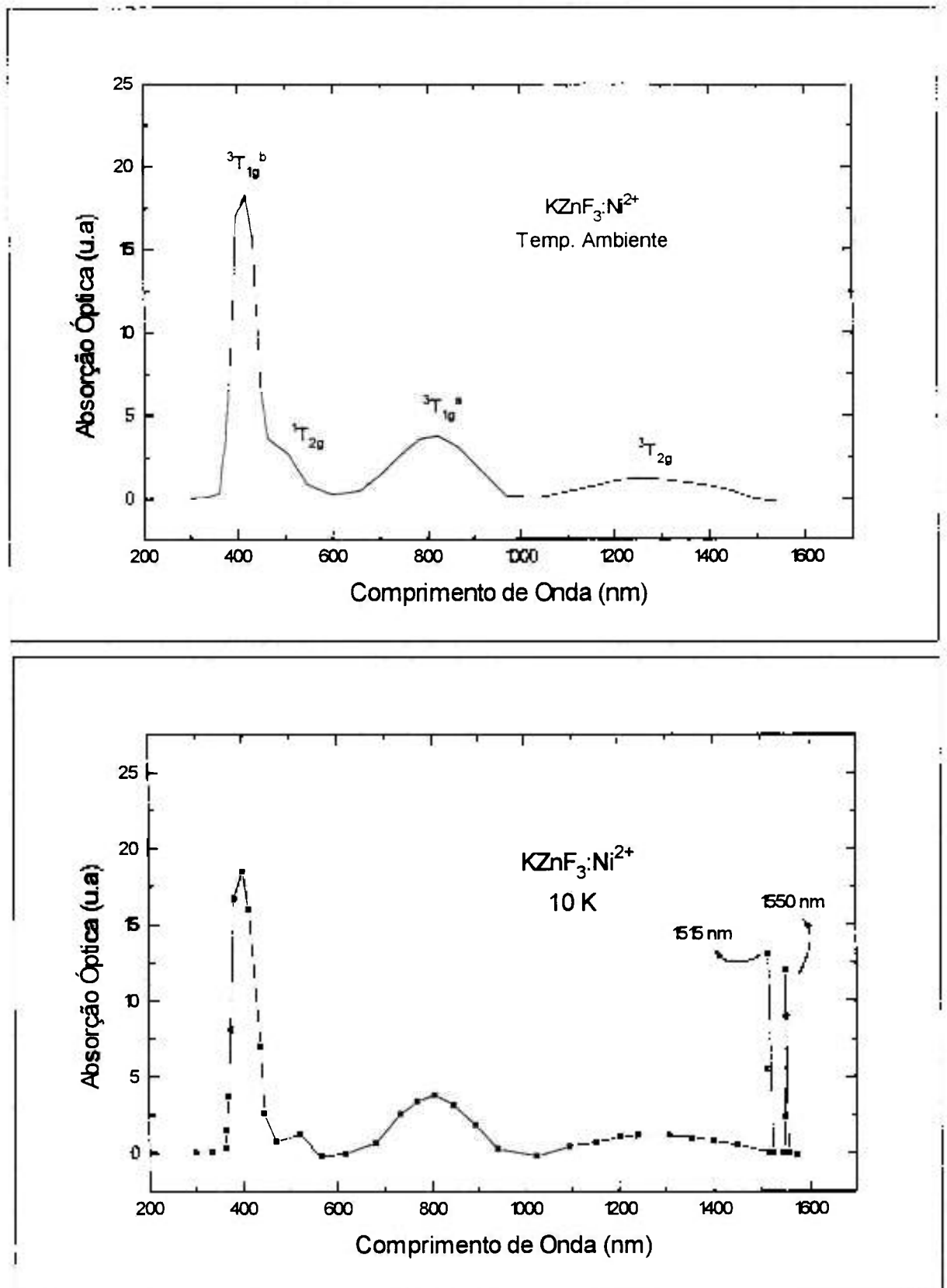


Figura V.11: Espectros de absorção do cristal de $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$, à temperatura ambiente (parte superior) e à temperatura de 10 K (parte inferior).

Seção V.6.2 - $KZnF_3:Co^{2+}$

Na **Figura V.12** apresentamos os espectros de absorção óptica típicos de cristais de $KZnF_3:Co^{2+}$. À temperatura ambiente temos uma banda centrada em 1425 nm apresentando 0,13 D.O., correspondendo à transição laser no infravermelho ${}^4T_{1g}({}^4F) \Rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ que pode ser bombeada com um laser de Nd:YAG operando em modo contínuo em 1,32 μm . Em 525 nm (0,48 D.O.) temos a transição ${}^4T_{1g}({}^4F) \Rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ que pode ser bombeada com a saída de um laser de Argônio na linha de 514,5 nm. A temperaturas mais baixas (77K) podemos notar um aumento na absorção desses cristais e um deslocamento dos picos para regiões de frequências mais baixas. À 10K temos o surgimento de linhas finas eletrônicas puras, em 1495 nm (6688 cm^{-1}) e 1515 nm (6600 cm^{-1}), e um pequeno deslocamento na posição de pico das bandas para 1350 nm (0,13 D.O.) e 520 nm (0,365 D.O.), respectivamente (**Figura V.13**). Em 465 nm temos uma banda com 0,11 de densidade óptica.

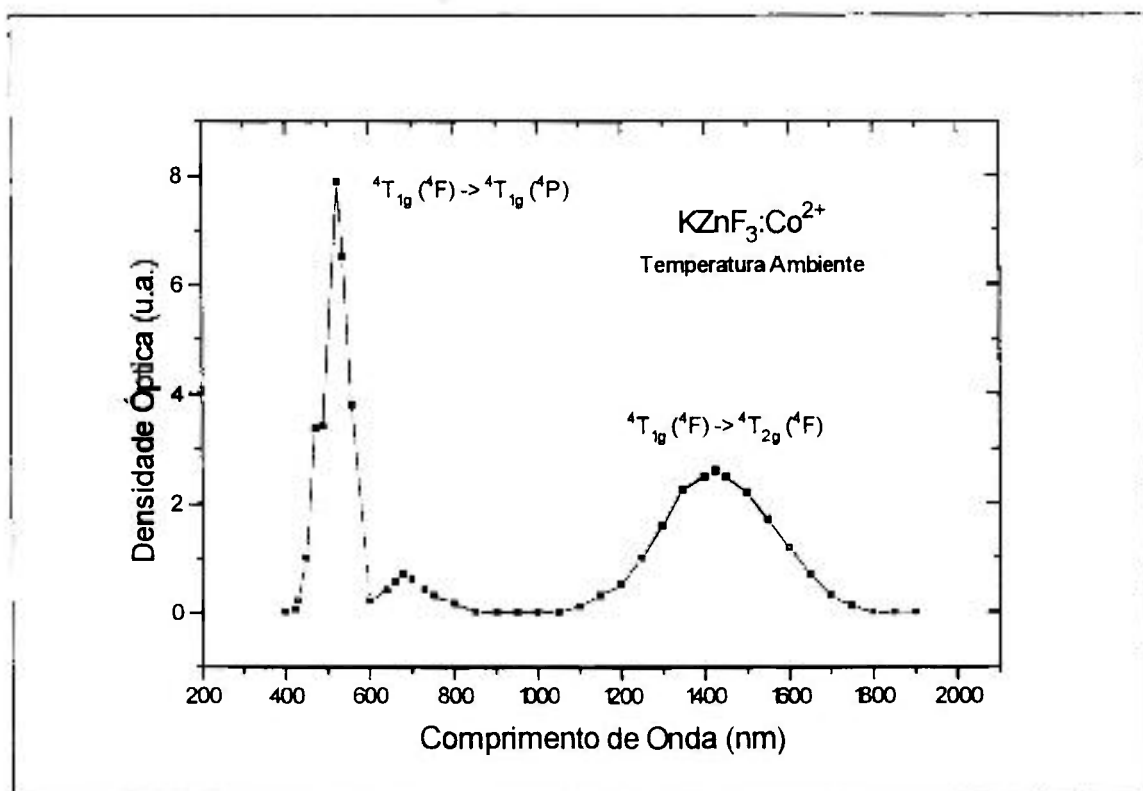


Figura V.12: Espectro de absorção do cristal de $KZnF_3:Co^{2+}$, à temperatura ambiente.

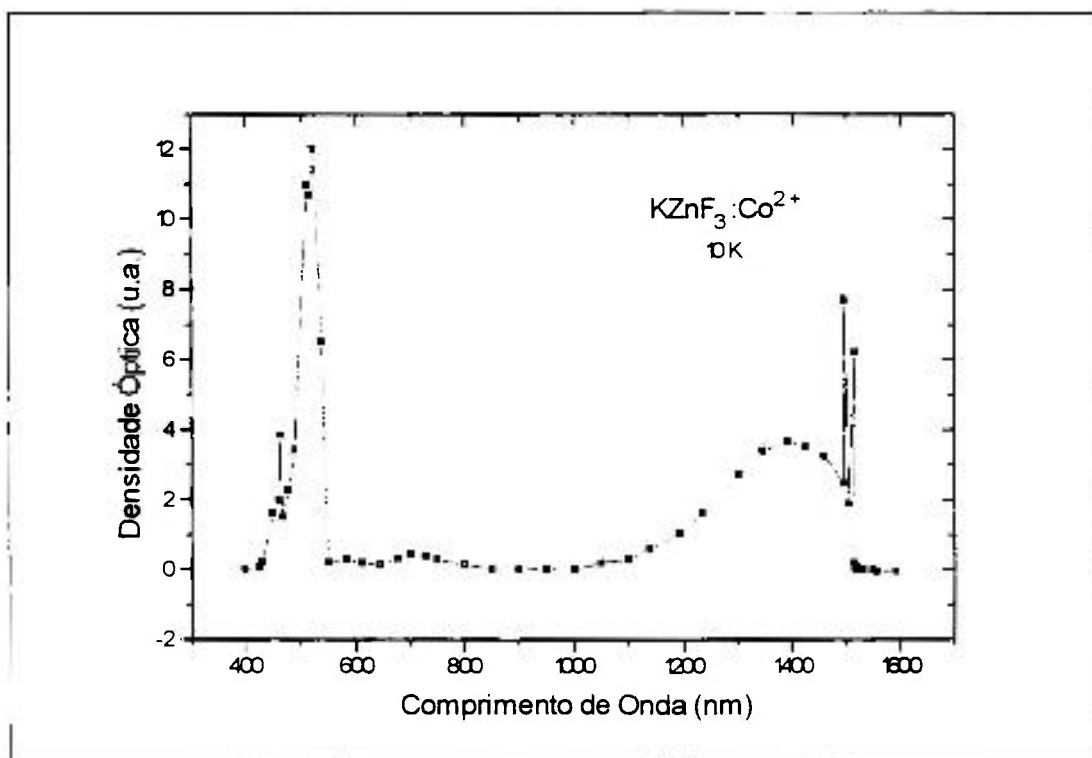


Figura V.13: Espectro de absorção do cristal de $KZnF_3:Co^{2+}$, à temperatura de 10 K.

A secção de choque de absorção à temperatura ambiente é da ordem de $8,61 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}$ para a banda de 1425 nm e $2,53 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}$ para a de 525 nm. Enquanto que as secções de choque à 10K são $8,6 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}$ (1350 nm) e $2,25 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}$ (520 nm). As secções de choque de absorção do íon de Co^{2+} são baixas porque as transições envolvidas são basicamente de natureza de dipolo magnético [105].

Seção V.7 - Conclusões

Os espectros de absorção observados para os cristais de $BaLiF_3:Ni^{2+}$ são característicos do Ni^{2+} em sítios octaédricos, apresentando cinco bandas de absorção, assim como observamos cinco bandas para o cristal de $KZnF_3:Ni^{2+}$. As bandas observadas para o cristal de $KZnF_3:Co^{2+}$ também obedecem a regra de substituição em sítios octaédricos. É

evidente que existem diferenças fundamentais entre os espectros de absorção destes cristais, pois um apresenta o íon dopante com configuração eletrônica $3d^8$ (Ni^{2+}) e o outro com configuração eletrônica $3d^7$ (Co^{2+}).

A banda de absorção no infravermelho do cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ apresenta largura $\Delta E/E \sim 30\%$, correspondente a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$, que é permitida por absorção de dipolo magnético da radiação, em contraste com as outras transições. Dessa maneira linhas eletrônicas puras podem ser observadas pois aparecem com grandes intensidades no espectro de absorção óptica.

Os espectros de absorção realizados a baixas temperaturas apresentam-se bastante estruturados. Particularmente, observamos quatro linhas finas localizadas na extremidade de menor energia da banda de absorção do infravermelho. A interpretação para essas linhas é que elas sejam provenientes de transições entre as componentes spin-órbita eletrônicas puras do estado excitado (${}^3T_{2g}$) para o estado fundamental [94], por analogia com os cristais de $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$ e $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$. Duas dessas linhas, 1247 nm ($8019,3\text{ cm}^{-1}$) e 1330 nm ($7518,0\text{ cm}^{-1}$), também foram observadas no espectro de emissão feito a baixas temperaturas. Seguindo os mesmos argumentos dados na referência [106], nós atribuímos um caráter de dipolo magnético a banda centrada em 1180 nm (${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$). As linhas estreitas *no-phonon* correspondem a transições eletrônicas puras entre as componentes spin-órbita do nível ${}^3T_{2g}$.

Existe uma sobreposição de bandas na região de 700 nm dificultando a interpretação da natureza das mesmas. Por analogia com o $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ atribuímos um caráter de dipolo elétrico induzido por perturbações vibracionais à banda ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$ e sabemos que ela é permitida por quadrupolo elétrico. A banda correspondente a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$ apresenta também um caráter de dipolo elétrico, além de uma linha eletrônica pura, intensa, que surge da mistura spin-órbita do estado 1E_g com o estado ${}^3T_{1g}^a$. Isto significa que tanto mecanismos de dipolo elétrico e magnético podem operar nessa banda de absorção e uma origem eletrônica pura (dipolo magnético) deve ser observada juntamente com uma parte de dipolo elétrico perturbada vibracionalmente da banda.

As magnitudes das transições são da ordem esperada, uma vez que estas transições são proibidas pela regra de Laporte [34], que proíbe transições entre estados diferentes de uma configuração *d*. As transições esperadas para íons em meios octaédricos são

geralmente fracas, a menos que o íon metálico não esteja centralizado no seu sítio. Existem ainda duas transições proibidas por spin ($^3A_{2g} \Rightarrow ^1E_g, ^1T_{2g}$) que geralmente são cerca de 100 vezes mais fracas do que as transições centro-simétricas, íons coordenados octaetricamente. Teoricamente, as transições permitidas por spin e pela regra de seleção de Laporte são cerca de 10000 vezes mais intensas que as proibidas. Transições de quadrupolo elétrico são pelo menos 30 vezes menos intensas que as transições de dipolo magnético.

CAPÍTULO VI

PROCESSOS DE LUMINESCÊNCIA

Seção VI.1 - Introdução

Cristais dopados com Ni^{2+} em sítios octaédricos mostram geralmente uma banda de emissão alargada vibronicamente na região do infravermelho próximo ($1,5 \mu\text{m} - 1,7 \mu\text{m}$), a qual pode ser usada como laser de estado sólido sintonizável, além de bandas de emissão na região visível do espectro. Particularmente, existem vários estudos sobre a operação laser sintonizável dos íons de Ni^{2+} em diversas matrizes [22, 42, 59, 60, 61]. Embora cristais de Ni^{2+} em simetria octaédrica estejam sendo estudados desde 1963, quando foi obtida pela primeira vez a ação laser do Ni^{2+} em MgF_2 [6], ainda não foi observada a ação laser contínua à temperatura ambiente. Nesse capítulo relatamos os estudos da luminescência do cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, que é um forte candidato a meio laser ativo, bem como algumas medidas feitas, a título de comparação, para os cristais de $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ e $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$.

Como em outras fluoperovskitas dopadas com Ni^{2+} (KZnF_3 e KMgF_3) [17, 107], três bandas pertencendo a este íon em sítios octaédricos são observadas no espectro de luminescência do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$: duas no infravermelho próximo e uma no visível.

Seção VI.2 - Emissão no Infravermelho do Cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$

Para esta série de medidas da emissão do cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$ utilizamos um laser de Nd:YAG (modelo 116 - *Quantronix*) operando em $1,064 \mu m$, que possibilita a excitação na banda de absorção fundamental, centrada em 1180 nm (à temperatura ambiente). A luminescência foi coletada em geometria perpendicular e dispersada com um monocromador (*Spex 1870*- $0,5 \text{ m}$ - grade 600 ranhuras/mm - blaze 1250 nm). A detecção foi feita com um detector de InSb (model J10D - *Judson Infrared Inc.*) refrigerado (77 K), ou um detector de Germânio, e um amplificador síncrono (*lock-in* - model 5209 - *EG&G Princeton Applied Research*). Na **Figura VI.1** apresentamos o esquema do arranjo experimental utilizado nestas medidas.

Obtivemos uma banda de emissão larga ($\Delta\nu = 4 \times 10^{13} \text{ Hz}$) e intensa, centrada em $1,5 \mu m$, correspondendo à transição entre o primeiro estado excitado, ${}^3T_{2g}$, e o estado fundamental, ${}^3A_{2g}$. O espectro da emissão no infravermelho do cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$, à temperatura ambiente, é mostrado na **Figura VI.2**. Note que o ajuste dos dados resulta numa forma aproximadamente gaussiana para esta banda. Esta emissão pode ser observada pelo bombeio em qualquer uma das bandas de absorção, indicando que tanto por processos de relaxação como por processos de emissão o nível ${}^3T_{2g}$ é populado.

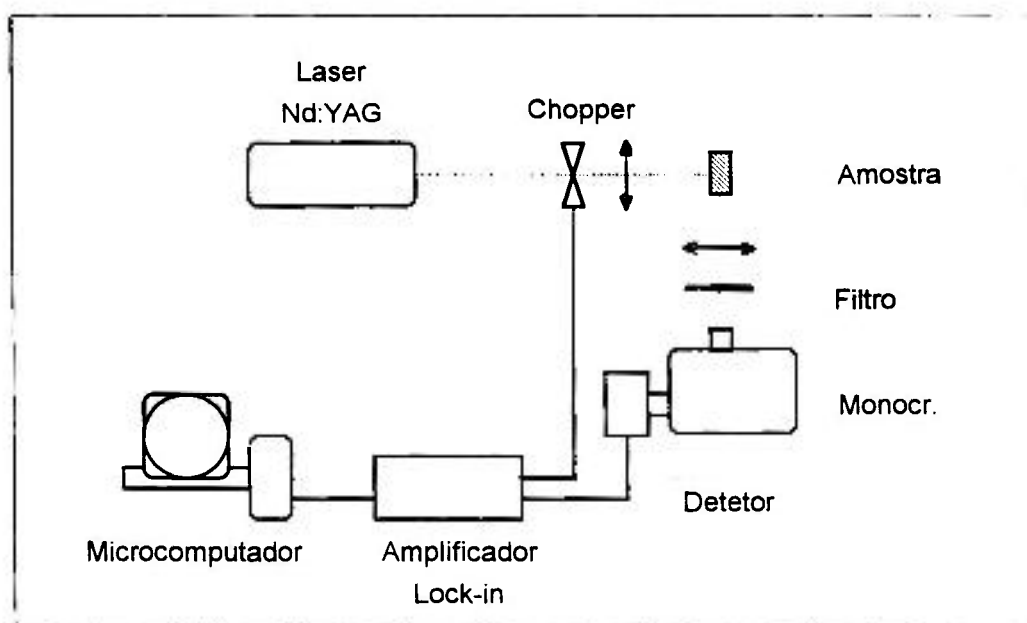


Figura VI.1. Esquema do aparato experimental para espectroscopia de emissão.

Desse modo, podemos utilizar diferentes fontes de excitação. No caso, também utilizamos um laser de Kriptônio (model 400-K3 - *Coherent Inc.*) operando em 647,5 nm, um laser de He-Ne (632,8 nm), um laser de Corante (RD-640) bombeado por um laser de Nitrogênio (*Photonics*), os quais bombeiam as bandas que se sobrepõem na região de 700 nm. Para a excitação da banda centrada em 390 nm utilizamos um laser de Argônio (*Spectra Physics*) operando na região do UV (multi-linha 351.1 -363.8 nm), ou o laser de Corante (C-450) bombeado pelo laser de Nitrogênio. Foram utilizadas também lâmpadas de Xenônio (*Cermax*) e Halogênio (*Phillips*) com seleção de comprimentos de onda através de filtros ópticos adequados ou monocromadores, ou a combinação de ambos.

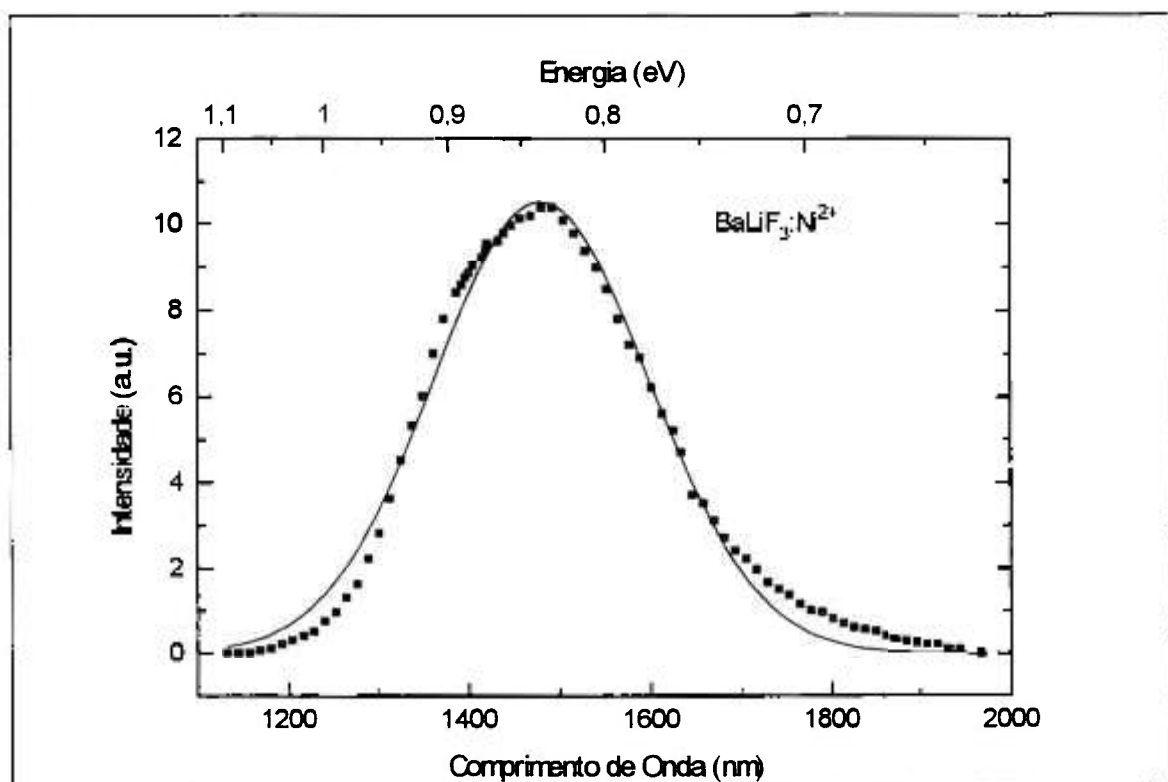


Figura VI.2: Espectro de emissão do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ à temperatura ambiente (bombeamento com laser de Nd:YAG).

Para medidas a baixas temperaturas as amostras foram colocadas em um criostato de ciclo fechado de gás Hélio (Displex CS-202 da *Air Products*) que permite a variação da temperatura de 300 K à 10 K. Também foram feitas medidas em função da temperatura com as amostras colocadas em um criostato de imersão de Hélio líquido (DOM), possibilitando medidas no intervalo de 300 K a 2 K.

Os espectros de emissão, que à temperatura ambiente apresentam uma forma aproximadamente gaussiana, a baixas temperaturas consistem de uma banda alargada vibronicamente, fortemente estruturada, centrada em 1,5 μm , apresentando várias linhas finas. Para temperaturas menores que 100 K podemos notar claramente a estrutura da banda. Na Figura VI.3 mostramos o comportamento da banda de emissão em função da variação de temperatura. Com o aumento da temperatura, de 10 K à temperatura ambiente, observamos um pequeno deslocamento para a região de maiores comprimentos de onda (“*red shift*”).

Pudemos observar que o comportamento da banda em função da temperatura é semelhante tanto para o bombeio em 1064 nm (laser de Nd:YAG), quanto para o bombeamento em 647 nm (laser de Kriptônio).

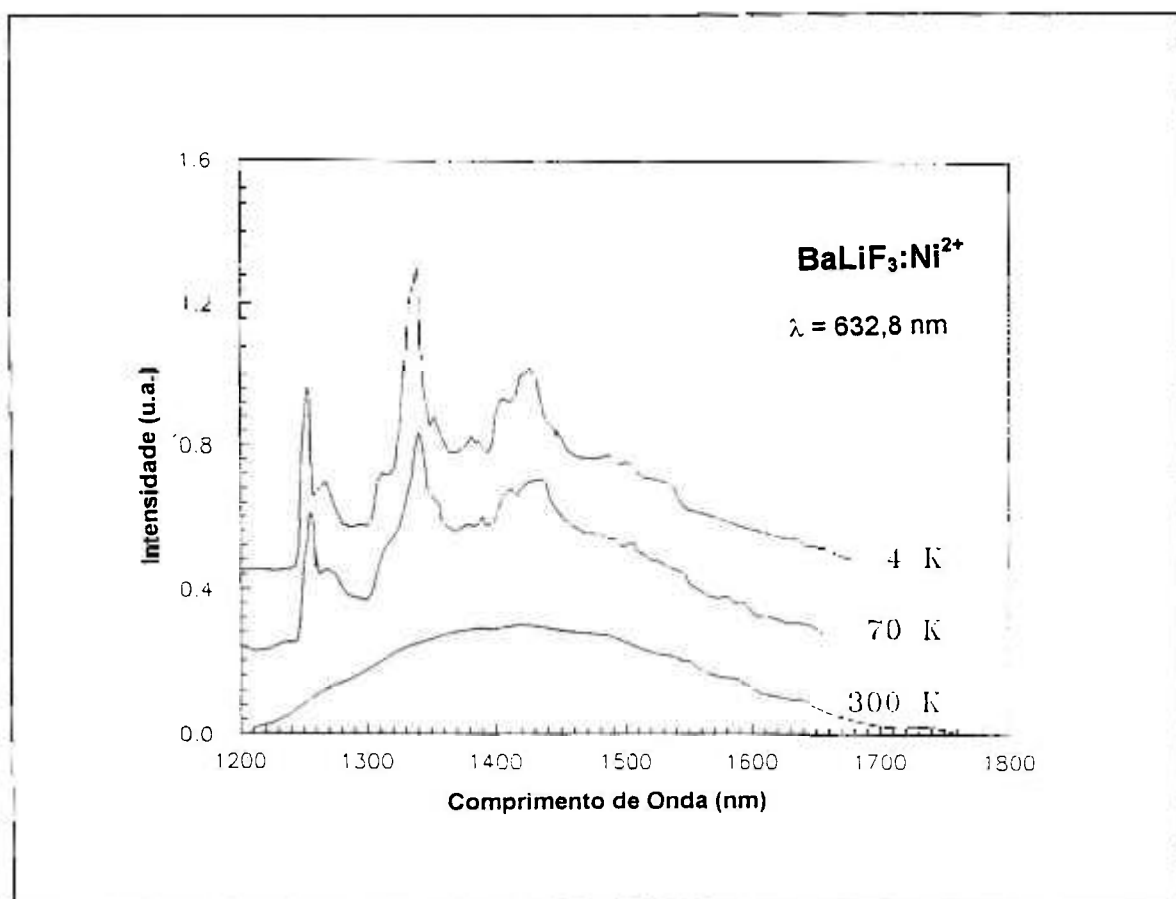


Figura VI.3: Comportamento da emissão do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ em função da temperatura para o bombeamento com o laser de He-Ne.

A estrutura para a emissão no infravermelho (temperatura de 10 K) é mostrada na **Figura VI.4**. O primeiro estado excitado (${}^3T_{2g}$) é dividido em quatro componentes spin-órbita ($\Gamma_2, \Gamma_5, \Gamma_4, \Gamma_3$), ao passo que, o estado fundamental (${}^3A_{2g} \equiv \Gamma_5$) permanece degenerado. Podemos notar claramente que duas das linhas finas observadas no espectro de absorção, na banda associada a transição entre os níveis ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$, coincidem com as linhas observadas no espectro de emissão. A primeira linha fina da emissão (1247 nm) corresponde a transição da componente spin-órbita Γ_5 do estado ${}^3T_{2g}$ para o estado fundamental, ${}^3A_{2g}$. Também observamos a linha em 1330 nm correspondente a transição spin-órbita Γ_3 do estado ${}^3T_{2g}$. Não foram observadas as outras duas linhas eletrônicas puras (Γ_2 e Γ_4). Os resultados estão de acordo com as medidas em outros materiais [106].

Os níveis Γ_5 e Γ_3 são os mais populados mesmo a baixas temperaturas ($kT(10K) \cong 6,7 \text{ cm}^{-1}$), pois existe uma coincidência entre a energia de separação entre os níveis Γ_2 e Γ_5 e, Γ_4 e Γ_3 (de aproximadamente $130 \text{ cm}^{-1} \pm 10\%$), com os fônons da rede com pico em aproximadamente 160 cm^{-1} (ver **Figura IV.6**), que aumenta a probabilidade de ocupação destes níveis, tornando estas linhas mais intensas na emissão.

Na **Figura VI.4** indicamos as origens de Γ_5 (1247 nm) como 0 e Γ_3 (1330 nm) como 0', os valores das energias estão indicados na **Tabela VI.1**.

Se assumirmos a possibilidade da existência de dois sítios diferentes, a linha em 1247 nm pode ser associada a uma linha de fônons zero correspondente a um sítio e a outra linha, de 1330 nm, a linha de fônons zero correspondente ao outro sítio. A forte origem em 1247 nm coincide com a transição $\Gamma_5 ({}^3A_{2g}) \Rightarrow \Gamma_3 ({}^3T_{2g})$ na absorção. Isto confirma a natureza do estado $\Gamma_3 ({}^3T_{2g})$ como sendo o menor nível do estado excitado e indica que as características mais fracas observadas nos espectros de absorção e MCD são devidas a impurezas. Com a separação entre as duas linhas é semelhante ($\cong 160 \text{ cm}^{-1}$), esta impureza deve ser um sítio minoritário do íon de Ni^{2+} com um campo ligante octaédrico mais fraco. Como a emissão ocorre de um estado com energias maiores do que as linhas de impureza, isto significa que não existe transferência de energia suficiente entre estas duas espécies a 10 K. A luminescência é atribuída a transição $\Gamma_3 ({}^3T_{2g}) \Rightarrow \Gamma_5 ({}^3A_{2g})$. Ela é dominada por uma progressão em 490 cm^{-1} de vibrações totalmente simétricas (*stretch*). O aparecimento de modos adicionais de 130 cm^{-1} pode ser devido a origem vibrônica t_{1u} [18].

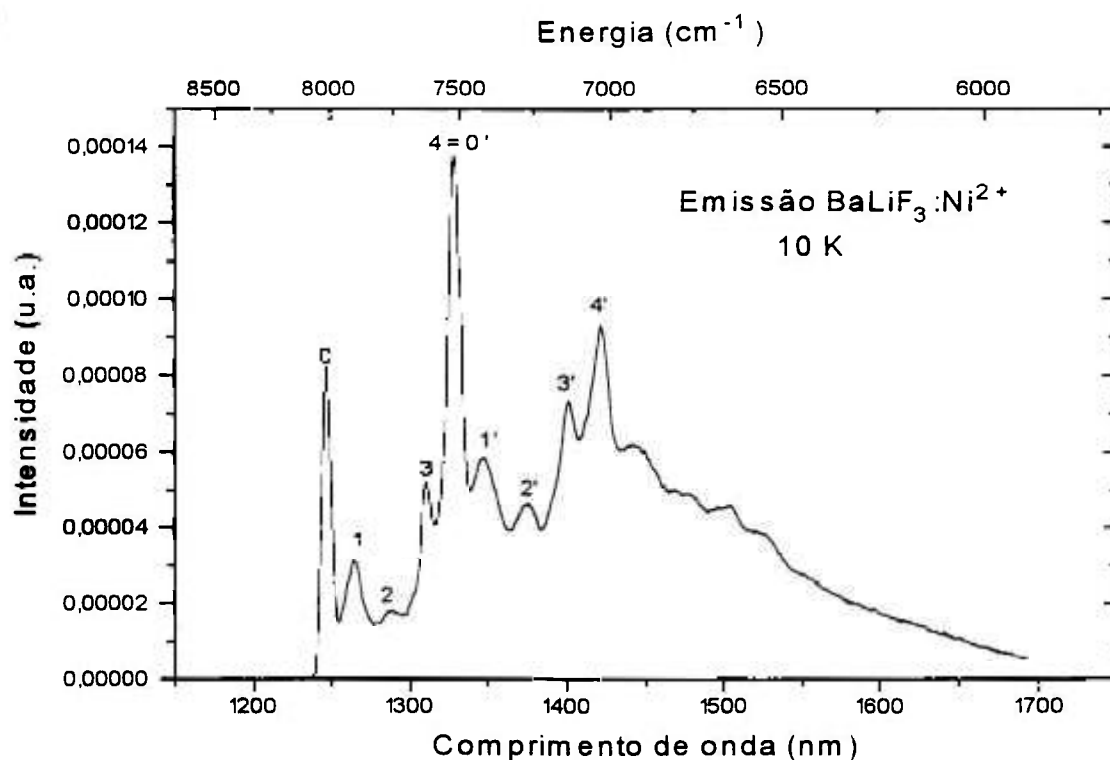


Figura VI.4: Espectro de emissão do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ à temperatura de 10 K (bombeamento com laser de Nd:YAG).

Tabela VI.1: Energias observadas a partir das origens indicadas por zero (0).

POSIÇÃO	ENERGIA (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
0	8022	
1	7907	(0 - 1) 115
2	7763	(1 - 2) 144
3	7635	(2 - 3) 128
4 = 0'	7524	(3 - 4) 111
1'	7419	(0' - 1') 105
2'	7277	(1' - 2') 142
3'	7137	(2' - 3') 140
4'	7026	(3' - 4') 111

Portanto, no espectro de emissão a baixas temperaturas observamos que a banda vibrônica é composta de uma série de bandas laterais com energia de fônon de 130 cm^{-1} , apresentando uma pequena dispersão, e os picos desta bandas foram identificados como as transições para as componentes vibracionais do estado fundamental.

Dos espectros de absorção e fluorescência do Ni^{2+} em BaLiF_3 , KMgF_3 , KZnF_3 e MgF_2 fica evidente que a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$ tem uma intensidade de dipolo magnético apreciável em compostos octaédricos de níquel.

O caráter de dipolo magnético permitido desta banda (${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$) foi demonstrado, seguindo os mesmos argumentos dados na referência [106] para determinar o caráter desta transição para o cristal de $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

Existem dois critérios que tornam possível a distinção entre mecanismos de dipolo elétrico e dipolo magnético: o primeiro, é a coincidência entre as origens dos espectros de absorção e fluorescência, e o segundo, é a polarização do espectro de absorção em um cristal uniaxial [para transições de dipolo magnético as transições do espectro σ (paralela ao eixo c do cristal) devem coincidir com as do espectro π (perpendicular ao eixo c do cristal)]. Nós utilizamos o primeiro critério que se aplica a cristais cúbicos (KMgF_3 , KZnF_3 , BaLiF_3), os dois critérios podem ser aplicados em cristais tetragonais.

Para os cristais de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ das quatro linhas finas observadas na banda de absorção correspondente a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$ no espectro a 10 K, duas foram observadas no espectro de fluorescência a 10 K. Então as linhas de absorção representam transições eletrônicas puras permitidas e são então de natureza de dipolo magnético. A **Figura VI.5** mostra a coincidência entre os espectros de absorção e luminescência do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

Concluimos que esta banda apresenta um *carácter de dipolo magnético*, que fica evidente pela coincidência das origens dos espectros de absorção e emissão, analogamente aos cristais de KMgF_3 e KZnF_3 dopados com Ni^{2+} .

Além da emissão centrada em $1,5 \mu\text{m}$, são observadas outras duas com máximos de intensidade em 480 nm (“emissão verde”) e 740 nm (“emissão vermelha”). Todas as energias das transições observadas estão de acordo com o modelo de Tanabe-Sugano.

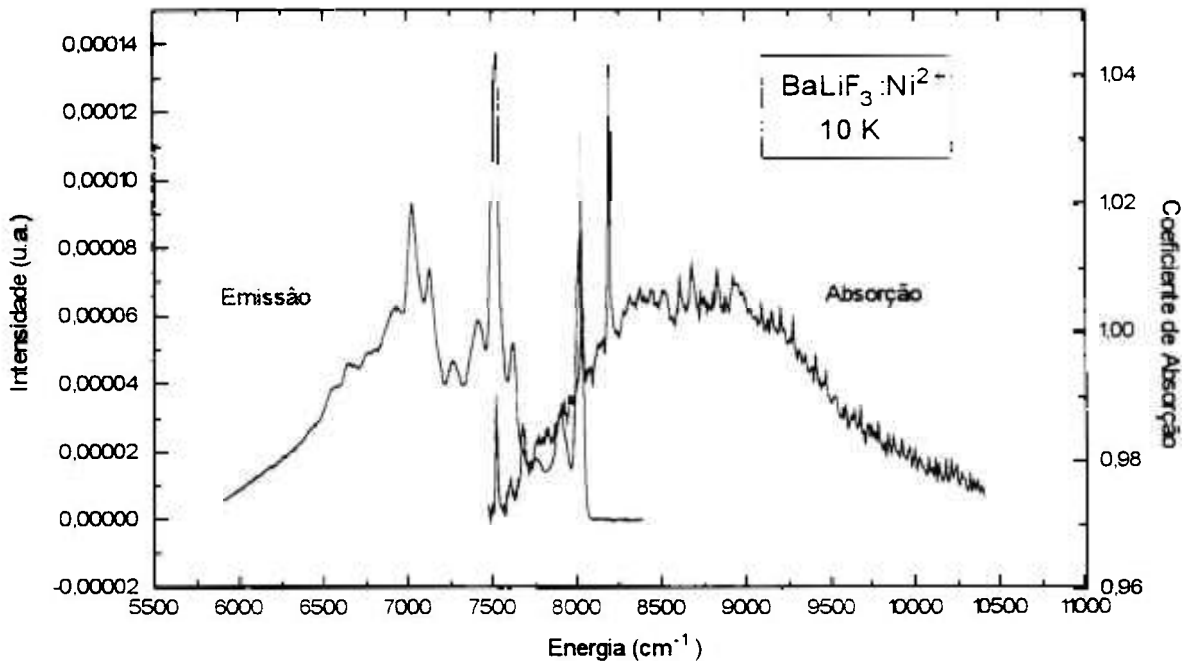


Figura VI.5: Coincidência entre os espectros de absorção e emissão do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, à temperatura de 10 K, para a transição $(^3A_{2g} \leftrightarrow ^3T_{2g})$ no $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

Seção VI.3 - Emissão “Vermelha” do Cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$

A banda centrada em 740 nm foi observada bombeando-se tanto a banda de absorção com pico em 390 nm, correspondente a transição $^3A_{2g} \Rightarrow ^3T_{1g}$ quanto a banda com pico em 450 nm, correspondente a transição $^3A_{2g} \Rightarrow ^1T_{2g}$. Na **Figura VI.6** mostramos um espectro de emissão desta banda (740 nm) quando bombeada com um laser de Argônio na linha de 457.9 nm. Como em outras fluoroperovskitas a banda correspondente a esta transição está localizada na região espectral do vermelho e muitos autores referem-se a esta banda como sendo a “emissão vermelha” do Ni^{2+} , mesmo quando ela se encontra já no infravermelho [107].

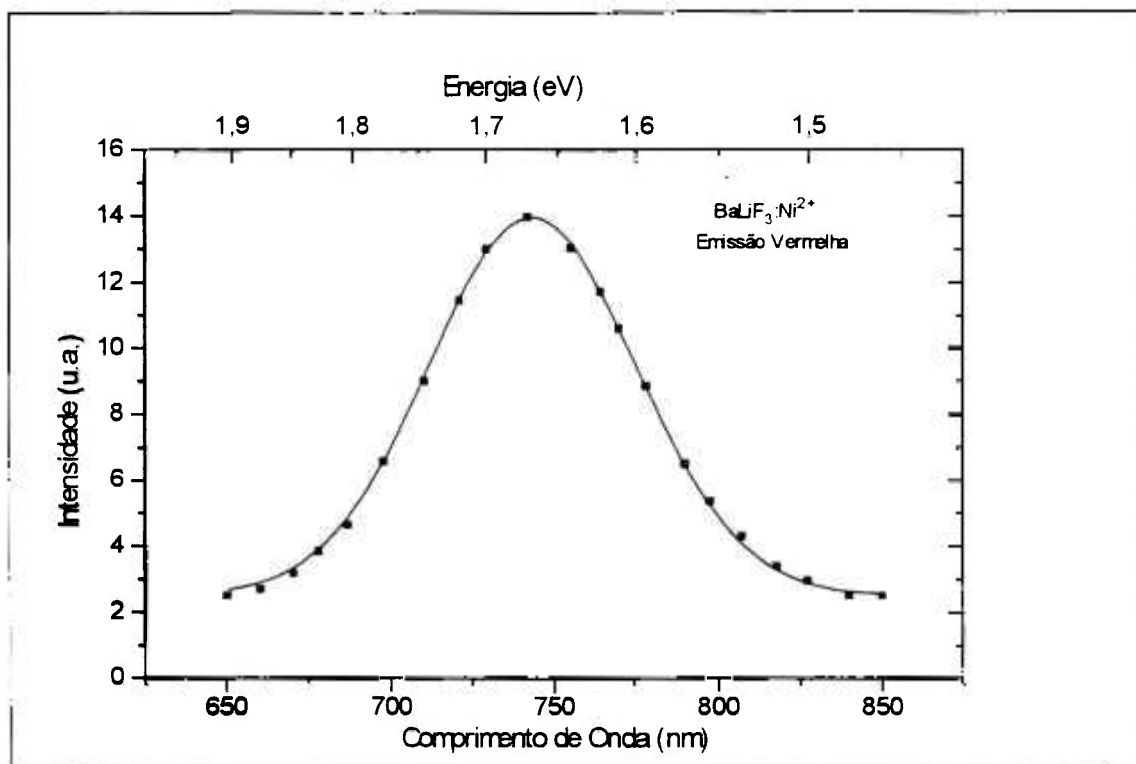


Figura VI.6: Espectro de emissão do $BaLiF_3:Ni^{2+}$ (vermelha), à temperatura ambiente, bombeado com um laser de Argônio na linha de 457.9 nm.

Seção VI.4 - Emissão “Verde” do Cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$

A emissão no visível, com pico em 480 nm, foi observada pela primeira vez usando como fonte de bombeamento uma lâmpada de Xenônio (150 Watts - *Cermax*) monocromatizada em 390 nm por um monocromador *Jarrel-Ash*. Excitando-se o cristal com um laser de Argônio operando na região do ultravioleta (multi-line; 351.1 - 363.8 nm) também obtivemos esta banda, representada na **Figura VI.7**, mostrando o espectro de luminescência na região visível, à temperatura ambiente, chamado de “emissão verde” do Ni^{2+} .

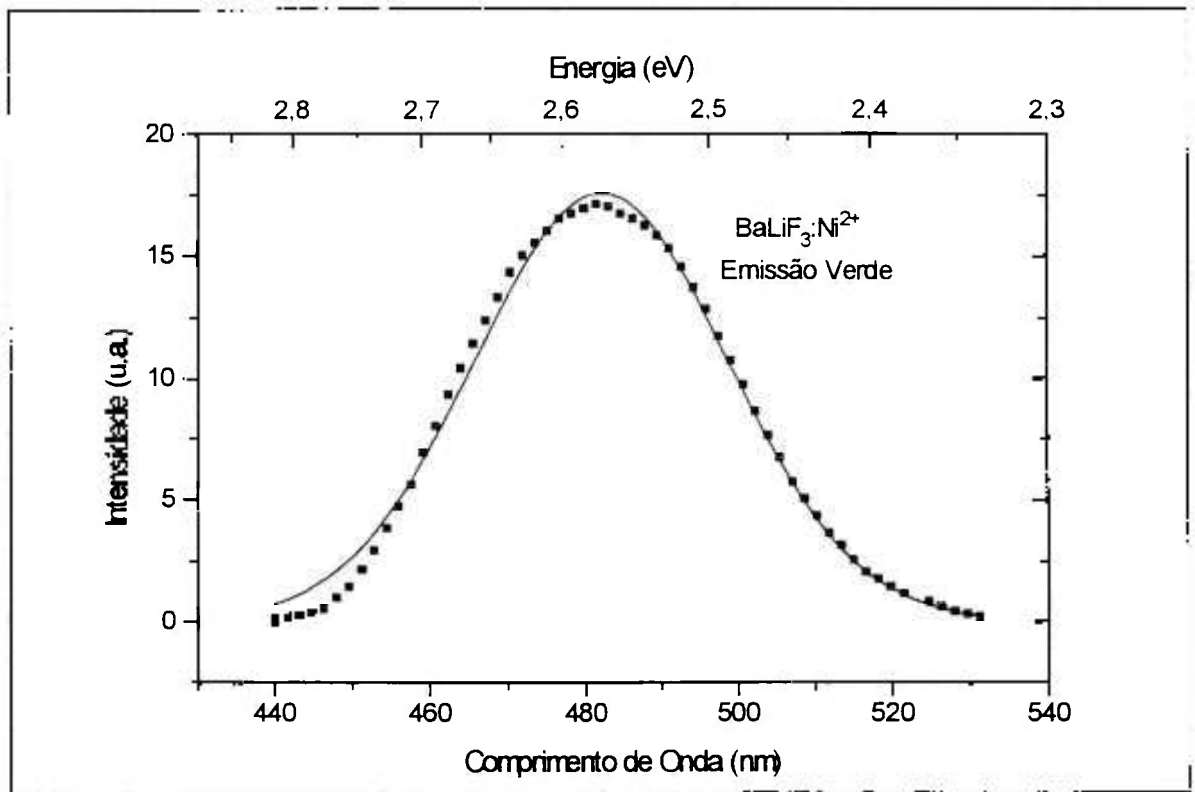


Figura VI.7: Espectro de emissão do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ (verde), à temperatura ambiente, bombeado com um laser de Argônio operando na região do ultravioleta (multi-line; 351.1 - 363.8 nm).

Através de medidas de tempo de decaimento e excitação foi confirmado que estas duas emissões (verde e vermelha) tem origem no mesmo nível ($^1T_{2g}$).

Os íons de Ni^{2+} que se encontram no estado excitado $^3T_{1g}^b$ (25000 cm^{-1}) decaem não radiativamente para o estado $^1T_{2g}$ do qual ambas emissões tem origem. A banda mais energética (480 nm) resulta de uma transição que termina no estado fundamental ($^3A_{2g}$), enquanto a transição de menor energia (740 nm) termina no primeiro estado excitado ($^3T_{2g}$). Vehse e colaboradores [107] observaram em outros materiais do tipo perovskitas emissões na região verde e vermelha do espectro, e seguindo os mesmos critérios chegamos às mesmas conclusões.

A emissão verde ($^1T_{2g} \Rightarrow ^3A_{2g}$) não muda significativamente sua forma e magnitude e mostra uma largura de banda muito estreita, da mesma forma que a banda de absorção em 390 nm. A intensidade da banda com pico em 480 nm (verde) é maior do que a da banda com pico em 740 nm (vermelha), por um fator de aproximadamente dez vezes.

Seção VI.5 - Emissões dos Cristais de $KZnF_3:Ni^{2+}$ e $KZnF_3:Co^{2+}$

Seção VI.5.1 - Emissões do Cristal de $KZnF_3:Ni^{2+}$

A fluoroperovskita $KZnF_3$ dopada com Ni^{2+} apresenta emissões na região visível, em 500 nm ($20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) e 700 nm ($13 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$), e na região do infravermelho, 1700 nm ($6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) [17, 107, 108, 109]. Essas emissões foram relacionadas com as transições ${}^1T_{2g} \Rightarrow {}^3A_{2g}$, ${}^1T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$ e ${}^3T_{2g} \Rightarrow {}^3A_{2g}$, respectivamente.

Para a detecção da luminescência na região do infravermelho, 1700 nm os cristais foram bombeados com um laser de Nd:YAG (*modelo 116 - Quantronix*) operando em 1,32 μm . A luminescência foi coletada em geometria perpendicular e dispersada por um monocromador (*SPEX - 0.5m - grade 300 gr/mm*). Utilizamos detectores de PbS.

A banda de luminescência tem uma forma espectral simples à temperatura ambiente, como mostra a **Figura VI.8**, pois muitos níveis de fônons estão em interação tanto no estado fundamental como no excitado dos níveis eletrônicos. Uma consequência deste tipo de emissão é um espectro praticamente liso, mascarando detalhes da estrutura vibracional. À 77K temos um aumento significativo na intensidade de emissão. A 15 K temos mais detalhes da estrutura vibracional [17] (**Figura VI.9**). A largura de banda espectral do monocromador de detecção é de aproximadamente 20 cm^{-1} . A primeira linha fina no espectro de emissão corresponde a uma das linhas eletrônicas puras observadas no espectro de absorção. Os outros picos são identificados com fônons com o primeiro pico em 165 cm^{-1} , o mais facilmente identificado [109].

As emissões na região visível foram obtidas com excitação na região de 400 nm (lâmpada + monocromador), ou laser de Argônio (488 nm ou 514,5 nm). Após a excitação do cristal (${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$) os íons de Ni^{2+} são parcialmente desexcitados para os estados ${}^1T_{2g}$ dos quais duas bandas de emissão tem origem. Uma transição que termina no estado fundamental ${}^3A_{2g}$ (500nm) e outra de menor energia que termina no estado excitado ${}^3T_{2g}$ (700nm). Na **Figura VI.10** mostramos os espectros de emissão na região do visível do Ni^{2+} em $KZnF_3$, à temperatura de 12 K [107].

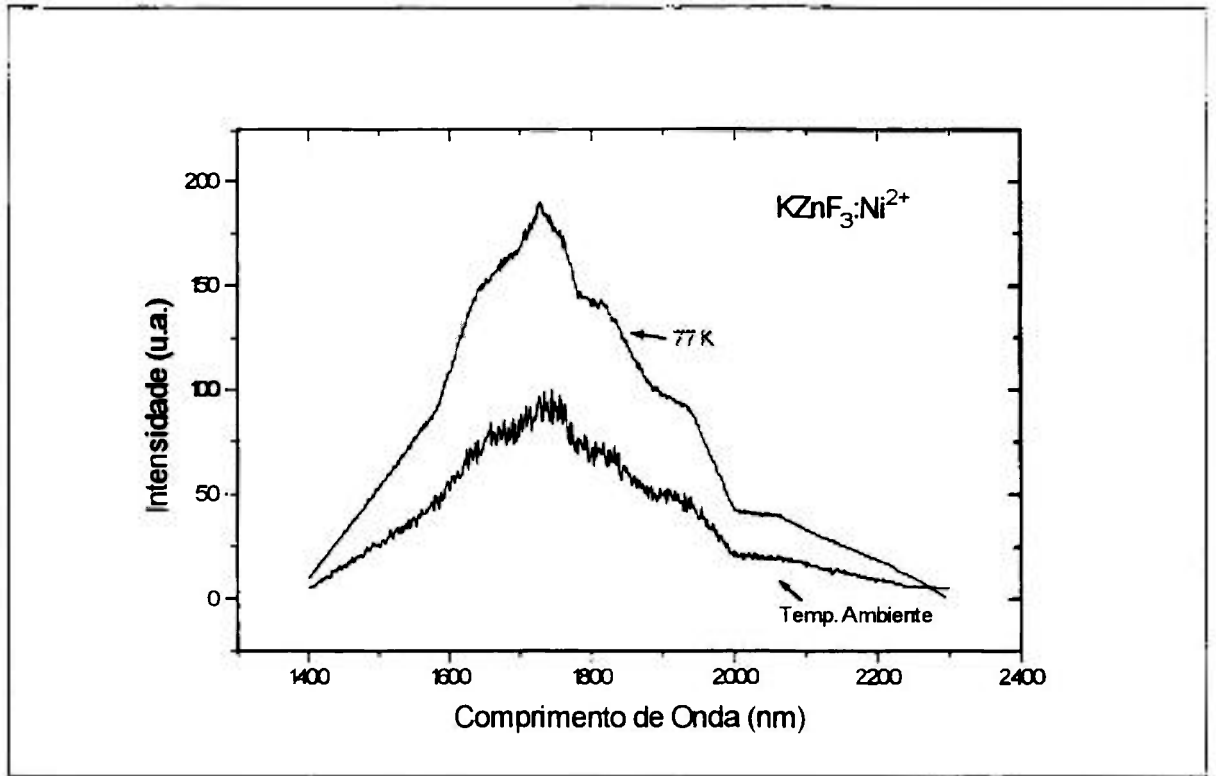


Figura VI.8: Emissão no infravermelho do cristal de $KZnF_3:Ni^{2+}$, à temperatura ambiente e à 77 K.

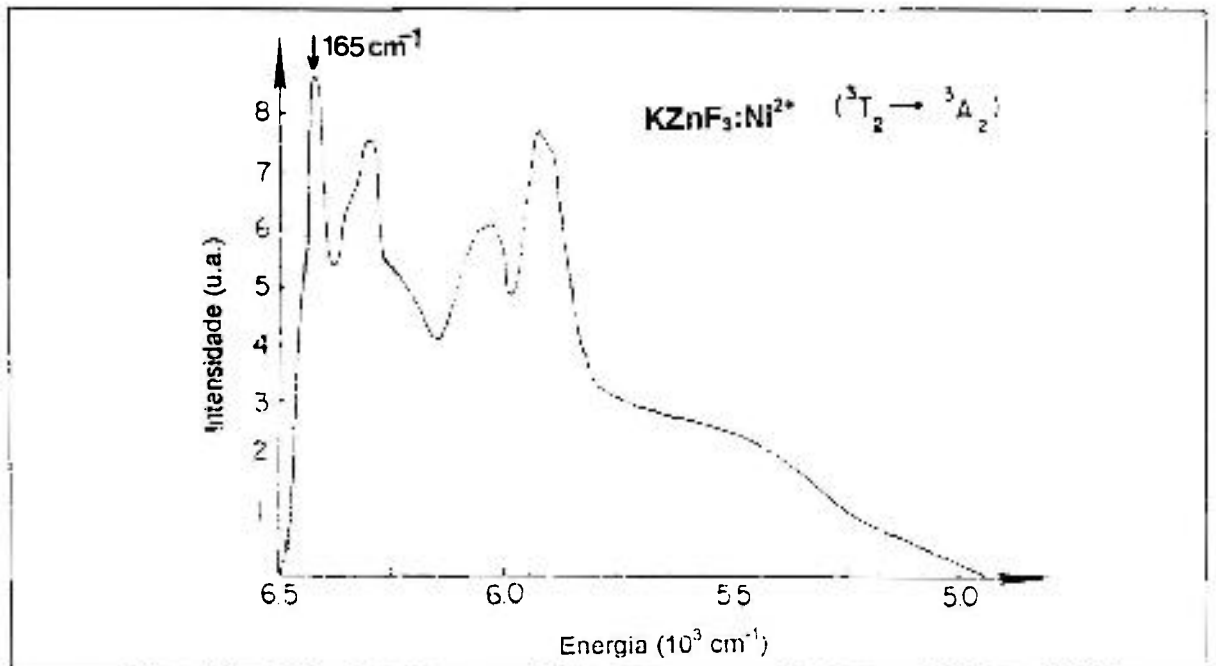


Figura VI.9: Emissão no infravermelho do $KZnF_3:Ni^{2+}$ à temperatura de 15 K. A largura de banda espectral do monocromador de detecção é de $\cong 20 \text{ cm}^{-1}$ [17].

Os íons de Ni^{2+} ocupam sítios de simetria octaédrica no cristal de $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$. Na região de 13000 cm^{-1} existe uma transição de dipolo magnético eletrônico pura (linha fina); na região de 21000 cm^{-1} a linha correspondente não foi observada. Na **Figura VI.10** indicamos como zero (0) a origem da banda. As posições de pico e as separações em relação a origem da banda são mostradas na **Tabela VI.2**. As separações observadas entre os picos estão no intervalo apropriado das vibrações da rede e mostram uma boa concordância com as informações disponíveis de íons de Ni^{2+} substitucionais em redes de fluoretos [107].

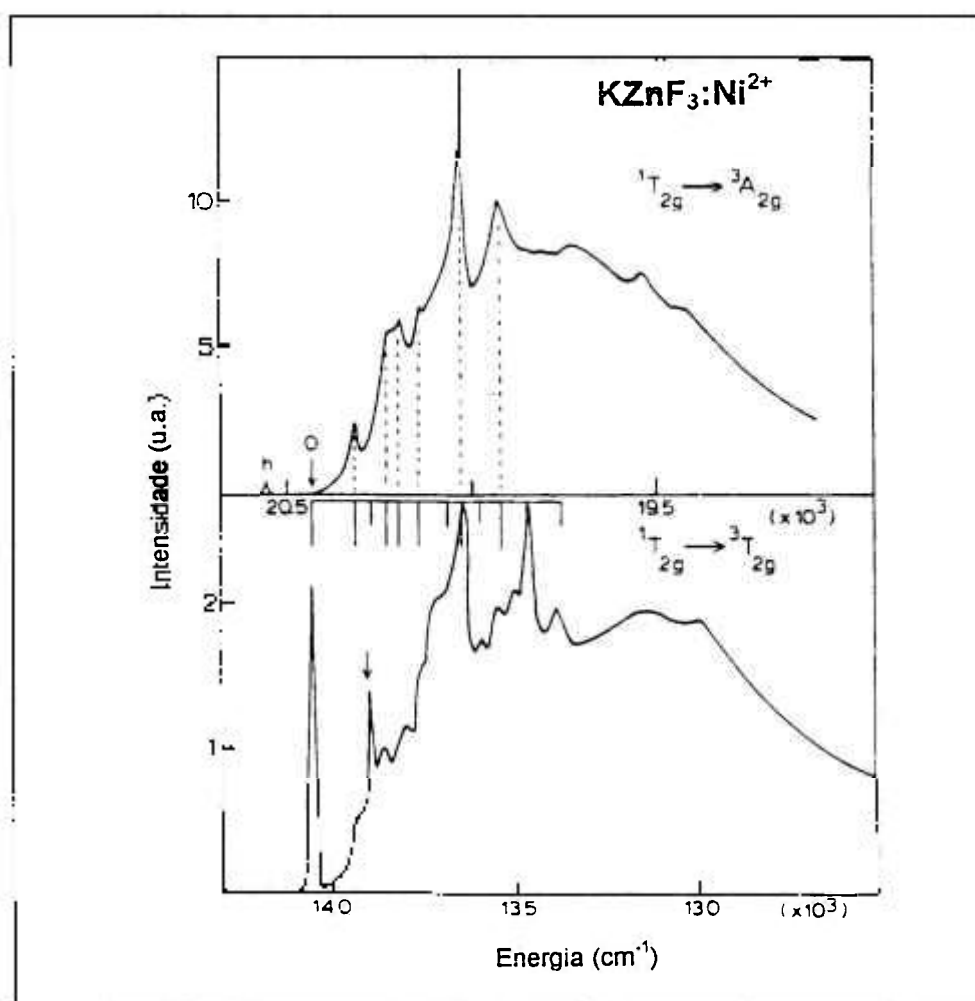


Figura VI.10: Espectros de emissão na região do visível do Ni^{2+} em KZnF_3 (12 K). As linhas maiores na escala sobre a transição ${}^1T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$ representam a série de picos com origem na primeira linha fina, com as mesmas separações dos picos da banda ${}^1T_{2g} \Rightarrow {}^3A_{2g}$. As linhas menores representam a segunda série de fônons com a mesma separação, mas com origem no pico com energia de 160 cm^{-1} menor que a primeira linha fina [107].

Tabela VI.2: Posições de pico e separações das linhas de emissão na região do visível do Ni^{2+} em $KZnF_3$ [107].

Transição ${}^1T_{2g} \Rightarrow {}^3A_{2g}$		Transição ${}^1T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$	
Posição de Pico (cm^{-1})	Separação da Origem (cm^{-1})	Posição de Pico (cm^{-1})	Separação da Origem (cm^{-1})
20555 (h)	-119	14049	0
20436	Origem	13928	121
20317	119	13889	160
20218	218	13850	199
20190	246	13793	256
20145	291	13746	303
20032	404		
20932	504	13669	356
		13628	421
		13583	466
		13535	514
		13481	568
		13456	593
		13378	671

A banda do infravermelho provém da transição entre o primeiro estado excitado, ${}^3T_{2g}$, e o estado fundamental, ${}^3A_{2g}$. Esta transição tem sido qualitativamente interpretada como uma mistura de transições de dipolo magnético e de dipolo elétrico assistida por fônons, considerando que transições eletrônicas de simetria proibida dão origem a banda vibrônica devido a criação de fônons, esta banda tem sua intensidade fortemente dependente da temperatura.

As energias para as transições dos níveis ${}^1T_{2g}$ para o estado ${}^3A_{2g}$ e ${}^3T_{2g}$, e do estado ${}^3T_{2g}$ para o estado ${}^3A_{2g}$, estão sumarizadas na Tabela VI.3 para os cristais de $KZnF_3:Ni^{2+}$ e de $KMgF_3:Ni^{2+}$, onde podemos notar as semelhantes posições em energias das emissões destes sistemas e do cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$. Em seguida mostramos o *diagrama de coordenadas de configuração* para o $KZnF_3:Ni^{2+}$ (preparado por ajuste de Mott) [17] (Figura VI.11) e o esquema de níveis de energia correspondente.

Como comentamos na parte introdutória do trabalho, uma das grandes vantagens desses sistemas vibrônicos é a variedade de possibilidades de bombeamento. O do $KZnF_3:Ni^{2+}$ pode ser feito com um laser de Nd:YAG, ou um laser de Argônio, ou um laser de semiconductor (1,3 μm), ou lâmpadas de Xenônio, halogênio ou Hélio. Para diferentes bombeamentos observamos a mesma emissão no infravermelho.

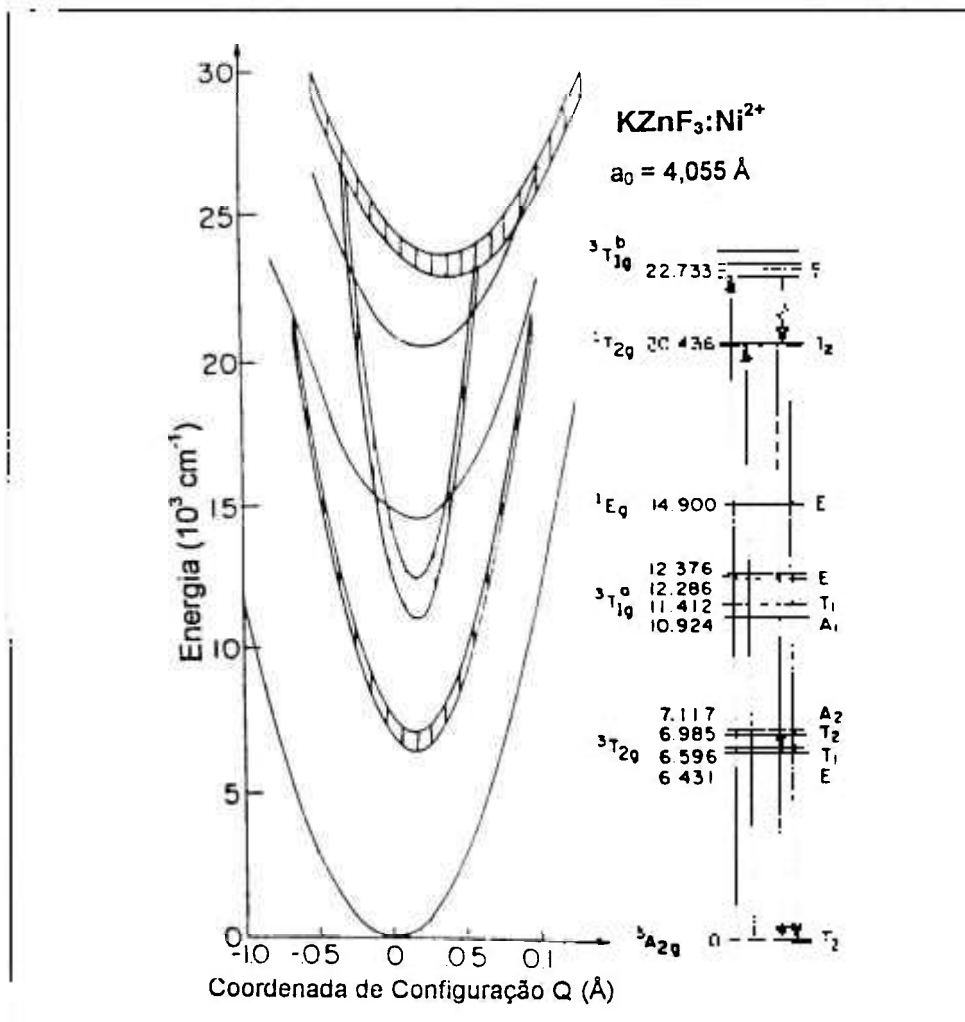


Figura VI.11: Diagrama de coordenadas de configuração para o $KZnF_3:Ni^{2+}$ preparado pelo ajuste de Mott [17], e o esquema de níveis de energia correspondente.

Tabela VI.3: Energias observadas para as transições entre os estados ${}^3T_{2g}$ e o estado fundamental, ${}^3A_{2g}$, e dos níveis ${}^1T_{2g}$ para os estados ${}^3A_{2g}$ e ${}^3T_{2g}$.

TRANSIÇÃO	KZnF ₃ :Ni ²⁺	KMgF ₃ :Ni ²⁺	BaLiF ₃ :Ni ²⁺
${}^3T_{2g} \Rightarrow {}^3A_{2g}$	6000 cm ⁻¹	6000 cm ⁻¹	6666 cm ⁻¹
${}^1T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$	14049 cm ⁻¹	14138 cm ⁻¹	13514 cm ⁻¹
${}^1T_{2g} \Rightarrow {}^3A_{2g}$	20610 cm ⁻¹	20998 cm ⁻¹	20833 cm ⁻¹

Seção VI.5.2 - Emissão do Cristal de KZnF₃:Co²⁺

Em cristais dopados com Co²⁺, a luz de bombeamento é normalmente um laser de Nd:YAG operando em 1,32 μm ou um laser de Argônio em 514,5 nm produzindo emissão através das absorções:



Os elétrons nos estados excitados decaem não radiativamente para os menores níveis do estado ${}^4T_{2g}$ (4F), e destas transições, de natureza largamente radiativa, vão para os níveis do estado fundamental de ${}^4T_{1g}$ (4F) e para os vibrônicos destes níveis. Estes vibrônicos que são responsáveis pela banda de emissão larga, centrada em 2,0 μm à temperatura ambiente (Figura VI.12).

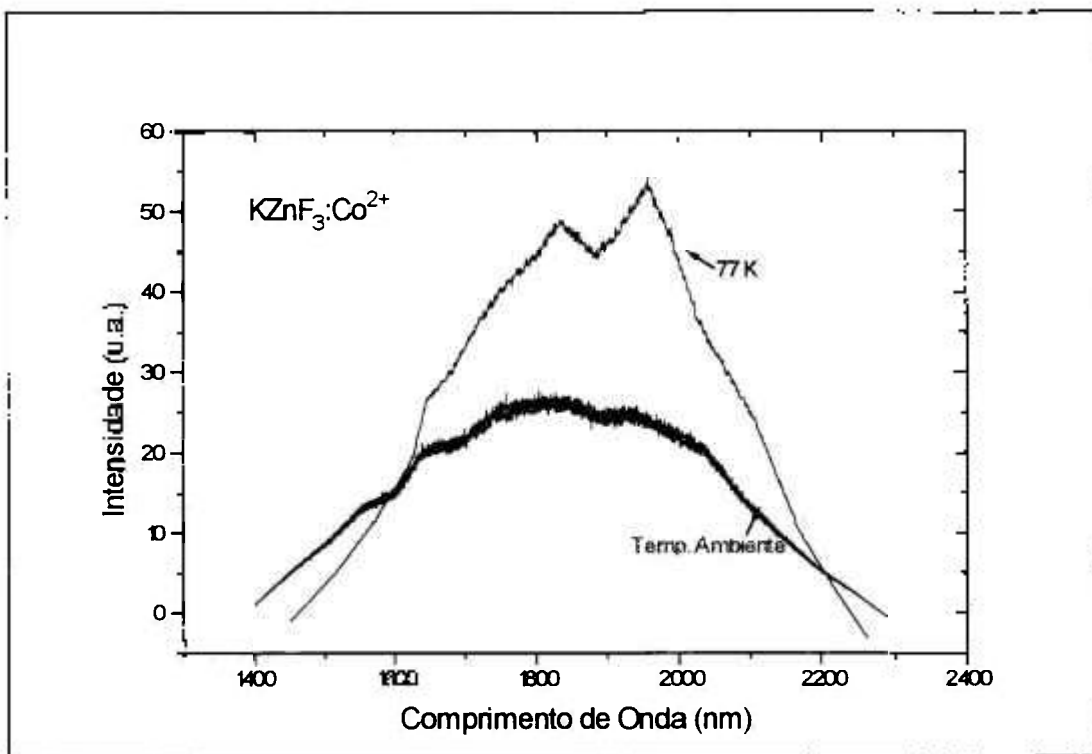


Figura V.12: Emissão do $KZnF_3:Co^{2+}$ à temperatura ambiente e a 77 K.

Na **Figura VI.12** apresentamos a banda de emissão obtida através do bombeamento da transição ${}^4T_{1g} ({}^4F) \Rightarrow {}^4T_{2g} ({}^4F)$ utilizando o laser de Nd:YAG operando em $1,32 \mu m$.

Notamos no cristal de $KZnF_3:Co^{2+}$ aumento de intensidade de emissão, estreitamento da banda e deslocamento para comprimentos de onda menores com a diminuição da temperatura. Na **Figura VI.13** apresentamos um espectro do $KZnF_3:Co^{2+}$ a baixas temperaturas (15 K). Este espectro é bastante estruturado, uma vez que o estado fundamental ${}^4T_{1g}$ se divide em seis dubletos de Kramers por acoplamento spin-órbita. Ocorrem transições eletrônicas puras entre o menor nível do primeiro estado excitado ${}^4T_{2g}$ e as seis componentes do estado fundamental ${}^4T_{1g}$. A separação spin-órbita do menor nível vibrônico ${}^4T_{2g}$ é fortemente extinguida pelo efeito Jahn-Teller, levando a separação residual mostrada no detalhe da **Figura VI.13** [105]. Na emissão foram observadas as linhas eletrônicas puras (*no-phonon*) 6601 cm^{-1} , 6606 cm^{-1} e 5648 cm^{-1} [20, 110]. Esta transição é predominantemente de dipolo magnético [111], como pode ser observado na **Figura VI.13** pela coincidência das linhas de fônon zero na absorção e na emissão.

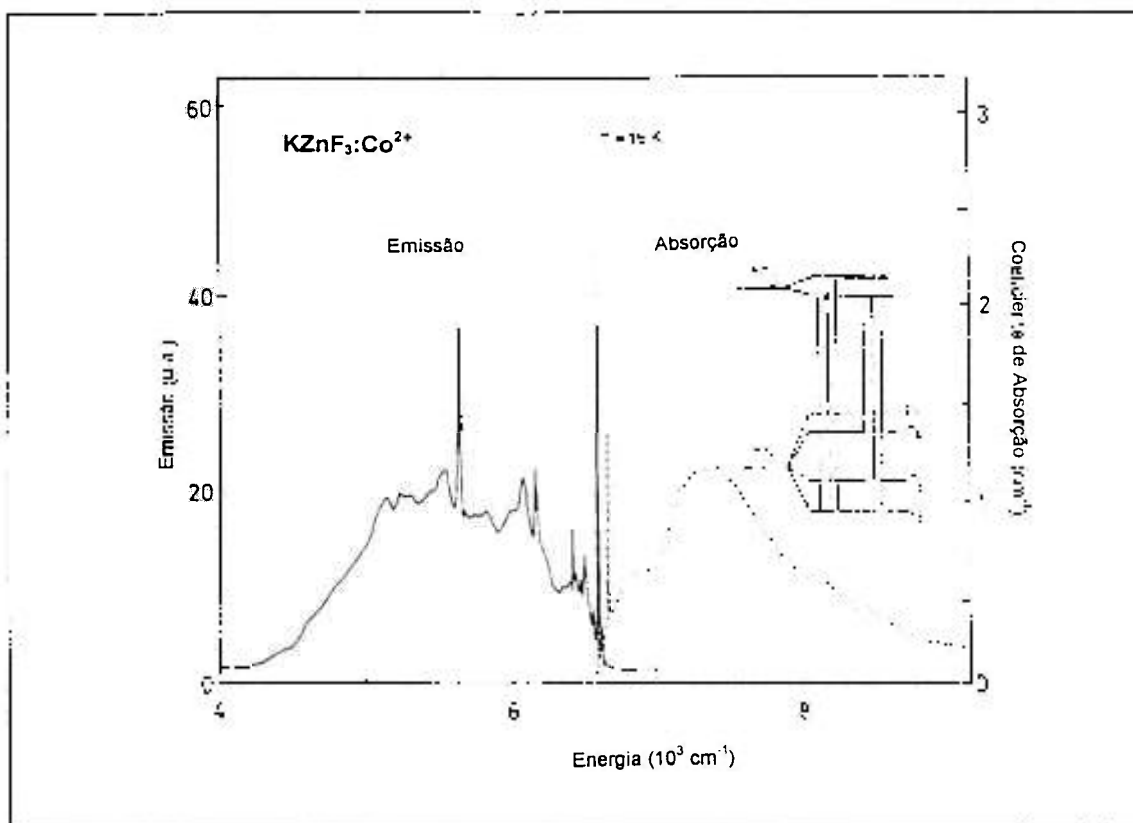


Figura VI.13: Espectros de absorção e emissão (15 K) da transição ${}^4T_{1g}({}^4F) \Leftrightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ do cristal de $KZnF_3:Co^{2+}$. Indicamos a seração spin-órbita dos níveis [20].

O fator de Huang-Rhys S para o $KZnF_3:Co^{2+}$ é de aproximadamente 4, o parâmetro de campo cristalino (Dq) é de 715 cm^{-1} e o parâmetro de Racah B é igual a 920 cm^{-1} .

O tempo de vida (τ) à temperatura ambiente é de $25\ \mu\text{s}$, enquanto que a baixas temperaturas (10K) é de $800\ \mu\text{s}$. A diminuição do τ com o aumento da temperatura é devida a um aumento rápido da taxa de decaimento radiativo.

O de $KZnF_3:Co^{2+}$ apresenta ação laser, com comprimento de onda de pico em $1,95\ \mu\text{m}$, decorrente da transição ${}^4T_{2g}({}^4F) \Rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$, e como a emissão é composta de uma banda larga, conseqüentemente, estes lasers apresentam um grande intervalo de sintonia. O laser de $KZnF_3:Co^{2+}$ tem a possibilidade de ser usado em espectroscopia. Um possível problema é o nível de amplitude de ruído (emissão espontânea) apresentado por este laser, mas este é um problema intrínseco de sistemas com um tempo de vida longo (τ), e é decorrente das pequenas flutuações de amplitude do laser bombeador, ou vibrações na cavidade laser, resultando em oscilações na intensidade de saída do laser [20].

Seção VI.6 - Tempo de Vida Luminescente do BaLiF₃:Ni²⁺

Nesta seção reportamos os mecanismos de desexcitação do estado $^3T_{2g}$ do íon Ni²⁺ na matriz BaLiF₃, cuja banda de emissão luminescente está centrada em 1500 nm. A investigação dos mecanismos de desexcitação é crucial para podermos compreender e estabelecer as condições espectroscópicas de operação laser do sistema. Para tanto determinamos o tempo de decaimento e intensidade de emissão luminescente em função da temperatura para diversas concentrações de íons Ni²⁺ na matriz BaLiF₃.

Para os estudos de tempo de vida (τ) e intensidade luminescente excitamos as bandas de absorção da região de 700 nm correspondendo a transições para os níveis 1E_g e $^3T_{1g}^a$ do íon Ni²⁺, com a linha 647 nm de um laser de Kriptônio (modelo Innova K-400 - *Coherent*) que era modulada mecanicamente, possibilitando pulsos de 1 ms de largura e uma taxa de repetição de 12 ms aproximadamente, o feixe era focado em um ponto na pá do *chopper* (modelo Sr-540 - *Stanford Research System*), o que possibilitava um tempo de corte do feixe menor que 10 μ s. As amostras foram colocadas em um criostato (*Janis*) ou em um criostato (*Displex, CS-200 - Air Products*), que possibilitava temperaturas de 10 à 300 K com precisão de ± 5 K com excitação em geometria perpendicular para reduzir o sinal espalhado do feixe incidente. A intensidade integrada da emissão no infravermelho era monitorada utilizando-se um detector de Germânio (modelo J16 - *Judson Infrared, Inc*) com pré-amplificador com tempo de resposta de 50 μ s, o sinal era processado por um analisador de sinais *Box Car* (PAR 4402 - *EG & G Princeton Applied Research*) que permite o cálculo do tempo de vida em seu próprio *software*.

A **Figura VI.14** mostra este comportamento da luminescência, com uma constante de tempo de decaimento de $\tau = (3,0 \pm 0,2)$ ms, a temperatura ambiente, obtida para a amostra de menor concentração de níquel (0,15 mol %).

Observou-se que o tempo de decaimento é o mesmo quando bombeamos o cristal com o laser de Nd:YAG operando em 1064 nm, o qual coincide com a banda de absorção fundamental do BaLiF₃:Ni²⁺, a qual é larga, estando centrada em 1180 nm.

No sentido de investigarmos a origem das linhas finas observadas no espectro de absorção e emissão a baixas temperaturas, fizemos medidas do tempo de decaimento, excitando o cristal, à temperatura de 77 K, com o laser de Nd:YAG, na linha de 1,32 μ m,

que coincide com a linha eletrônica pura de menor energia observada no espectro de absorção (1330 nm), que a esta temperatura encontra-se alargada. O tempo de decaimento obtido foi de 2,0 ms, para a amostra de 2,5 mol % de concentração de Ni, que é o mesmo observado quando excitamos com as linhas laser de 1064 nm e 647 nm, fornecendo indícios que as quatro linhas finas observadas pertencem ao mesmo sítio, ou seja, a atribuição dada para estas linhas correspondendo a transições entre as componentes spin-órbita do estado $^3T_{2g}$ está, aparentemente, correta. Deve-se salientar que o ajuste da curva de decaimento é feito por uma única exponencial. Caso as linhas pertencessem a sítios diferentes esperaríamos um tempo de decaimento diferente correspondendo a esta excitação. Outra alternativa seria a existência de dois sítios com tempos de vida muito próximos.

O comportamento do tempo de decaimento da emissão no infravermelho do Ni^{2+} em $BaLiF_3$ em função da temperatura está representado na **Figura VI.15**, para a excitação em 647 nm.

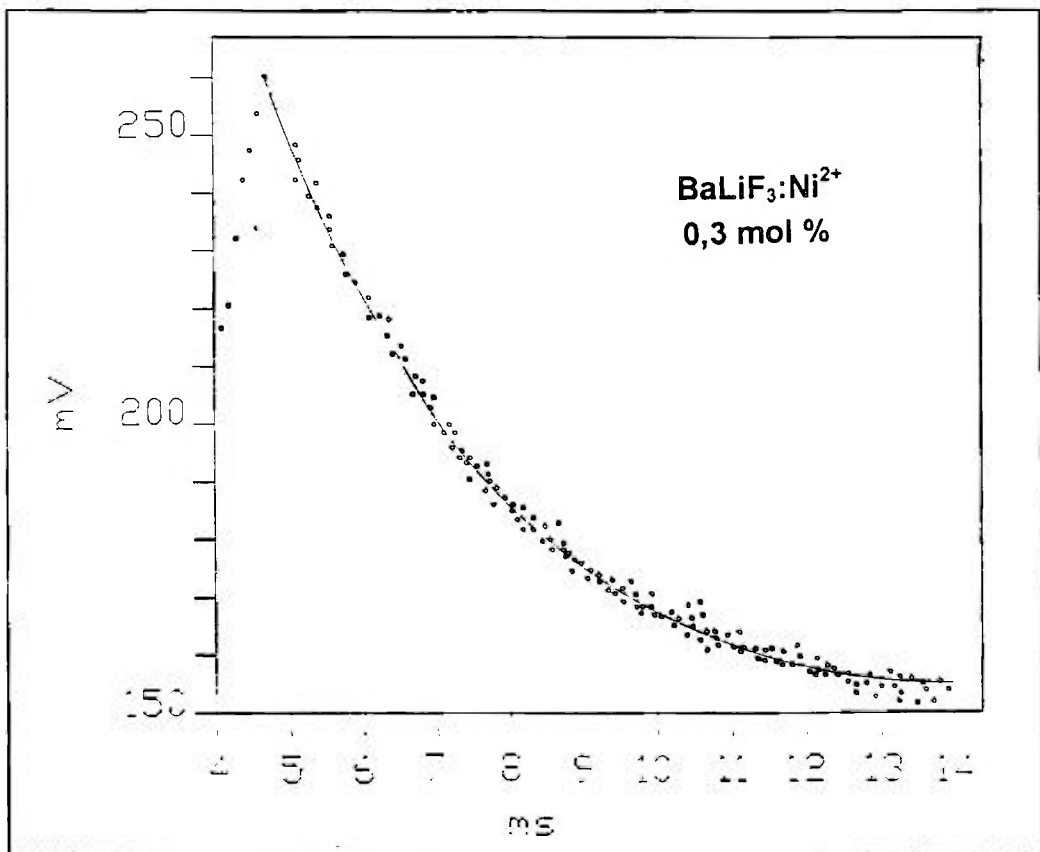


Figura VI.14: Comportamento da luminescência no infravermelho (1,5 μm), com uma constante de tempo de decaimento de $\tau = 3,0 \pm 0,2$ ms, à temperatura ambiente.

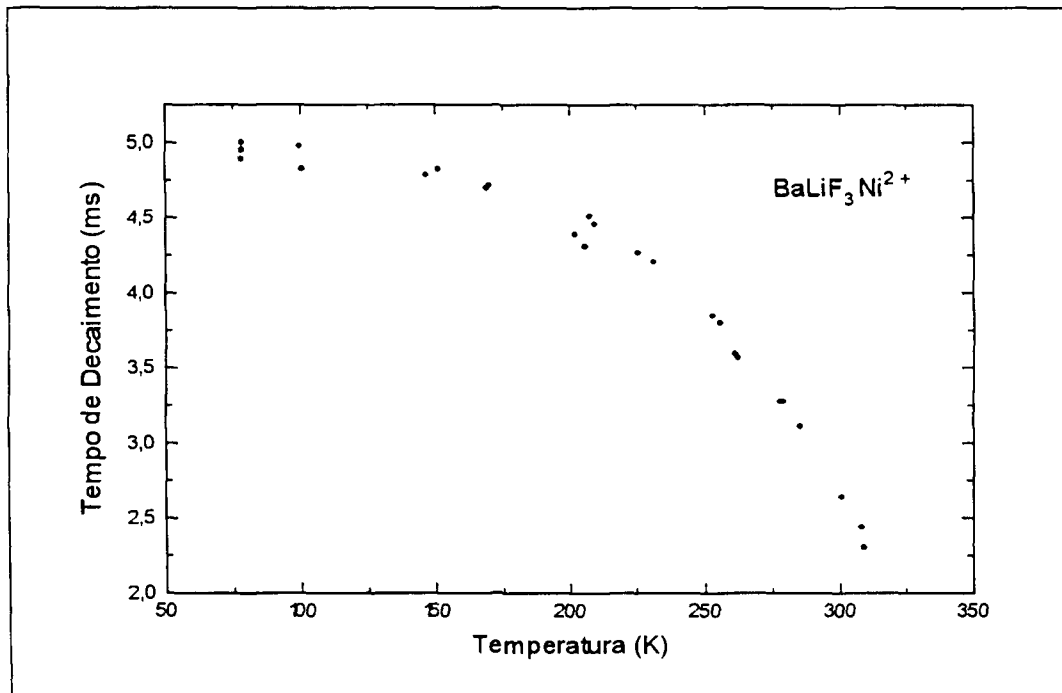


Figura VI.15: Comportamento do tempo de decaimento da emissão no infravermelho do Ni²⁺ (0,15 mol%) em BaLiF₃ em função da temperatura .

O tempo de decaimento para a emissão centrada em 480 nm, *emissão verde*, correspondente à transição $^1T_{2g} \Rightarrow ^3A_{2g}$ do cristal de BaLiF₃:Ni²⁺ é 1,2 μs, à temperatura ambiente. Para verificação se o tempo de decaimento era correspondente a banda verde, fizemos um espectro da emissão resolvida no tempo. Utilizamos como fonte de excitação o laser de corante (*Photonics* - C-460) operando em 450 nm. A janela temporal foi selecionada com um *boxcar averager*. Como as medidas foram feitas na região do visível, utilizamos como detector uma fotomultiplicadora (superfície de GaAs) resfriada com água, com tempo de resposta de 0,5 μs.

O mesmo valor de tempo de decaimento foi encontrado para a emissão centrada em 740 nm, *emissão vermelha*, correspondente à transição $^1T_{2g} \Rightarrow ^3T_{2g}$ do cristal de BaLiF₃:Ni²⁺. A coincidência dos valores de tempo de decaimento ($\tau = 1,2 \mu s$), juntamente com o espectro de excitação, confirmam a origem das duas emissões no mesmo nível.

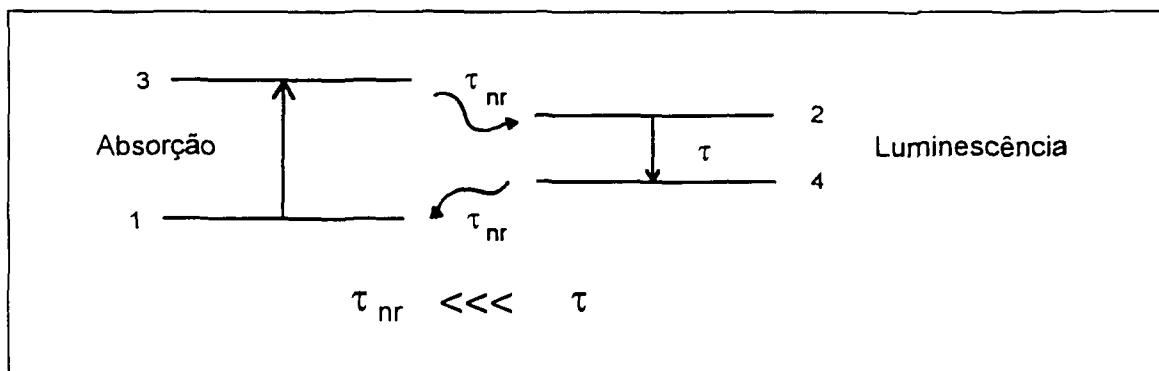
Para cristais de BaLiF₃:Ni²⁺ o tempo de decaimento das transições verde e vermelha (*transições proibidas por spin*) é mais curto ($1,2 \mu s \pm 0,1 \mu s$, à temperatura ambiente) do que para a transição $^3T_{2g} \Rightarrow ^3A_{2g}$ de *dipolo magnético permitida por spin* (da ordem de

milésimos de segundos), esta diferença pode ser atribuída à mistura via acoplamento spin-órbita com o nível ${}^3T_{1g}^b$ que é próximo e absorvedor. Tanto o tempo de decaimentos encontrado para a emissão no infravermelho como o das emissões do visível podem ser ajustados pelo modelo de Mott [112].

Seção VI.6.1 - Método de Diferença de Fase para a Medida de Tempo de Decaimento

Nesta técnica de medida de tempo de decaimento, para a detecção da luminescência dos cristais utilizamos o bombeamento em linha com a detecção e analisamos a emissão através de um monocromador, como esquematizado na Figura VI.16.

Se considerarmos um sistema de 4 níveis ideal:



Os tempos de decaimento da configuração normal \leftrightarrow relaxada são tomados muito menores que o tempo de decaimento entre os níveis do estado excitado, τ .

Podemos então escrever as equações de taxa para as populações dos níveis N_i ($i = 1, 2, 3, 4$). Temos então:

$$N_1 + N_2 = N_0 \quad (\text{VI.1})$$

$$\dot{N}_2 = UN_1 - \frac{N_2}{\tau} \quad (\text{VI.2})$$

onde:

- τ é o tempo de decaimento do nível 2;
- N_0 é a densidade total de centros;
- U é a taxa de bombeamento;
- σ_a é a seção de choque de absorção;
- I é a intensidade do feixe bombeador.

Utilizando-se um feixe bombeador com amplitude modulada, podemos expressar a taxa de bombeio como:

$$U = U_0 (1 + \varepsilon \cos \omega t) \quad (\text{VI.3})$$

onde ε é a fração da luz modulada ($0 < \varepsilon < 1$).

Dessa maneira, usando as expressões VI.1, VI.2 e VI.3, temos:

$$\dot{N}_2 = (N_0 - N_2)U_0(1 + \varepsilon \cos \omega t) - \frac{N_2}{\tau} \quad (\text{VI.4})$$

Se considerarmos agora que a modulação é de pequena amplitude ($\varepsilon \ll 1$), a população será expressa, em primeira ordem em ε , como:

$$N_2 = \frac{U_0 N_0}{U_0 + \frac{1}{\tau}} + \frac{U_0 N_0}{(U_0 \tau + 1)} \frac{\varepsilon \cos(\omega t + \phi)}{\left[\left(U_0 + \frac{1}{\tau} \right)^2 + \omega^2 \right]^{\frac{1}{2}}} + * \quad (\text{VI.5})$$

onde (*) representa termos de ordem superiores, o primeiro termo é uma constante e a fase Φ é dada por:

$$\text{tg} \phi = \frac{\omega \tau}{1 + U_0 \tau} \quad (\text{VI.6})$$

Para níveis moderados de bombeamento ($U_0 \tau \ll 1$) a emissão do cristal fica defasada por uma fase Φ , que vale:

$$\operatorname{tg} \Phi = \omega \tau \quad (\text{VI.7})$$

$$\Phi = \Phi_i - \Phi_f \quad (\text{VI.8})$$

onde ω é a frequência de modulação do feixe.

A intensidade da luminescência é dada essencialmente pela população do nível excitado dividida pelo tempo de decaimento. As medidas de diferença de fase entre as intensidades do feixe bombeador e da emissão são feitas com técnica síncrona (*lock-in*).

Essa diferença é exatamente a fase Φ da expressão (VI.8), pois considera-se que a fase introduzida pelo sistema de detecção seja a mesma tanto para o bombeador como para a emissão.

Nota-se que a informação sobre a fase ainda pode fornecer a taxa de bombeio de saturação (VI.6) se estudarmos o comportamento da mesma em função da intensidade do bombeador. Define-se essa intensidade de saturação como:

$$U_{0,s} = I \tau \quad (\text{VI.9})$$

e decorre portanto que:

$$\sigma_a = I \tau I_s \quad (\text{VI.10})$$

Na prática, porém, a utilização da expressão (VI.10), é de difícil aplicação pois as intensidades necessárias provém, em geral, de feixes gaussianos, e de sua distribuição espacial resulta numa saturação que depende do ponto analisado na amostra, e as secções de choque de absorção são diferentes para diferentes polarizações.

Esse método é especialmente útil na região do infravermelho onde detectores que possuam alta sensibilidade e resposta rápida não são disponíveis. Além disso, a única exigência quanto ao detector é que a fase introduzida por ele não seja dependente do comprimento de onda.

Para se obter uma medida correta de tempo de decaimento escolhemos uma frequência de modulação de 400 Hz. apropriada para tempos de decaimento em torno de milésimos de segundos.

As medidas de tempo de decaimento foram feitas bombeando-se o cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ com laser de Nd:YAG (1,064 μm). A emissão do cristal era coletada e detectada com um detector de Germânio. O sinal era então introduzido num amplificador *lock-in* sensível a fase. Media-se a fase do sinal no comprimento de onda de excitação, no caso, a fase medida correspondia ao comprimento de onda do laser de Nd:YAG. Mantendo-se as mesmas condições, tanto eletrônicas como de geometria, era feita a medida de fase do sinal no comprimento de onda da emissão (1500 nm). A diferença de fase Φ entre a excitação e a emissão que nos fornecerá o tempo de decaimento, conforme a expressão (7).

Os valores de tempo de decaimento obtidos para os cristais de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ foram de $(2,5 \pm 0,5)$ ms, à temperatura ambiente, para os cristais com concentração variando de 0,15 a 1,0 mol % de Ni. Para os cristais com 2,5 mol % de Ni o valor encontrado foi de $(1,7 \pm 0,3)$ ms. Os resultados obtidos pelos dois métodos são concordantes.

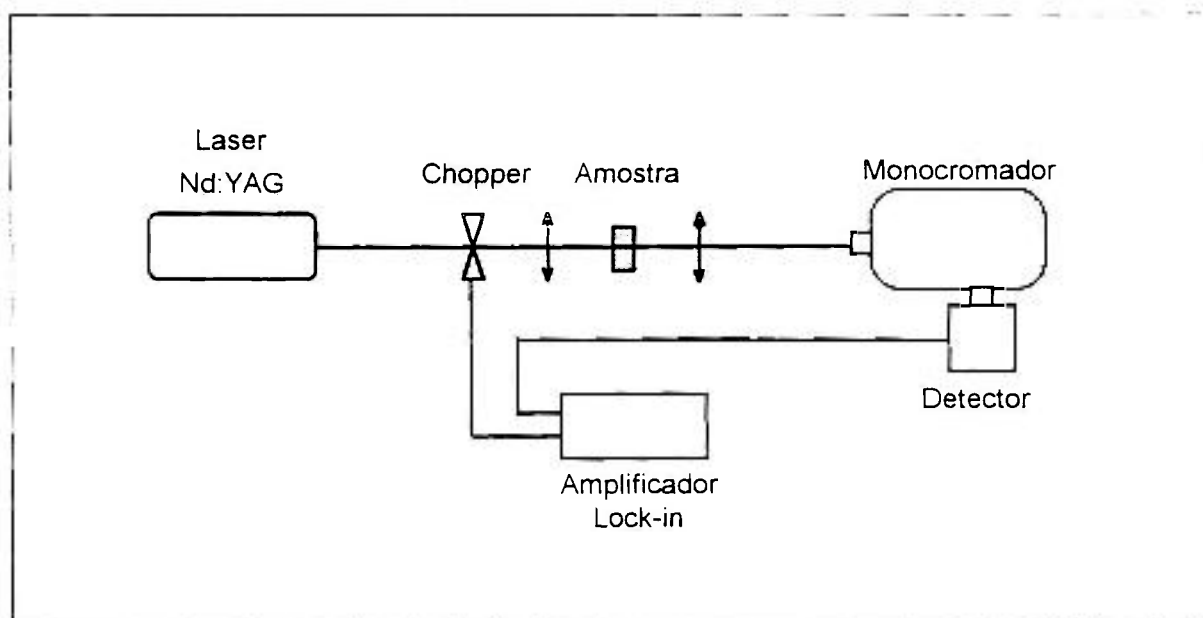


Figura VI.16: Esquema do aparato experimental utilizado nas medidas de tempo de decaimento e luminescência (em linha).

Seção VI.6.2 - Resultados e Discussões sobre as Medidas de Tempo de Vida

A dependência com a temperatura do tempo de vida luminescente τ de um íon em um cristal é dada por :

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_R(T)} + \frac{1}{\tau_{NR}(T)} \quad (\text{VI.11})$$

onde $\tau_R(T)$ é o tempo de vida radiativo e $\tau_{NR}(T)$ o tempo de vida não radiativo do íon luminescente¹. Por sua vez, se o decaimento é exponencial e a absorção ótica independe da temperatura do cristal, a intensidade luminescente integrada $I(T)$ é dada por [113]:

$$I(T) = I_0 \frac{\tau(T)}{\tau_R(T)} \quad (\text{VI.12})$$

De (VI.11) e (VI.12) a razão $R(T)$, do tempo de vida normalizado, $\tau(T)/\tau(0)$, para a intensidade normalizada, $I(T)/I(0)$, é dada por :

$$R(T) = \frac{\tau(T)/\tau(0)}{I(T)/I(0)} = \frac{\tau_R(T)}{\tau_R(0)} \quad (\text{VI.13})$$

A razão $R(T)$ permite determinar a influência da temperatura no tempo de vida radiativo. Experimentalmente, se a razão $R(T)$ independe da temperatura, $\tau_R(T)$ também independe, então o decréscimo do tempo de vida com a temperatura pode ser atribuído aos processos não radiativos. Para o íon de metal de transição Ni^{2+} , os processos não radiativos resultam do tunelamento de íons excitados de estados vibracionais excitados do nível 3T_2 para os níveis vibracionais mais altos do estado eletrônico fundamental 3A_2 [114]. A dependência do tempo de vida não radiativo em função da temperatura, segundo o *modelo*

¹ Tanto τ_R quanto τ_{NR} podem depender da temperatura. Podemos utilizar a expressão (VI.12) pois a absorção independe da temperatura.

de Mott, pode ser dada simplesmente por um fator de Ahrenius para a probabilidade de ocupação dos elétrons no estado excitado:

$$\tau_{NR}(T) = \tau_{NR}^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (\text{VI.14})$$

onde K é a constante de Boltzmann e ΔE é a energia de ativação, i.e., a diferença entre a energia do estado fundamental do nível 3A_2 e a energia na qual as parábolas de energia dos níveis 3A_2 e 3T_2 se cruzam.

Experimentalmente, determina-se a razão $R(T)$ e então é escolhida a função para o ajuste das curvas de tempo de vida em função da temperatura. No caso do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ a razão $R(T)$ independe da temperatura e a curva do tempo de vida pode ser ajustada, pelo modelo de Mott, conforme as equações (VI.11) e (VI.14) por [114]:

$$\tau(T) = \frac{\tau_R}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}^0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right)} \quad (\text{VI.15})$$

Na **Figura VI.17** pode-se ver as curvas de tempo de vida e o ajuste segundo a equação (VI.13) e a razão $R(T)$ para cada concentração de Ni^{2+} no BaLiF_3 : 0,15; 0,3; 1,0 e 2,5 mol % de íons de níquel. Podemos ainda observar claramente que o tempo de vida luminescente começa a decrescer à mesma temperatura para as diversas concentrações: em torno de 200 K (exceto para a amostra de 2.5 mol %). Isto mostra que o mecanismo de desexcitação não radiativo envolvido no decréscimo do tempo de vida tem uma temperatura de ativação independente da concentração de Ni, o que é ratificado pelos valores de ΔE mostrados na **Tabela V.4**. Este resultado é esperado uma vez que este processo é simplesmente um fator de probabilidade de ocupação do elétron no estado excitado.

Na **Tabela VI.4** estão relacionados os parâmetros obtidos por meio dos ajustes das curvas de tempo de vida para cristais de BaLiF_3 com diferentes concentrações de níquel.

O longo tempo de vida radiativo encontrado é esperado, uma vez que a transição à partir do estado $^3T_{2g}$ é somente permitida por dipolo magnético. No modelo

utilizado, o valor de τ_{NR}^0 independe da concentração, então não levando em conta o valor para a maior concentração, o valor médio de τ_{NR}^0 é $0,014 (\pm 0,008)$ ms.

A pequena dependência do tempo de vida com a temperatura, quase duas vezes, evidencia que o mecanismo de desexcitação não radiativo influencia pouco. A eficiência quântica de luminescência à temperatura ambiente, $\eta = \tau/\tau_R$, é reduzida cerca de 1,8 vezes daquela a baixa temperatura, não sendo a temperatura então um fator determinante na obtenção da ação laser da transição luminescente do estado excitado ${}^3T_{2g}$.

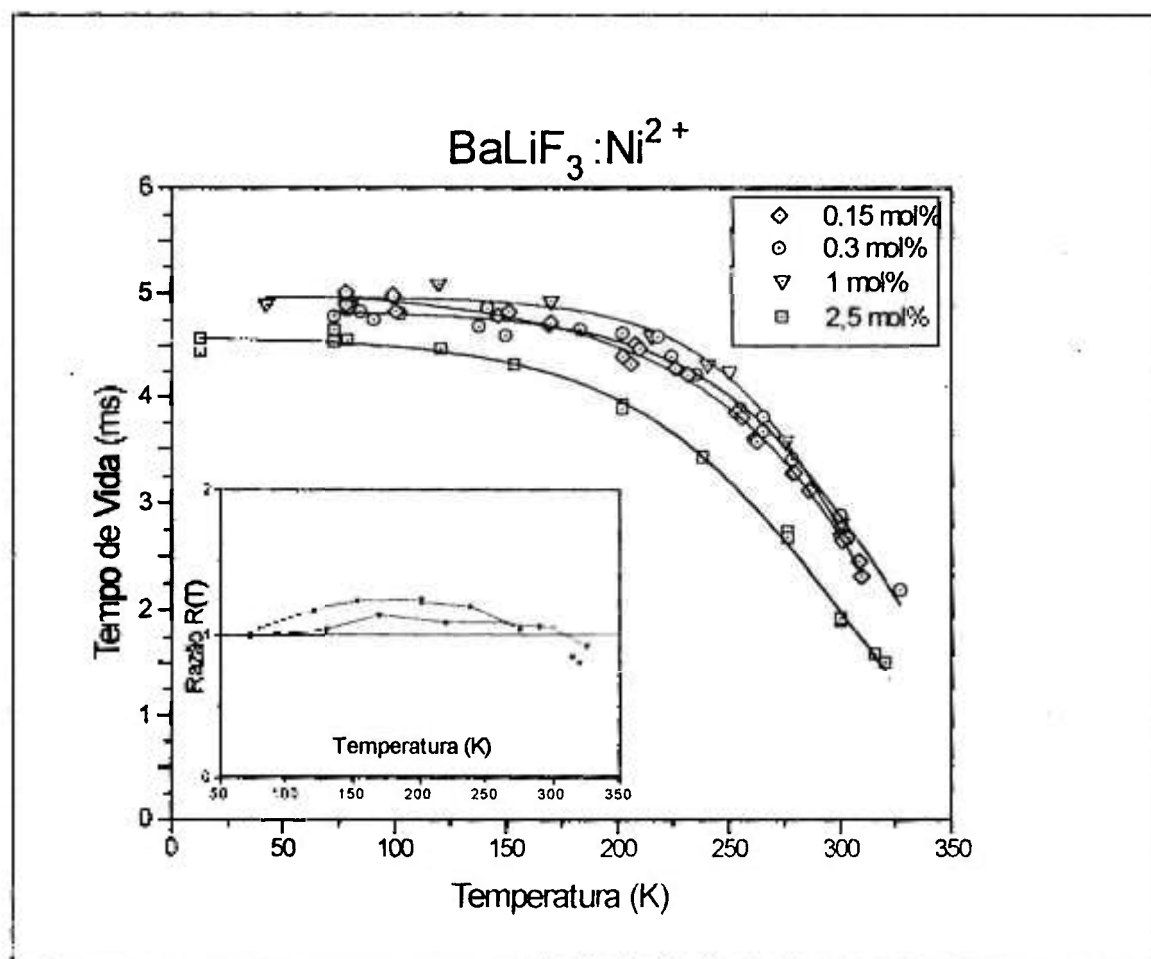


Figura VI.17: Tempo de vida luminescente em função da temperatura para íons de Ni^{2+} em $BaLiF_3$ para as concentrações de 0,15, 0,3, 1 e 2,5 mol% de íons de níquel. Linhas cheias: ajuste segundo a equação (VI.15) (ver texto). Quadro menor: Razão $R(T)$ segundo a equação (VI.13) (ver texto).

Tabela VI.4: Parâmetros do ajuste das curvas de tempo de vida mostradas na Figura (VI.17).

C(mol %)	$\tau[RT](ms)$	$\tau_R (ms)$	$\tau_{NR}^0 (ms)$	$\Delta E (cm^{-1})$
0,15	2,76(± 0.05)	5,0(± 0.1)	0,025($\pm 0,005$)	1150(± 50)
0,30	2,88(± 0.05)	4,8(± 0.1)	0,010($\pm 0,003$)	1370(± 60)
1,0	2,68(± 0.05)	5,0(± 0.1)	0,008($\pm 0,003$)	1390(± 80)
2,5	2,09(± 0.05)	4,5(± 0.1)	0,013($\pm 0,003$)	1170(± 40)

Seção VI.6.3 - Extinção por Efeito de Concentração

A diminuição do tempo de vida para a amostra de concentração 2.5 mol % em relação às outras amostras para qualquer temperatura, como observado na Figura VI.17, é um efeito devido a extinção por efeito de concentração (*concentration quenching*). Este efeito consiste geralmente de uma transferência de energia. Várias teorias foram desenvolvidas para explicar este fenômeno [115].

Em geral, o tempo de vida do estado metaestável é independente da concentração do íon, sendo então qualquer dependência observada atribuída a mecanismos de transferência de energia intersítios e processos de relaxação cruzada entre pares de íons interagentes [73]. Este fenômeno pode ser observado na Figura VI.18, onde o comportamento da taxa de decaimento luminescente, $1/\tau$, à temperatura ambiente é mostrado em função da concentração [116].

Este resultado mostra até que concentrações (em mol%) podemos introduzir Ni na matriz de BaLiF sem comprometer as propriedades espectroscópicas observadas para o sistema diluído. O valor de concentração limitante é de 1 mol %.

Seção VI.6.4 - Cálculo da Secção de Choque de Emissão e da Intensidade de Oscilador

Considerando o tempo de decaimento fluorescente, $\tau_R = 5$ ms (medido a 10 K), podemos calcular a secção de choque de emissão de pico máxima estimada [34] pela expressão (VI.16):

$$\sigma_e = \frac{2}{\Delta\nu} \left[\frac{\ln 2}{\pi} \right]^{1/2} \frac{\lambda^2}{8\pi^2 \tau_R n^2} \quad (\text{VI.16})$$

onde $\Delta\nu$ é a largura a meia altura da emissão ($\Delta\nu = 4 \times 10^{13}$ Hz) e λ é o comprimento de onda de pico da banda ($\lambda = 1,5 \mu\text{m}$). A seção de choque de emissão efetiva é $\sigma_e = 1,76 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$.

A intensidade de oscilador, f_{lum} , pode ser determinada da fórmula (VI.17) [34]:

$$f_{\text{lum}} = \sigma_e \Delta\nu \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2} \frac{1}{c r_0^3 \left[\frac{(n^2 + 2)}{3} \right]^2} \quad (\text{VI.17})$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, r_0 é o raio clássico do elétron ($r_0 = 2,8 \times 10^{-15}$ m), λ é o comprimento de onda ($\lambda = 1,5 \mu\text{m}$), n é o índice de refração do cristal ($n = 1.544$). Para estes valores a Expressão VI.17 fornece uma intensidade de oscilador bem modesta, $f_{\text{lum}} = 9 \times 10^{-6}$, da ordem esperada para uma transição de dipolo magnético.

Note que estes resultados são baseados na suposição que a eficiência quântica é a unidade. Para o desenvolvimento de lasers, entretanto, são necessários cristais com altas concentrações no sentido de compensar os pequenos coeficientes de ganho.

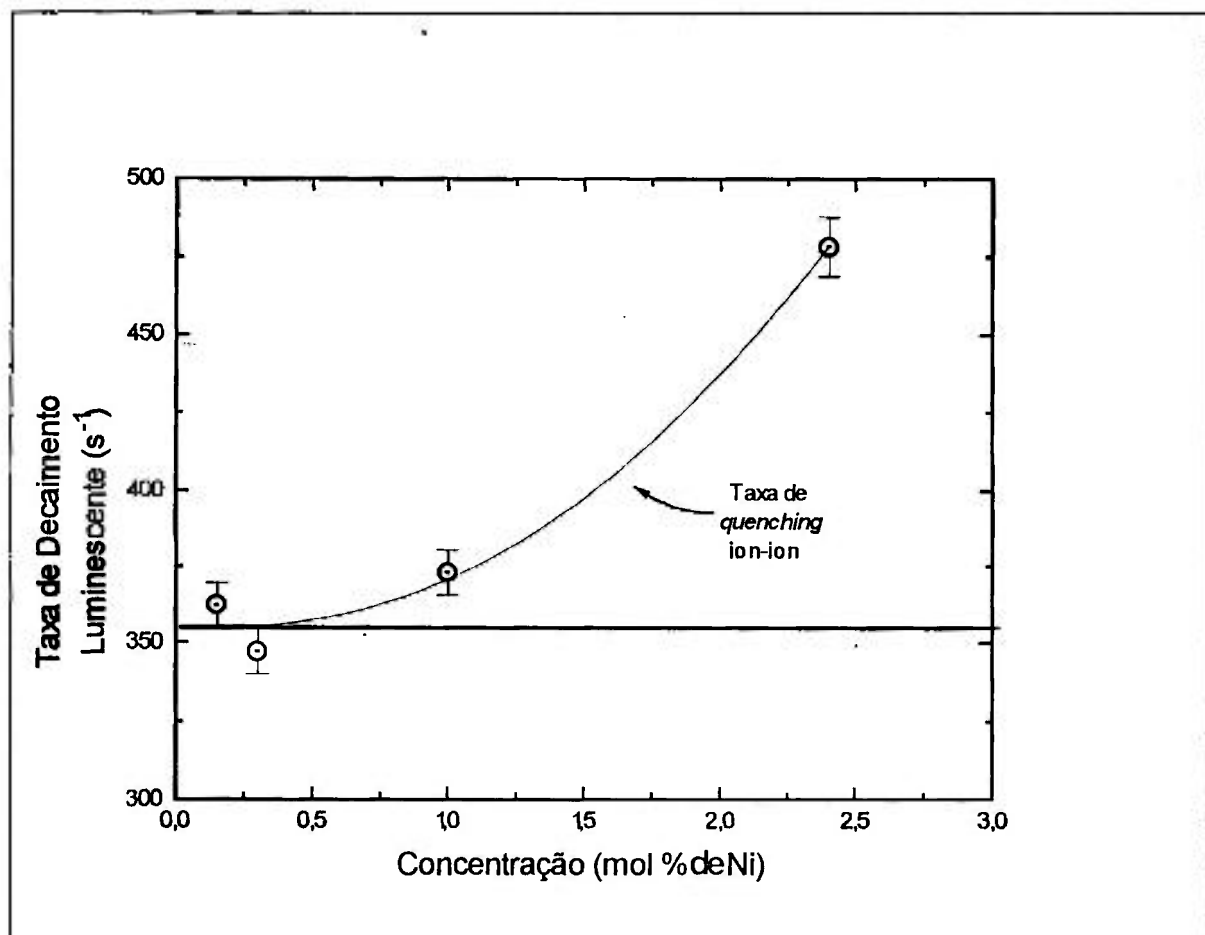


Figura VI.18: Taxa de decaimento luminescente em função da concentração de Ni^{2+} .

Seção VI.7 - Medidas de Excitação Óptica

O espectro de excitação de cristais contendo impurezas ou defeitos é valioso no sentido de podermos selecionar as bandas de absorção que contribuem para a luminescência de uma determinada espécie.

A técnica consiste na fixação de um dos comprimentos de onda correspondentes a emissão do cristal e na variação do comprimento de onda da luz de excitação. O arranjo experimental utilizado para aquisição dos espectros de excitação para a fluorescência dos cristais é mostrado na **Figura VI.19**.

A luz de excitação, proveniente de uma lâmpada de Xenônio de alta pressão (150 W - *Cermax*), foi dispersada por meio de um monocromador (Jarrell-Ash de 0,25 m). Os comprimentos de onda selecionados da excitação eram modulados por um "chopper" (SR-540 - Stanford) e focalizados na amostra. O sistema de coleção da luminiscência utilizado é disposto perpendicularmente ao feixe de excitação luminosa de maneira a minimizar a interferência da luz espalhada pela amostra. A emissão é coletada e injetada num outro monocromador (Kratos de 0,25 m). São utilizados detectores adequados a região espectral de análise, para as luminescências na região visível utilizamos a fotomultiplicadora EMI QB-9558 (S-20) refrigerada à 20°C, e na região do infravermelho utilizamos um detector de Germânio. Os sinais obtidos são analisados por um amplificador *lock-in* e registrados num registrador HP.

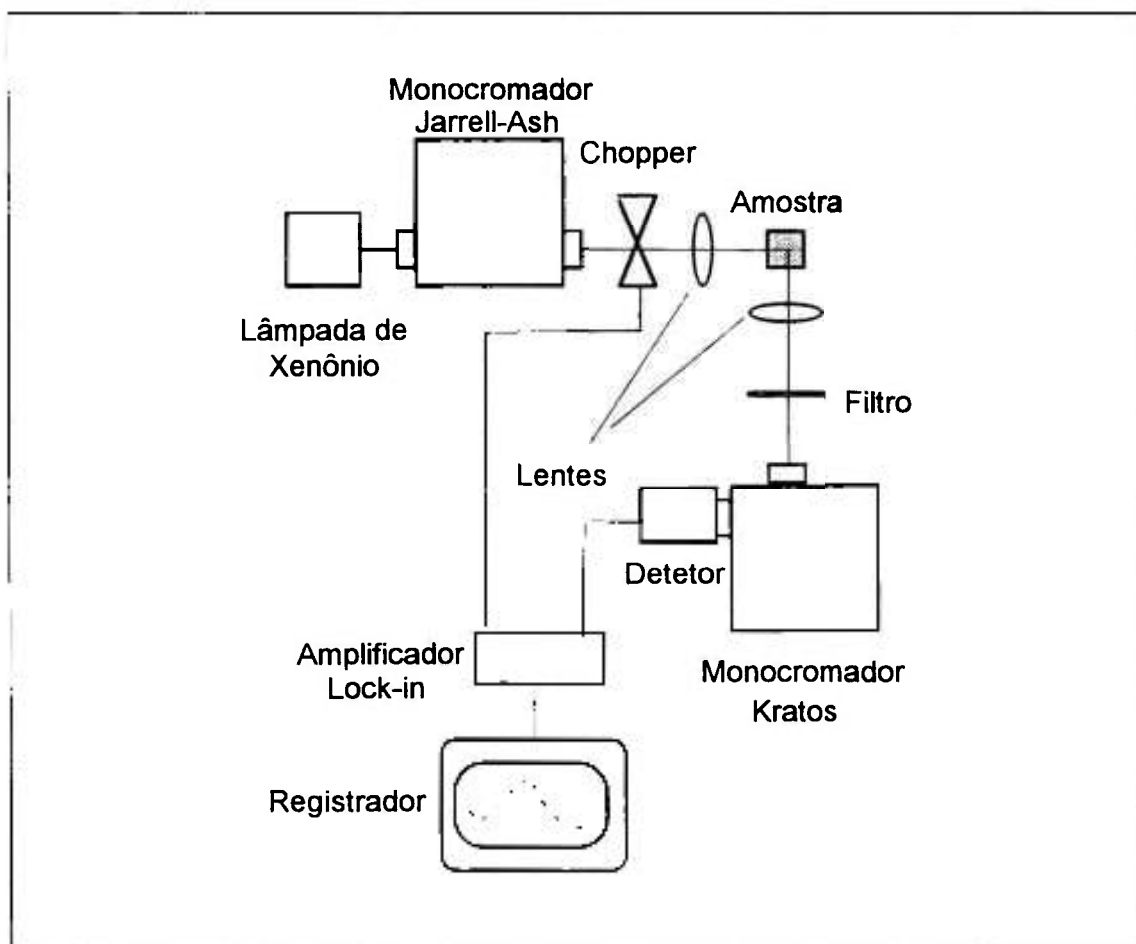


Figura VI.19: Arranjo experimental para a medida de excitação do cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$.

O cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ apresenta 3 bandas de emissão. Para as emissões nas regiões de 500 nm e de 740 nm, observamos que a luz de excitação, tanto na região da transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}$ quanto ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1T_{2g}$, contribue para estas luminescências. Isto indica que as duas emissões tem origem no mesmo nível (${}^1T_{2g}$). A emissão de maior energia (480 nm) termina no estado fundamental (${}^3A_{2g}$), enquanto que a outra (740 nm) termina no primeiro estado excitado (${}^3T_{2g}$). Esta suposição foi confirmada pelas medidas de tempo de vida, apresentando o mesmo valor, de 1,2 μs , para as duas luminescências. O espectro de excitação obtido é mostrado na Figura VI.20.

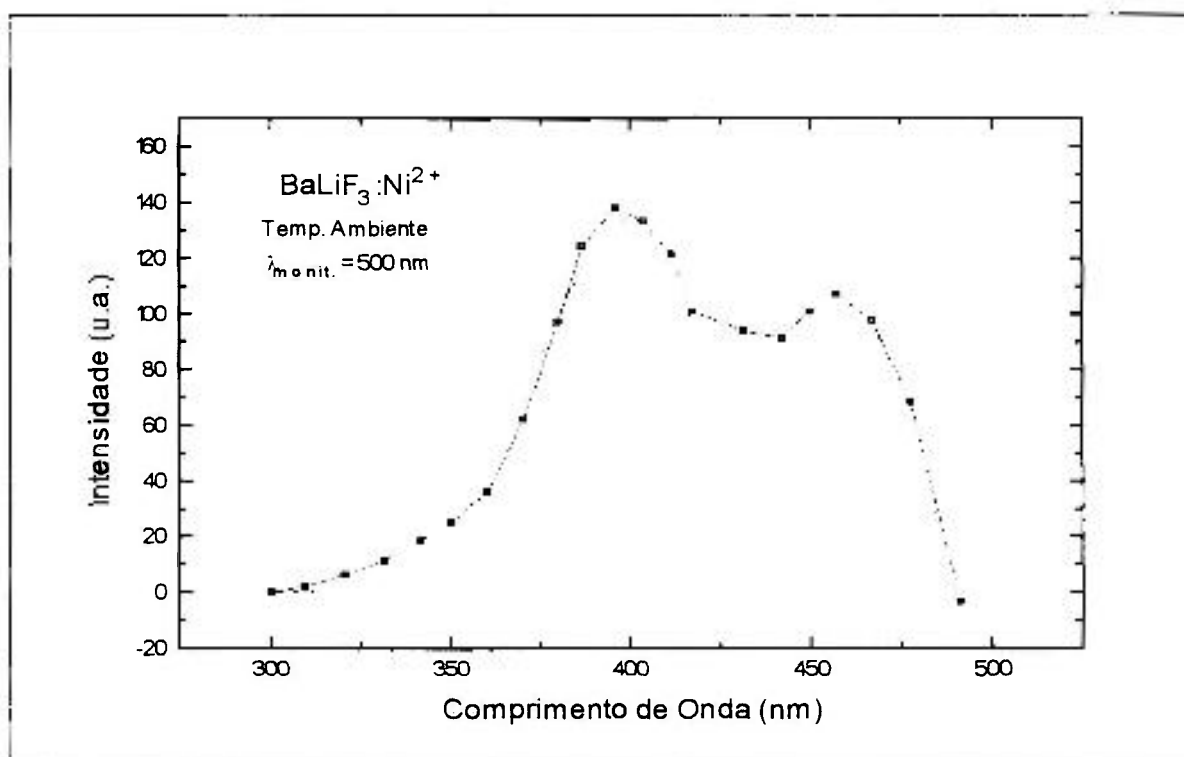


Figura VI.20: Espectro de excitação do cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ à temperatura ambiente, monitoração da emissão centrada em 480 nm. Curva pontilhada: ajuste de gaussianas.

O espectro de excitação para a banda de luminescência no infravermelho (Figura VI.21) reproduz fielmente o espectro de absorção. Devido a limitação em comprimentos de onda do monocromador utilizado não observamos a banda de absorção do infravermelho.

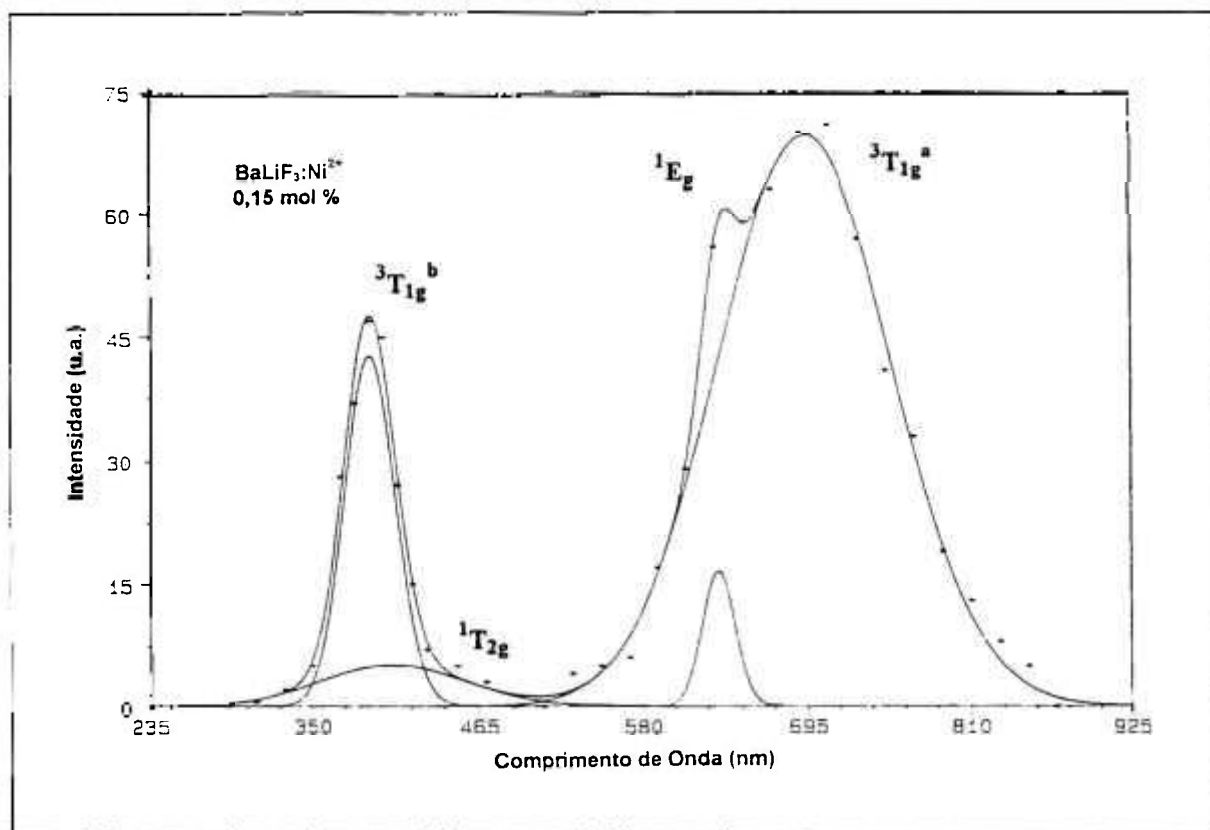


Figura VI.21: Espectro de excitação do cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$ à temperatura ambiente, monitoração da emissão do infravermelho (1500 nm), com ajuste gaussiano.

Seção VI.8 - Conclusões

Os espectros de emissão do $BaLiF_3:Ni^{2+}$, $KMgF_3:Ni^{2+}$ e $KZnF_3:Ni^{2+}$ são muito semelhantes. Isto era esperado, pois, exceto pelo tamanho de rede, eles têm estruturas praticamente idênticas (apesar da estrutura do $BaLiF_3:Ni^{2+}$ ser de fluoperovskita invertida). Os íons de Ni^{2+} ocupam sítios de simetria O_h . Os espectros de emissão para estes cristais consistem de uma banda no intervalo de $13000 - 14000\text{ cm}^{-1}$, uma segunda banda em $20000-21000\text{ cm}^{-1}$ e uma banda no infravermelho, em $5880 - 6670\text{ cm}^{-1}$, que é a banda de interesse para a ação laser destes cristais. Em todos os casos o espectro para energias menores é muito mais estruturado. Nos cristais de $KMgF_3:Ni^{2+}$ e $KZnF_3:Ni^{2+}$ uma linha

fina (largura à meia altura $\cong 2 \text{ cm}^{-1}$) é observada na região de energias mais altas da banda de 13000 cm^{-1} .

Na **Tabela VI.5** reportamos as energias correspondentes as transições luminescentes do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

Tabela VI.5: Energias das transições luminescentes (centro da banda) dos níveis $^1T_{2g}$ e $^3T_{2g}$.

TRANSIÇÃO	ENERGIA (cm^{-1})	λ (nm)
$^3T_{2g} \Rightarrow ^3A_{2g}$	6 666,66	1500
$^1T_{2g} \Rightarrow ^3T_{2g}$	13513,51	740
$^1T_{2g} \Rightarrow ^3A_{2g}$	20833,33	480

O espectro de excitação do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ é o mesmo para a *emissão vermelha* e para a *emissão verde*, e o espectro de excitação da *emissão do infravermelho* espelha totalmente o espectro de absorção. A banda verde é 10 vezes mais intensa que a emissão vermelha. O fato do tempo de decaimento das transições verde e vermelha ser o mesmo em todas as temperaturas sugere que as emissões são originadas no mesmo nível $^1T_{2g}$. Para o $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ o tempo de vida medido foi de $1,2 \mu\text{s}$ à temperatura ambiente.

O decréscimo do tempo de vida luminescente para o estado 3T_2 do íon Ni^{2+} na matriz BaLiF_3 , em função da temperatura, para todas as concentrações, é devido a um mecanismo de desexcitação não radiativo que pode ser ajustado pelo modelo de Mott, tomando-se a dependência com a temperatura como um fator de Arrhenius para a probabilidade de ocupação dos elétrons. Este mecanismo não radiativo resulta do tunelamento do estado vibracional excitado do nível 3T_2 para o estado vibracional altamente excitado do nível fundamental 3A_2 . A pouca dependência observada para o tempo de decaimento em função da temperatura sugere que a temperatura não será um fator determinante na obtenção da ação laser deste material, uma vez que a eficiência quântica de luminescência à temperatura

ambiente é decrescida cerca de 1.8 vezes em relação à baixa temperatura. Foi ainda observado um mecanismo de “*concentration quenching*”, provavelmente devido à transferência de energia inter-centros, que se evidencia na amostra de maior concentração e que será alvo de estudos posteriores. Em materiais altamente dopados o tempo de vida é afetado por transferência de energia. O mecanismo mais provável para transferência de energia entre íons de Ni^{2+} é através do flúor intermediário [74].

Pelo bombeamento de qualquer uma das bandas de absorção do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, obtemos uma emissão forte e larga ($\Delta E/E = 30\%$), centrada em $1,5\ \mu\text{m}$, que apresenta tempo de decaimento à temperatura ambiente de $2,5\ \text{ms}$ (para concentrações até $1\ \text{mol}\%$).

O esquema de níveis de energia mostrado na **Figura VI.22** foi compilado principalmente dos dados de absorção óptica. As representações de grupo dos níveis na ausência de acoplamento spin-órbita estão listadas à esquerda de cada coluna. As separações spin-órbita são medidas a partir do menor nível do conjunto e estão mostradas do lado direito de cada coluna juntamente com a representação de grupo apropriada.

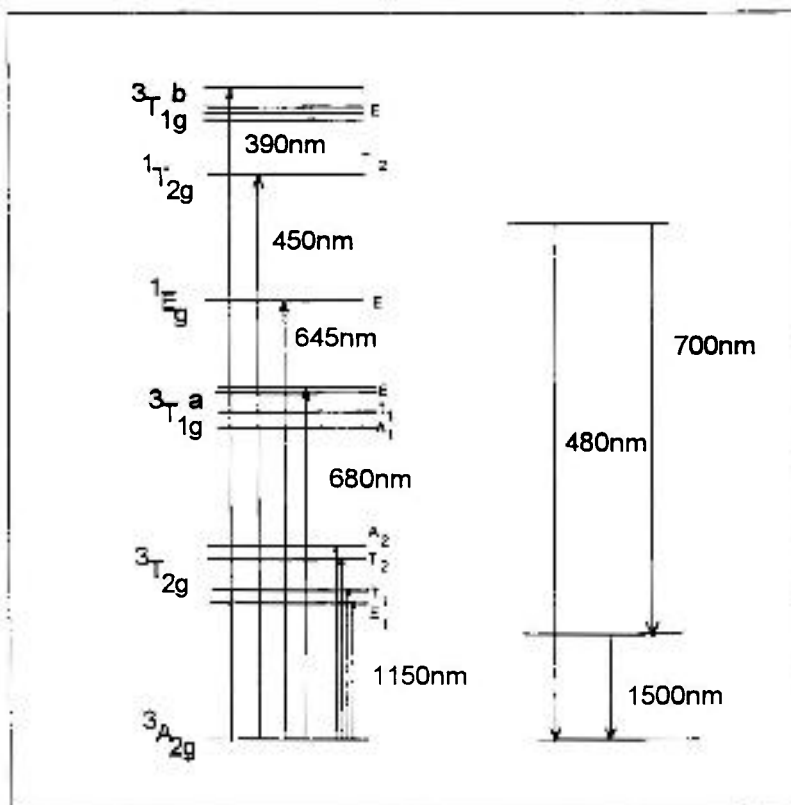


Figura VI.22: Diagrama de níveis de energia do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

CAPÍTULO VII

ABSORÇÃO DO ESTADO EXCITADO

Seção VII.1 - Introdução

Os espectros de absorção do estado excitado (ESA) de íons em cristais possuem uma grande importância tanto em física básica quanto para aplicações tecnológicas. Através da ESA podemos obter informações sobre certas propriedades eletrônicas e vibracionais dos materiais que não poderiam ser obtidas somente por medidas de absorção e emissão convencionais. A medida de ESA complementa a informação sobre os níveis de energia principalmente na configuração relaxada dos estados excitados. Tecnicamente, a ESA representa um mecanismo de perdas para lasers devido à redução da seção de choque de emissão estimulada efetiva (σ_{EF}) pela banda ESA [117]:

$$\sigma_{EF} = \sigma_{EM} - \sigma_{ESA}$$

onde σ_{EM} e σ_{ESA} são as seções de choque de emissão e de ESA, respectivamente.

Os primeiros estudos sobre ESA datam da década de 60 com trabalhos sobre o $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (rubi) [118], o primeiro meio laser ativo [7]. Dessa forma podemos dizer que os estudos de ESA são tão antigos quanto o próprio advento do laser, que é usado como fonte de bombeamento em experimentos de ESA.

Sabemos que a ESA pode ser prejudicial para a ação laser de muitos materiais vibrônicos. Existem diversos estudos sobre a ESA do Cr^{3+} que é o íon de metal de transição que foi mais utilizado em lasers vibrônicos, tendo sido reportado como meio laser ativo em 19 materiais hospedeiros [29, 30, 31, 32]. Em sistemas como o rubi, a esmeralda, $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ e a alexandrita [62, 63], as transições ESA são atribuídas a transições eletrônicas do tipo ${}^2E \rightarrow$ estados maiores (caso de campo forte). Em sistemas com campos fracos as transições eletrônicas são do tipo ${}^4T_{2g} \rightarrow$ estados maiores (K_2NaScF_6 , $\text{Gd}_3(\text{Sc,Ga})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GSGG), $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (GSAG):dopados com Cr^{3+}) [64]. Para sistemas consistindo de íons de metais de transição divalentes (V^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}) em fluoperovskitas, fluoretos e óxidos, basicamente sistemas com campos intermediários, foram feitos poucos estudos sobre ESA, embora saibamos que ESA é um fator limitante e, certas vezes, determinante para a ação laser em muitos desses sistemas [65, 66, 67].

Na região de comprimentos de onda de emissão laser, esta absorção freqüentemente compete com a emissão estimulada e diminui o ganho do laser; na região de bombeamento, ela causa perdas de energia da luz de bombeamento em calor ou converte a luz de bombeamento em fluorescência não desejada. Conseqüentemente, é de fundamental importância o conhecimento de *absorções do estado excitado*, assim como é importante o conhecimento de processos radiativos e não radiativos, ou de propriedades térmicas e mecânicas dos materiais.

O espectro de absorção convencional está relacionado com transições que tem início no estado fundamental e terminam em um estado excitado [34]. A consideração básica em espectroscopia de absorção é que durante o processo de absorção um número desprezível de íons estão no estado excitado. No entanto, em algumas situações, o estado excitado pode conter uma quantidade não desprezível de íons: tal situação pode ser criada por um *bombeamento* suficiente de luz nas bandas de absorção do cristal. Os íons excitados dessas bandas podem decair por algum processo rápido (não radiativo) para um estado metaestável. Quando o equilíbrio entre a radiação (*bombeamento*) e o cristal (processos de desexcitação) é alcançado, um número relevante de íons ainda pode encontrar-se no estado metaestável. Nessas condições o cristal comporta-se diferentemente (com respeito a um

feixe incidente de luz) de um cristal não bombeado, porque uma absorção pode ocorrer no estado metaestável para níveis mais energéticos.

Neste capítulo, nosso trabalho está direcionado na investigação da existência de absorções de estados excitados (ESA) no cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. A motivação para este estudo é a determinação da existência ou não de bandas de ESA e o entendimento físico de suas origens.

Seção VII.2 - Observação da Absorção do Estado Excitado

As intensidades transmitidas dos feixes devido à absorção no cristal, são dadas por [34]:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-N_0 \sigma_0(\lambda) \ell} \quad (\text{VII.1})$$

$$I_B(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-[N_0 \sigma_0(\lambda) + n \sigma^*(\lambda)] \ell} \quad (\text{VII.2})$$

onde:

$I_0(\lambda)$ = Intensidade do feixe incidente no cristal;

$I_B(\lambda)$, $I(\lambda)$ = Intensidade do feixe transmitido pelo cristal durante o bombeamento e sem bombeamento, respectivamente;

N_0 = Densidade de centros absorvedores (cm^{-3});

$\sigma_0(\lambda)$ = Secção de choque de absorção de uma transição originária do estado fundamental (cm^2);

$\sigma^*(\lambda)$ = Secção de choque de absorção de uma transição originária do estado metaestável (cm^2);

N = Densidade de centros absorvedores no estado fundamental durante o bombeamento (cm^{-3});

n = Densidade de centros absorvedores no estado metaestável durante o bombeamento (cm^{-3});

ℓ = Comprimento do cristal (cm);

$N_0 = N + n$

Fazendo-se a razão entre as equações (VII.1) e (VII.2) obtém-se :

$$\frac{I_B(\lambda)}{I(\lambda)} = e^{n[\sigma_0(\lambda) - \sigma^*(\lambda)]\ell} \quad (\text{VII.3})$$

Pode-se então concluir que :

- i* - Qualquer valor menor que a unidade para a equação (VII.3) é uma evidência de absorção do estado excitado.
- ii* - Se $\sigma^*(\lambda) = 0$, a presença de íons no estado excitado produz um decréscimo no coeficiente de absorção.
- iii* - Para se observar absorção do estado excitado é necessário não somente que $\sigma^*(\lambda)$ seja diferente de zero, mas também que a população n não seja nula.
- iv* - Na equação (VII.3) a razão $I_B(\lambda)/I(\lambda)$ é um resultado experimental, $\sigma_0(\lambda)$ é obtido da espectroscopia de absorção convencional, e n e $\sigma^*(\lambda)$ são duas quantidades desconhecidas que podem ser determinadas ao mesmo tempo. Para tanto, deve haver um comprimento de onda para o qual, sendo o diagrama de níveis de energia do cristal conhecido, nenhuma absorção do estado excitado é esperada, isto é, um λ para o qual $\sigma^*(\lambda) = 0$. Neste caso, do decréscimo do coeficiente de absorção do cristal bombeado obtém-se a população n para o estado excitado.
- v* - A partir da equação (VII.3) obtém-se :

$$\sigma^*(\lambda) = \sigma_0(\lambda) - \frac{\ln[I_B(\lambda)/I(\lambda)]}{n\ell} \quad (\text{VII.4})$$

A condição $\sigma^*(\lambda) > 0$ impõe um limite inferior para n . Algumas vezes é possível que a secção de choque seja maior para a transição a partir do estado excitado do que a partir do estado fundamental, como no caso do Gd em vidro, onde a transição do estado excitado é mais provável que a do estado fundamental, possivelmente por não violar a regra de seleção de spin [34]. Nesse caso é impossível haver ação laser.

Seção VII.3 - Técnica Utilizada

A técnica utilizada é a de absorção rotulada, que permite além da identificação de transições provenientes do estado excitado a identificação de transições ópticas decorrentes de uma única espécie. Esta técnica é convenientemente aplicada à espectroscopia óptica de defeitos pontuais, pois com ela podemos identificar entre as várias bandas presentes no espectro de absorção do cristal, as bandas pertencentes a uma determinada espécie. Esta técnica é particularmente útil quando tratamos de cristais vibrônicos, visto que, por ocasião do crescimento ou da irradiação dos cristais, uma variedade de defeitos (agregados ou centros de cor) pode ser formada no cristal, produzindo bandas que podem ser sobrepostas ou encobertas por outras no espectro de absorção óptica convencional.

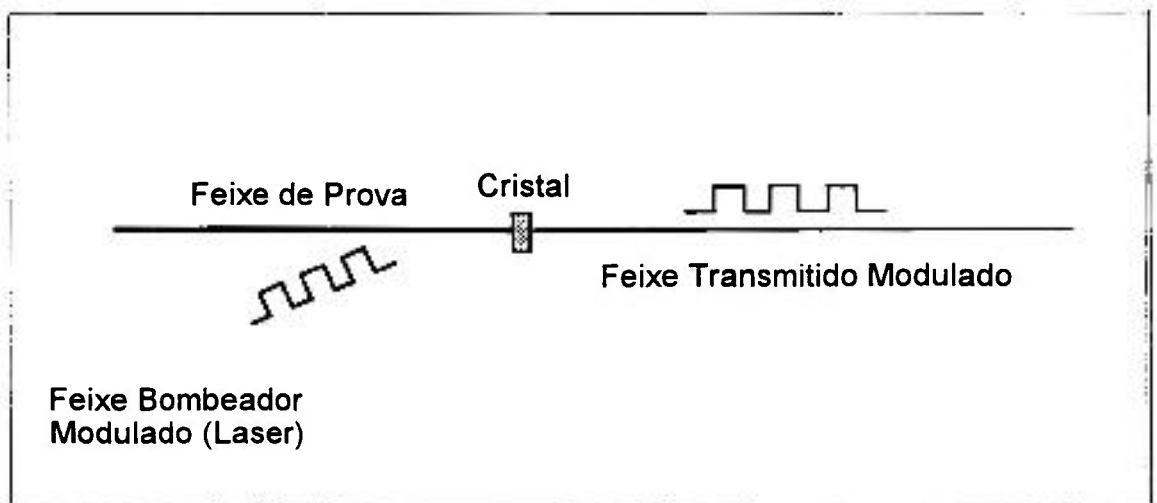


Figura VII.1: Esquema do arranjo experimental para a medida de absorção do estado excitado. O feixe bombeador é modulado, produzindo uma população dependente do tempo.

A técnica de absorção rotulada consiste em se bombear intensamente os estados mais baixos da espécie a ser estudada, produzindo uma variação intensa nas populações desses estados. Com um feixe de laser modulado, bombeia-se a transição fundamental do defeito estudado, criando-se dessa maneira, populações dependentes do tempo nos estados fundamental e primeiro estado excitado. Um segundo feixe de luz contínuo focalizado

cuidadosamente no ponto de bombeamento é utilizado e então detecta-se a absorção rotulada por técnicas de amplificação síncrona, sensível a fase (ilustrado na **Figura VII.1**).

Transições do estado fundamental apresentam a mesma fase do feixe incidente modulado, e transições do estado excitado estão 180° fora de fase. A fase da luz transmitida do feixe de prova dá informações sobre a origem da transição, como pode ser visto no diagrama de fases relativas da **Figura VII.2**. O arranjo experimental usado para as medidas de absorção rotulada está esquematizado na **Figura VII.3**.

Rigorosamente, existe uma diferença de fase adicional de $tg^{-1}(\omega\tau)$ para os sinais provenientes do estado fundamental e de $\pi + tg^{-1}(\omega\tau)$ para transições do estado excitado. A normalização dos sinais é feita pela razão entre a intensidade modulada e a componente contínua (DC); o resultado é amostrado no tempo.

Se a amostra utilizada for opticamente fina, tem-se então, utilizando-se a *lei de D'Alambert*:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha L)$$

ou

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma_a(\lambda)NL) \quad (\text{VII.5})$$

onde:

$I(\lambda)$ é a intensidade do feixe transmitido;

$I_0(\lambda)$ é a intensidade do feixe incidente;

L é a espessura da amostra;

σ_a é a secção de choque de absorção;

α é o coeficiente de absorção óptica.

N é a densidade de centros absorvedores.

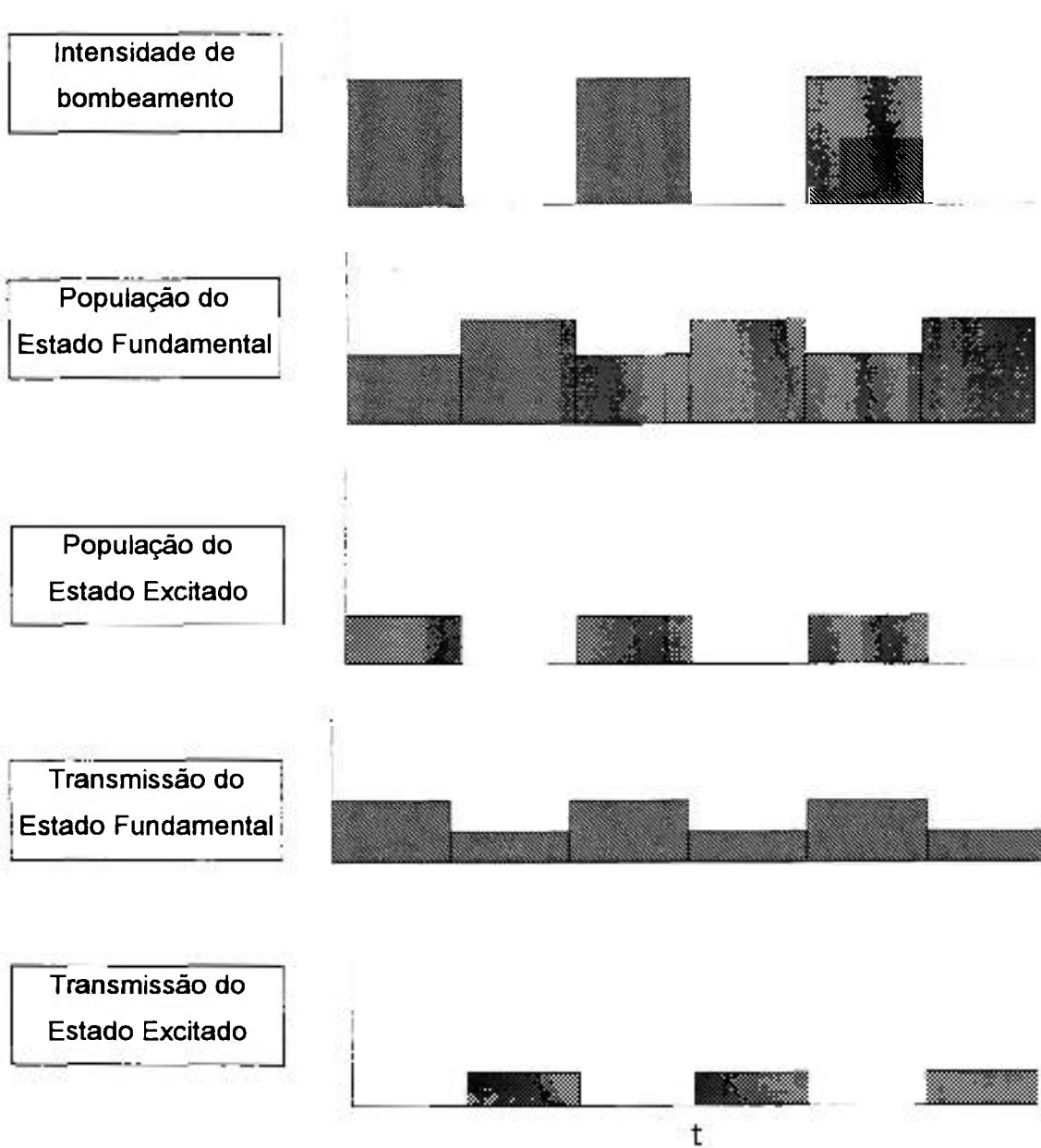


Figura VII.2: Diagrama de fases relativas.

Assim, para uma modulação ΔN , teremos:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma_a(\lambda)L(N - \Delta N)) \quad (\text{VII.6})$$

que, para pequenas modulações, pode ser reescrita como:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp(-\sigma_a(\lambda)NL) + I_0(\lambda)\exp(-\sigma_a(\lambda)NL)\sigma_a(\lambda)L\Delta N \quad (\text{VII.7})$$

ou seja:

$$I(\lambda) = I_{\text{DC}}(\lambda) + I_{\text{AC}}(\lambda) \quad (\text{VII.8})$$

com:

$$I_{\text{DC}}(\lambda) = I_0(\lambda)\exp(-\sigma_a(\lambda)NL) \quad (\text{VII.9})$$

$$I_{\text{AC}}(\lambda) = I_0(\lambda)\exp(-\sigma_a(\lambda)NL)\sigma_a(\lambda)L\Delta N \quad (\text{VII.10})$$

Desse modo, o sinal normalizado, isto é:

$$\frac{I_{\text{AC}}(\lambda)}{I_{\text{DC}}(\lambda)} = \sigma_a(\lambda)L\Delta N \quad (\text{VII.11})$$

quando em função de λ representa com precisão as formas e intensidades relativas de cada banda, que são diretamente proporcionais às secções de choque de absorção.

Certas condições devem ser obedecidas para que possamos garantir que os sinais modulados pertençam ao defeito escolhido:

1º - A banda a ser bombeada não deve se sobrepor significativamente com outra qualquer;

2º - A transição a ser bombeada deve ser a de menor energia com concentração significativa.

As duas condições são necessárias para se evitar o bombeamento de outras espécies, tanto diretamente como por transferência de energia.

Uma maneira de se garantir a seletividade do método é modular o feixe bombeador com uma frequência alta tal que se produza uma diferença de fase significativa entre o feixe bombeador e as várias intensidades de prova. Dessa forma é sempre possível amostrar pontos no espectro, comprovando se essa fase é mantida. Presumivelmente outras espécies apresentam tempos de decaimento diferentes e portanto fases diferentes.

O esquema do arranjo utilizado na medida de ESA (Figura VII.3) é essencialmente de bombeamento e prova ("pump-probe"). Bombeia-se os cristais com feixe proveniente de um laser de Nd:YAG (*modelo 116 - Quantronix*) operando em modo contínuo (TEM_{00}). O laser de Nd:YAG operando na linha de 1064nm é bem absorvido pela banda de absorção no infravermelho centrada em 1180nm à temperatura ambiente. A modulação do feixe pode ser feita com um *chopper* (*model SR540 - Stanford Research System, Inc.*) de frequência variável (0 - 4000 Hz). O feixe laser foi direcionado perpendicularmente ao feixe de luz contínua e paralelamente a fenda do monocromador, com o objetivo de se obter um maior volume de modulação na amostra. O feixe de luz contínua, proveniente de uma lâmpada de halogênio (*modelo 7158 - Philips*) de 150W, é focalizado (com $f = 7$ cm) de modo a interceptar o feixe de bombeamento sobre a amostra. O "feixe de prova" (luz contínua) transmitido pela amostra, é coletado por uma lente ($f = 11,6$ cm) e filtrado espacialmente. O filtro espacial utilizado seleciona o volume excitado da amostra na mesma direção da fenda do monocromador, esse tipo de filtro espacial permite maior coleção de sinal. Em algumas medidas utilizamos como filtro espacial uma íris com diâmetro de 1.5 mm. Foram utilizados filtros para eliminar o laser de Nd:YAG espalhado (1,064 μm) e filtros para selecionar somente a região do infravermelho (RG 780). Outra lente ($f = 10\text{cm}$) foi usada para ajuste do número f do monocromador. Utilizamos um monocromador de 0,5 m (*modelo 1870, SPEX*) com grade de 1200 ranhuras/mm ou 600 ranhuras/mm, dependendo da região espectral analisada. O sinal na região visível e infravermelho próximo do espectro foram detectados com fotomultiplicadoras com superfícies de GaAs (*RCA - C31034*, refrigerada à água) e S-1, polarizadas em 1500V de tensão. O sinal proveniente da fotomultiplicadora era dividido entre as duas entradas de sinal (AC e DC) de um amplificador *lock-in* (*modelo 5209 - EG & G Princ. Appl. Research*), operando em modo *razão*. O sinal com a componente DC do feixe transmitido era introduzido na parte posterior do amplificador *lock-in* (*entrada CHI ADC AUX. IMPUT*). Dessa forma os sinais obtidos são normalizados diretamente. Os comprimentos de onda no infravermelho foram detectados com detectores de Germânio e

InSb (refrigerado com Nitrogênio líquido). Os sinais obtidos são registrados em um registrador HP em função da varredura espectral do monocromador.

Os resultados obtidos nas medidas de ESA para a região visível do espectro estão mostrados na **Figura VII.4**, onde apresentamos as bandas de absorção do estado fundamental e do estado excitado do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ à temperatura ambiente. O espectro de absorção convencional também é mostrado, **Figura VII.5**, no sentido de facilitar a comparação dos resultados.

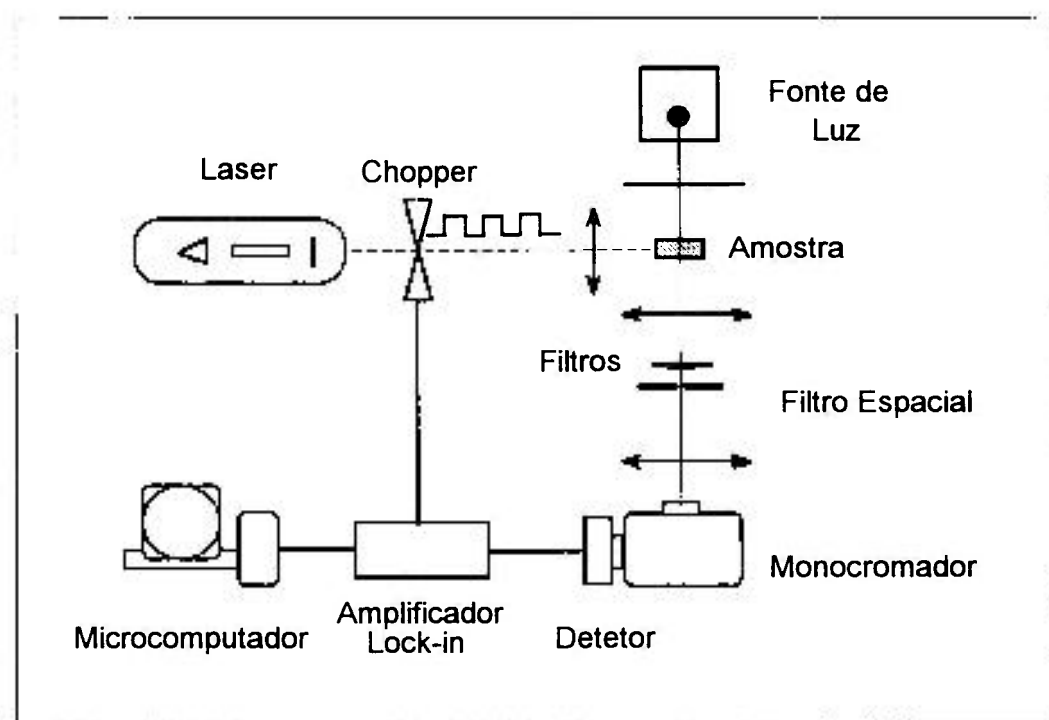


Figura VII.3: Esquema do arranjo experimental da medida de absorção rotulada.

Seção VII.4 - Espectro de Absorção do Estado Excitado

Como visto anteriormente (**Capítulo V**) as três bandas largas de absorção são provenientes das transições ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}^a$ e ${}^3T_{1g}^b$, e são observadas em 8474,5, 14285,7 e 25641,02 cm^{-1} , respectivamente. As outras duas bandas observadas são devido as transições ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1T_{2g}$ e 1E_g , nas regiões de 22222 cm^{-1} e 15500 cm^{-1} , respectivamente, sendo que a última apresenta uma linha fina em 15503,87 cm^{-1} .

Na **Figura VII.4** mostramos o espectro de absorção do estado excitado de ions de Ni^{2+} . Neste espectro podemos identificar as bandas de absorção do estado fundamental na região de 400 nm, que aparecem, como no espectro de absorção direta, sobrepostas. Essas bandas correspondem as transições do estado fundamental, ${}^3A_{2g}$, para os estados excitados ${}^3T_{1g}{}^b$ (390 nm) e ${}^1T_{2g}$ (450 nm). Esta última banda (${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1T_{2g}$), centrada em 450 nm no espectro de absorção direta, é vista com dificuldade, pois além de estar sobreposta à banda de 390 nm, ela sofre influência da banda de absorção do estado excitado.

Observamos claramente a presença de uma banda centrada em 580 nm correspondendo a uma *absorção do estado excitado*, uma vez que esta apresenta fase oposta as de absorção do estado fundamental. Esta banda foi prevista, considerando-se o diagrama de Tanabe-Sugano para as energias das transições, e foi associada à transição entre os estados excitados ${}^3T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}{}^b$.

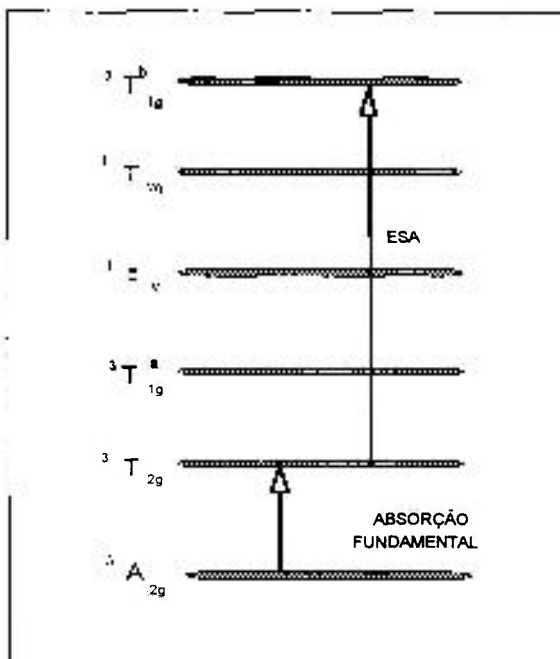


Figura VII.6: Representação esquemática dos níveis de energia do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ para a transição ESA ${}^3T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}{}^b$.

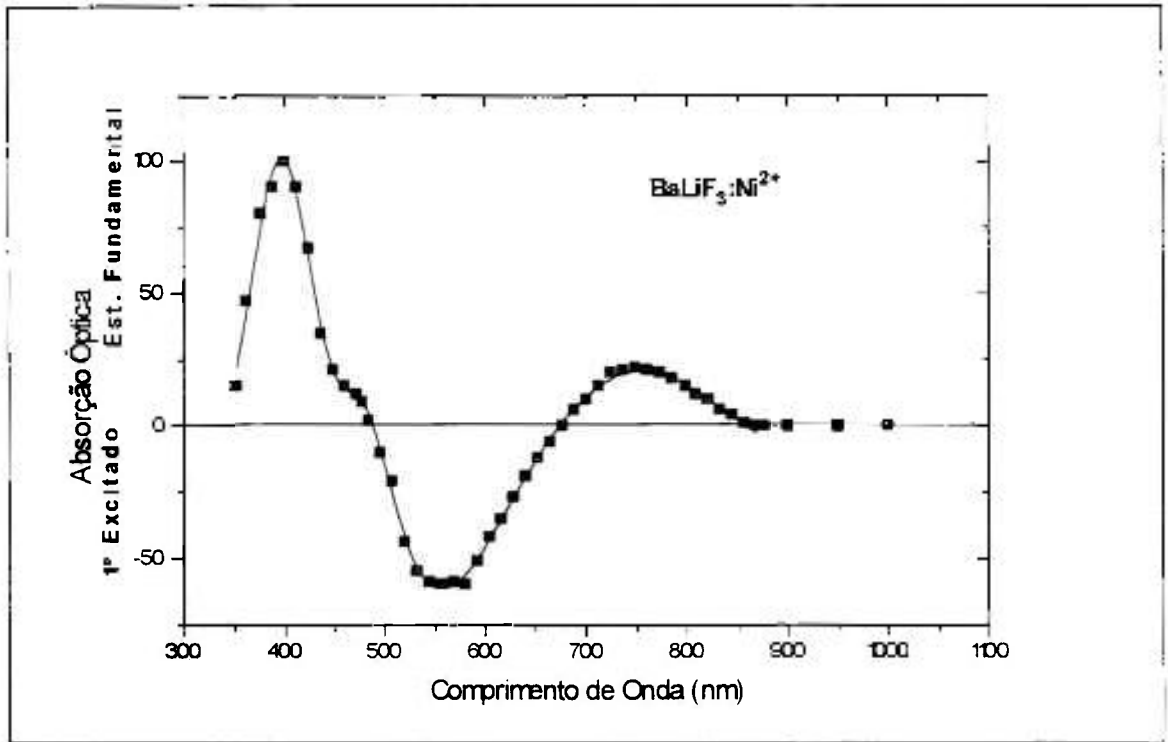


Figura VII.4: Espectro de absorção do estado excitado (parte inferior) e de absorção direta (parte superior) do cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

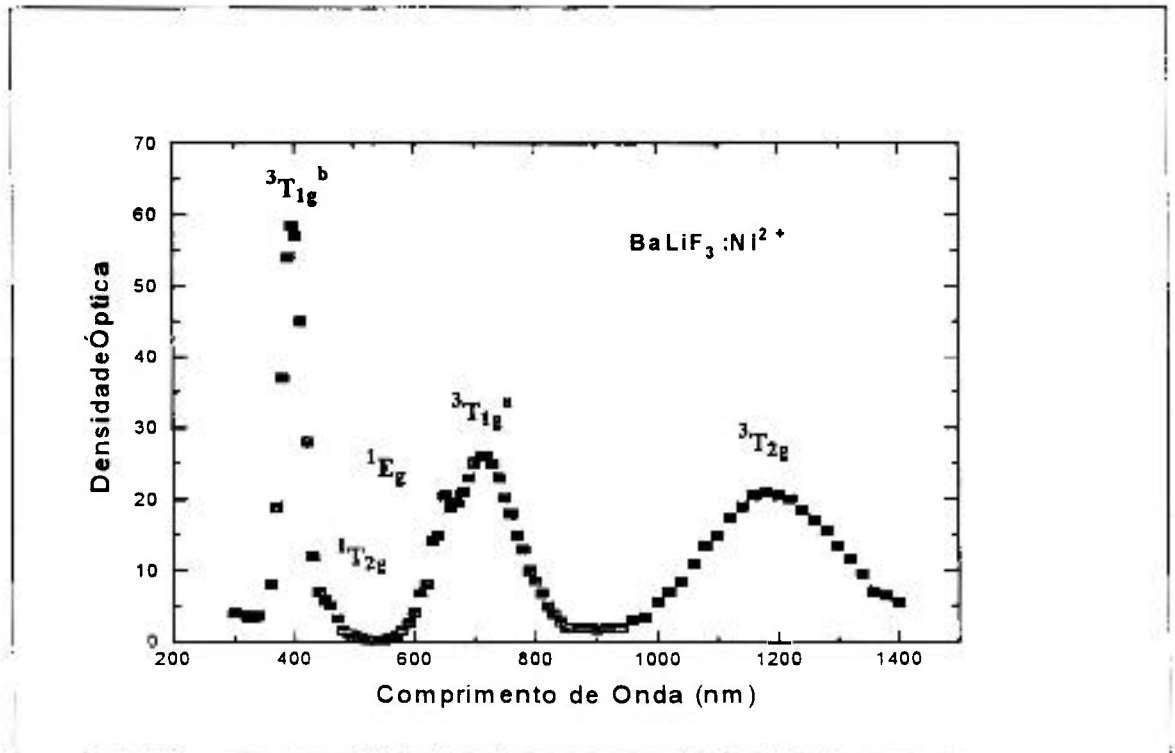


Figura VII.5: Espectro de absorção do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, com espessura de 7.8 mm e concentração de $6,31 \times 10^{22}$ ions de Ni/cm^3 , à temperatura ambiente. Os níveis de energia correspondentes as transições são indicados.

Para verificação se a banda de ESA é devida a transição ${}^3T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$ utilizamos o seguinte cálculo:

$$E_{\text{calc.}} ({}^3T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^b) = E ({}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^b) - E ({}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}) \quad (\text{VII.12})$$

Utilizando os dados citados anteriormente para as energias das transições, baseados no diagrama de Tanabe-Sugano, obtemos $25641,02 \text{ cm}^{-1} - 8474,5 \text{ cm}^{-1} = 17166,5 \text{ cm}^{-1}$ (582 nm), que devemos comparar com a posição observada experimentalmente para a banda de ESA, centrada em $17241,4 \text{ cm}^{-1}$ (580 nm).

Utilizando os dados citados anteriormente para as energias das transições, baseados no diagrama de Tanabe-Sugano, obtemos $25641,02 \text{ cm}^{-1} - 8474,5 \text{ cm}^{-1} = 17166,5 \text{ cm}^{-1}$ (582 nm), que devemos comparar com a posição observada experimentalmente para a banda de ESA, centrada em $17241,4 \text{ cm}^{-1}$ (580 nm).

A largura da banda observada é semelhante às larguras de banda observadas no espectro de absorção direta. Uma confirmação adicional para esta atribuição de níveis é que, ainda de acordo com o diagrama de Tanabe-Sugano, como a banda envolve uma transição interconfiguracional de $t_2^5 e^3$ (estado ${}^3T_{2g}$) para a mistura $t_2^5 e^3$ e $t_2^4 e^4$ (estado ${}^3T_{1g}^b$), a previsão para a banda de absorção do estado excitado é de uma banda larga, como a observada.

Existe uma boa concordância entre os resultados obtidos e os previstos. Esta concordância razoável confirma a atribuição desta banda como sendo de *absorção do estado excitado* e possibilita o uso de conceitos simples de teoria de campo cristalino para o entendimento da natureza desta transição ESA.

Na região de 700 nm observamos as absorções correspondentes as transições entre o estado fundamental, ${}^3A_{2g}$, e os estados excitados 1E_g e ${}^3T_{1g}^a$, estas bandas também apresentam sobreposição no espectro de absorção direta, devido ao fato da rede de BaLiF_3 ser mais compacta e, conseqüentemente apresentar um valor de Dq maior, tornando esta superposição mais acentuada do que para outras fluoperovskitas dopadas com Ni^{2+} .

As bandas ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$ e ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$, localizadas entre 620 nm e 800 nm, podem ter suas intensidades reduzidas devido a presença de ESA nesta região. Uma vez que foi prevista uma banda ESA na região de 727 nm, correspondendo à transição ${}^3T_{2g} \Rightarrow {}^1T_{2g}$. Esta transição representa o processo inverso da *emissão vermelha* que tem a forma de uma

banda larga, logo pode se estender por toda esta região espectral (650 - 850 nm). Essa transição ESA foi observada no MgO:Ni^{2+} .

Seguindo o mesmo procedimento utilizado anteriormente de previsão da posição da banda de ESA:

$$E_{\text{calc.}} ({}^3T_{2g} \Rightarrow {}^1T_{2g}) = E ({}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1T_{2g}) - E ({}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}) \quad (\text{VII.13})$$

Substituindo-se os valores apropriados para as energias das transições, obtemos $22222,2 \text{ cm}^{-1} - 8474,5 \text{ cm}^{-1} = 13747,7 \text{ cm}^{-1}$ (727 nm), que corresponderia a transição entre os estados excitados (${}^3T_{2g} \Rightarrow {}^1T_{2g}$). Devido a mistura interconfiguracional dos estados $t_2^5 e^3$ (estado ${}^3T_{2g}$) para a mistura $t_2^5 e^3$ e $t_2^4 e^4$ (estado ${}^1T_{2g}$), a banda esperada seria larga, confirmando nossas suposições.

Não observamos nenhuma outra banda na região visível do espectro correspondendo a absorções de estados excitados.

Nenhum vestígio das transições ESA ${}^3T_{1g}^a \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$ ou ${}^3T_{1g}^a \Rightarrow {}^1T_{2g}$ foi observado no domínio espectral onde elas poderiam ocorrer, isto é, 880 nm a 1260 nm. Portanto concluímos que não ocorrem processos de ESA para o estado excitado ${}^3T_{1g}^a$ do Ni^{2+} no BaLiF_3 .

Tivemos uma certa dificuldade na detecção da banda de absorção fundamental, centrada em 1180 nm, uma vez que esta se encontra na região do laser de bombeamento (1064 nm).

Na região do infravermelho próximo investigada (700 a 2000 nm) não foi detectada absorção significativa do estado excitado, mesmo utilizando a maior sensibilidade do aparato. Esta região é a de maior importância uma vez que tanto o bombeamento da banda de absorção fundamental quanto a emissão do cristal estão situados neste intervalo.

Esperaríamos uma banda de ESA centrada em 1720 nm, previsão esta obtida com os mesmos cálculos utilizados anteriormente:

$$E_{\text{calc.}} ({}^3T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a) = E ({}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a) - E ({}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}) \quad (\text{VII.14})$$

Substituindo os valores apropriados para as energias das transições, obtemos $14285,7 \text{ cm}^{-1} - 8474,5 \text{ cm}^{-1} = 5811,2 \text{ cm}^{-1}$ (1720 nm), que corresponderia a transição entre os estados excitados (${}^3T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$). Não observamos nenhum sinal desta banda, sendo que

esta estaria sobreposta com a emissão infravermelha. A luminescência do cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ pode ser observada a partir de 1200 nm e se estende até 1800 nm. Para nos certificarmos que não existia absorção devido a estados excitados nesta região, monitoramos a fase da emissão em toda a extensão da banda, em regime de absorção de estado excitado, ou seja, utilizando a técnica bombeamento e prova. Como a fase foi mantida, podemos assegurar que não existe uma absorção devida a estados excitados.

Outro método utilizado na procura de possíveis absorções de estados excitados foi o de maximizar a fase com o sinal do laser, depois colocar a 90° desta forma tudo que estiver em fase com o laser não deve aparecer e somente detectaríamos as absorções decorrentes de estados excitados, fase oposta a do laser.

Como não foi detectada a presença de absorção do estado excitado nos cristais de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ à temperatura ambiente, nem na região de bombeamento (1064 nm), nem na região de emissão (1500 nm), concluímos que esse cristal apresenta excelentes condições, do ponto de vista de ESA, para operar como laser sintonizável na região do infravermelho próximo. Na Figura VII.7 apresentamos os espectro de absorção do estado excitado e de absorção direta do cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ que mostra a correspondência entre as bandas.

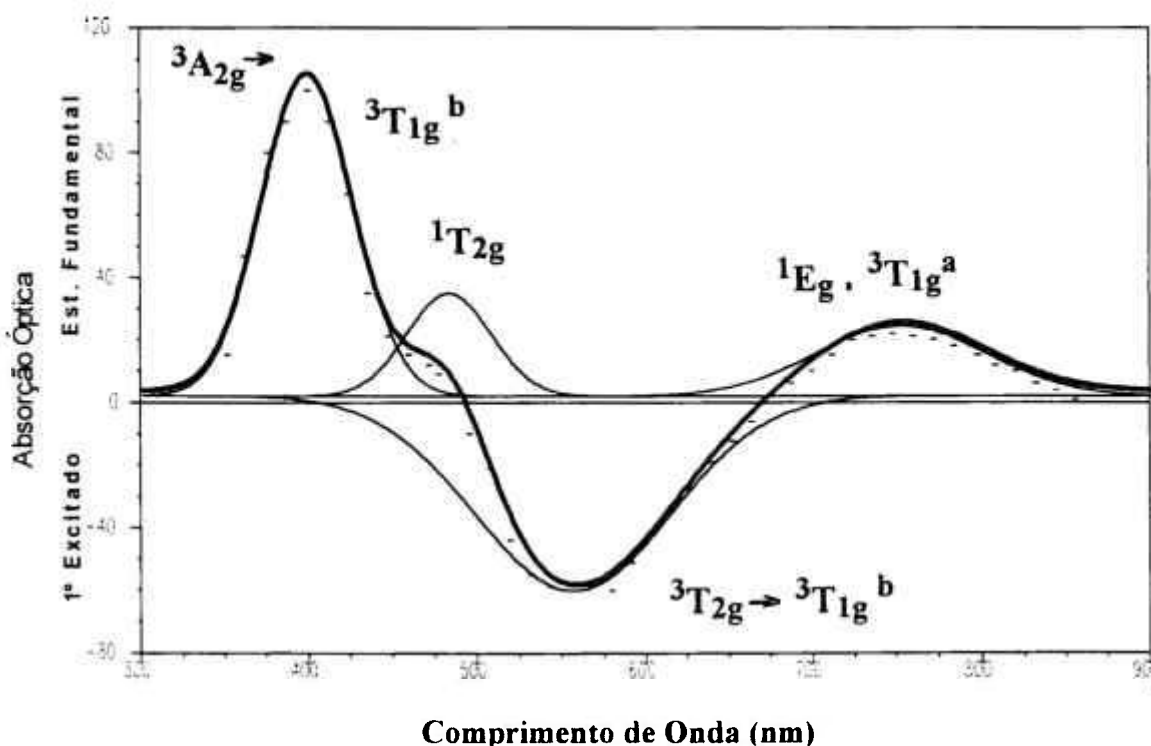


Figura VII.7: Espectro de absorção do estado excitado (parte inferior) e de absorção direta (parte superior) do cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ com ajuste de gaussianas.

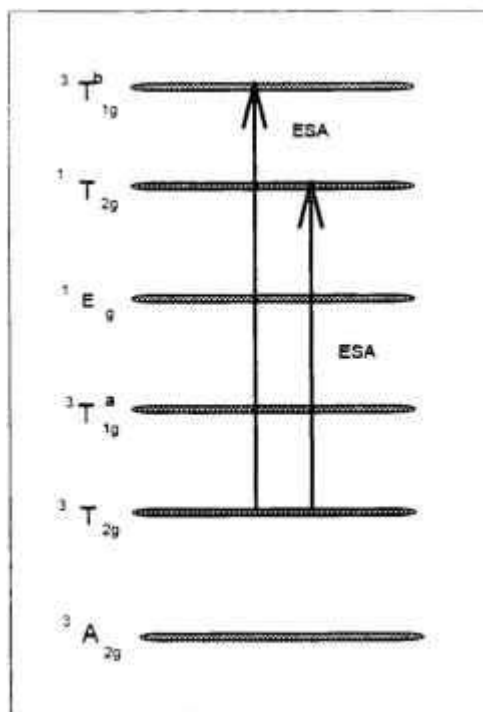


Figura VII.8: Representação esquemática dos níveis de energia do BaLiF₃:Ni²⁺ para as transições decorrentes de ESA.

Considerando-se as posições dos níveis de energia do Ni²⁺ no BaLiF₃, as combinações energéticas tornam as seguintes atribuições possíveis (ver Tabela VII.1):

- 1 - A região espectral de 715 - 890 nm correspondendo a uma ESA do estado ${}^3T_{1g}^a$ para o estado ${}^3T_{1g}^b$.
- 2 - A região espectral entre 640 - 715 nm correspondendo a uma ESA do estado ${}^3T_{2g}$ para o estado ${}^1T_{2g}$.
- 3 - A região espectral de 620 - 630 nm correspondendo a uma ESA do estado ${}^3T_{2g}$ para o estado ${}^3T_{1g}^b$.

Tabela VII.1: Possíveis transições ESA do BaLiF₃:Ni²⁺.

TRANSIÇÃO	COMPRIMENTO DE ONDA	ENERGIA
${}^3T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$	1720,8 nm	5811,12 cm ⁻¹
${}^3T_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$	1422,6 nm	7029,29 cm ⁻¹
${}^3T_{2g} \Rightarrow {}^1T_{2g}$	727,4 nm (♣)	13747,6 cm ⁻¹
${}^3T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$	582,53 nm (♣, ♦)	17166,45 cm ⁻¹
${}^3T_{1g}^a \Rightarrow {}^1E_g$	8209,03 nm	1218,1 cm ⁻¹
${}^3T_{1g}^a \Rightarrow {}^1T_{2g}$	1260 nm (♣)	7936,5 cm ⁻¹
${}^3T_{1g}^a \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$	880 nm (♣)	11355,32 cm ⁻¹
${}^1E_g \Rightarrow {}^1T_{2g}$	1488,46 nm (♣)	6718,35 cm ⁻¹
${}^1E_g \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$	986,47 nm (♣)	10137,15 cm ⁻¹
${}^1T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^b$	2925 nm	3418,8 cm ⁻¹

♣ transições ESA encontradas para o MgO:Ni²⁺.♦ transições ESA encontradas para o BaLiF₃:Ni²⁺.

Seção VII.5 - Conclusões

Observamos uma boa concordância entre os resultados previstos e os obtidos nas medidas de ESA. Esta concordância confirma a atribuição da banda centrada em 580 nm como sendo de absorção do estado excitado correspondendo a transição do primeiro estado excitado ($^3T_{2g}$) para o estado excitado ($^3T_{1g}^b$). Não foi observada nenhuma outra banda devido a ESA na região do visível. Note que a sensibilidade do aparato utilizado nos permite determinar a secção de choque absorção do estado excitado com uma precisão de 10% em relação a determinada nas medidas de absorção óptica (como descrito no **Capítulo V**). A **secção de choque de ESA** determinada para a banda centrada em 580 nm foi de $\sigma_{ESA} = 2,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

Na região do infravermelho próximo investigada (700 a 2000 nm) não foi detectada absorção do estado excitado significativa. Sendo esta região é a de maior importância do ponto de vista de ação laser, uma vez que tanto o bombeamento da banda de absorção fundamental quanto a emissão do cristal estão situados neste intervalo.

Como não foi detectada a presença de absorção do estado excitado nos cristais de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, à temperatura ambiente, nem na região de bombeamento (1064 nm) nem na região de emissão (1500 nm), concluímos que este cristal apresenta excelentes condições, do ponto de vista de ESA, para operar como um meio laser ativo sintonizável na região do infravermelho próximo.

CAPÍTULO VIII

MEDIDAS DE DICROISMO CIRCULAR MAGNÉTICO

Seção VIII.1 - Introdução

O espectro de absorção óptica de íons de metais de transições em uma variedade de cristais de fluoretos nos fornece informações sobre a estrutura eletrônica, mecanismos de transição e interações de troca. Embora os espectros de absorção da maioria destes cristais sejam bem conhecidos, existem ainda muitos aspectos que ainda não foram completamente entendidos ou apresentam ambigüidades de interpretação. Alguns são associados simplesmente ao fato dos cristais serem cúbicos e portanto isotrópicos.

No sentido de solucionar alguns desses problemas, nós fizemos medidas de *Dicroísmo Circular Magnético* (MCD) dos espectros de absorção da fluoperovskita $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. Também foram feitas medidas de MCD para a banda de emissão da região do infravermelho deste cristal, por ser a banda de maior interesse do ponto de vista de ação laser. Esta parte do trabalho foi realizada em colaboração com o Dr. Giuseppe Baldacchini, no laboratório de *Sviluppo Tecnologie di Punta* do ENEA, Centro de Frascati (Roma), Itália.

Seção VIII.2 - Técnica de Dicroísmo Circular Magnético

A técnica de MCD [119] é uma das ferramentas espectroscópicas mais sensíveis podendo fornecer informações detalhadas sobre a estrutura eletrônica de sistemas contendo íons de metais de transição. No estudo de impurezas em cristais as principais aplicações são:

- ◆ detecção de transições fracas,
- ◆ confirmação e atribuição da estrutura devida a separação spin-órbita (parâmetro de acoplamento),
- ◆ determinação de propriedades eletrônicas do estado excitado e elucidação das interações do estado excitado vibrônico, incluindo simetria, momento angular, degenerescência, interações elétron-fônon e separações magnéticas.

Na técnica espectroscópica de MCD mede-se a diferença entre a absorção de luz polarizada circularmente à direita e à esquerda de uma amostra em um campo magnético externo. Em geral, características detalhadas do espectro de MCD podem esclarecer atribuições espectrais e ajudar a determinar as energias de estados eletronicamente excitados. Esta técnica é especialmente útil no caso onde o espectro de absorção é composto de transições sobrepostas no qual uma atribuição absoluta de características espectrais específicas para um único estado eletrônico é difícil. Como ocorre, por exemplo, para as bandas de absorção na região de 700 nm do cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. Além disso, em sistemas que contêm íons metálicos, a forma e intensidade do espectro de MCD é uma prova sensível do estado de spin do metal. Esta característica tem sido utilizada, por exemplo, na determinação de spins de íons metálicos no estado fundamental de sistemas biológicos [120].

Por meio de medidas de MCD é possível fazer a distinção entre bandas de absorção pertencentes a íons ou a pares de íons, como no caso do KMgF_3 e KZnF_3 dopados com Mn^{2+} onde temos as transições ${}^6\text{A}_{1g} \Rightarrow {}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g^a$ que ocorrem nas imediações de 400 nm no espectro de absorção [121]. Esta região contém absorções devido a pares vizinhos mais próximos de Mn^{2+} , em adição aos íons simples. Por causa da grande diferença de intensidades entre as linhas devidas aos íons simples daquelas devidas a dímeros ou a trímeros de Mn^{2+} , acoplados ao par de impureza $\text{Ni}^{2+} - \text{F} - \text{Mn}^{2+}$, é extremamente difícil fazer as atribuições das muitas linhas de absorção observadas [122]. Assim, observações dos espectros MCD fornecem as primeiras simplificações das características espectrais. Os

níveis de íons simples, bandas vibrônicas e linhas de pares e, linhas de impurezas são claramente distinguidos e determinados sem dúvidas pela técnica de MCD.

Por meio de medidas de MCD podemos confirmar o caráter de uma banda (dipolo elétrico ou dipolo magnético). O caráter de dipolo magnético de uma banda pode ser predito da sua dependência com a temperatura [123]. A confirmação deste caráter pode ser feita pelo cálculo da intensidade de oscilador, através da teoria de perturbação de primeira ordem, usando o formalismo de campo forte de Tanabe e colaboradores [28]. Uma prova inabígua da atribuição de uma transição como de dipolo magnético pode ser obtida de uma análise detalhada do espectro de MCD dessa transição.

As medidas de MCD também fornecem informações detalhadas sobre as funções de onda, informações estas que são imensamente importantes para determinadas medidas ópticas, mesmo as mais elementares.

Seção VIII.3 - Definição de Dicroísmo Circular Magnético

Em materiais que não são opticamente ativos a absorção da luz polarizada circularmente à esquerda e à direita é idêntica:

$$A^{+} = A^{-} \tag{VIII.1}$$

$$\Delta A = A^{-} - A^{+} = 0$$

onde A é a absorbância (densidade óptica) e os sinais $+$ e $-$ denotam, respectivamente luz circularmente polarizada à direita e à esquerda.

Na presença de um campo magnético longitudinal (isto é, paralelo à direção de propagação da luz), as propriedades ópticas dos materiais não são mais necessariamente simétricas em relação a polarização circular à esquerda e à direita e:

$$A^{+} \neq A^{-} \tag{VIII.2}$$

$$\Delta A \neq 0$$

Este é o fenômeno de **Dicroísmo Circular Magnético (MCD)**.

A nível microscópico, o MCD relata a perturbação do sistema absorvedor pela aplicação de um campo magnético - o efeito Zeeman - e a técnica de MCD leva a tipos semelhantes de informações obtidas pela espectroscopia Zeeman clássica. A vantagem do MCD é que através dele podemos medir linhas de absorção largas e bandas nas quais a separação Zeeman não pode ser espectralmente resolvida. Nesta seção nós apresentamos uma introdução simples a teoria e aos conceitos de MCD.

Seção VIII.3.1 - Exemplo Atômico

Consideremos um átomo em um estado fundamental 1S e uma transição para um estado excitado 1P .

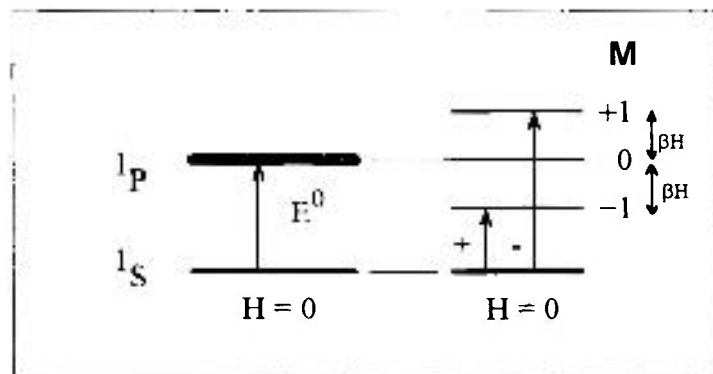


Figura VIII.1: Níveis de energia e regras de seleção CP para uma transição $^1S \Rightarrow ^1P$ com e sem a aplicação do campo magnético.

O efeito do campo magnético é separar o estado degenerado 1P (três vezes degenerado). Quantitativamente, a perturbação do campo magnético é em primeira ordem:

$$H' = -\bar{\mu} \cdot \vec{H}$$

$$\bar{\mu} = \sum_i \frac{e}{2mc} (\bar{\ell}_i + 2\bar{s}_i) = -\beta (\bar{L} + 2\bar{S}) \quad (\text{VIII.3})$$

onde:

$\bar{\mu}$ é o operador momento de dipolo magnético;

\bar{H} é o campo magnético;

e e m carga e massa do elétron;

i é a soma sobre os elétrons;

$\bar{\ell}_i$ é o operador de momento orbital de um elétron;

\bar{S}_i operador de momento angular de spin;

\bar{L} e \bar{S} operadores de momento angular total;

β magneton de Bohr eletrônico.

Tomando \bar{H} ao longo do eixo z , a mudança em energia dos subníveis M do estado 1P é dada por:

$$E_M \langle ^1PM | H | ^1PM \rangle = \beta MH \quad (\text{VIII.4})$$

como ilustrado na **Figura VIII.1**.

A absorvância de uma transição $A \Rightarrow J$ para radiação circularmente polarizada (CP) à direita e à esquerda com vetor de propagação \bar{K} esta relacionada ao elemento de matriz de transição dos operadores de criação e aniquilação m^+ e m^- , respectivamente, onde \bar{m} é o operador de momento de dipolo elétrico $\sum_i e\bar{r}_i$ e $M_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(m_x \pm im_y)$. Então:

$$A_{\pm}(A \rightarrow J) = \gamma \left(\frac{N_A}{N} \right) \langle A | m_{\pm} | J \rangle^2 f(E_{JA}, E) \quad (\text{VIII.5})$$

com:

$$\gamma = \left\{ \frac{N\pi^2 \log_{10} e}{250hc} \right\} c\ell \quad \text{e} \quad \int_0^{\infty} \frac{f(E_{JA}, E)}{E} dE = 1$$

onde N_A/N é a fração de átomos no estado A , $f(E_{JA}, E)$ é a forma de linha de transição normalizada. N é o número de Avogadro, c é a concentração de átomos em mols/litro e ℓ é o caminho óptico.

A teoria atômica leva a momentos de transição e regras de seleção:

$$\langle {}^1S | m_{\pm} | {}^1P \mp 1 \rangle = m \quad (\text{VIII.6})$$

C.P. à direita: $\Delta M = -1$ C.P. à esquerda: $\Delta M = +1$

Então, com a equação VIII.5 temos:

$$A_{\pm}({}^1S \rightarrow {}^1P) = \gamma m^2 f(E^0 \mp \beta H, E) \quad (\text{VIII.7})$$

como ilustrado na Figura VIII.2.

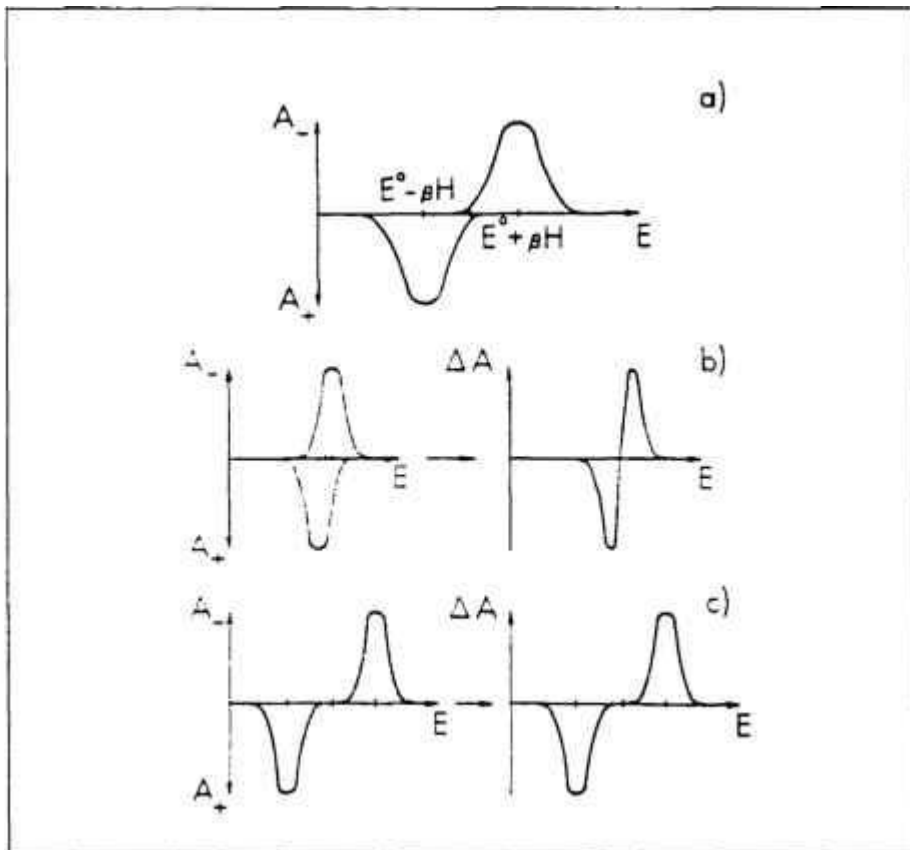


Figura VIII.2: Espectro de absorção CP e MCD da transição ${}^1S \Rightarrow {}^1P$. ΔE é a largura de linha da transição. Em (b) e (c) a separação Zeeman é respectivamente muito menor e muito maior que a largura de linha.

O sinal de MCD do sistema é então obtido subtraindo-se A_+ de A_- , e isto é mostrado na **Figura VIII.2** para dois casos extremos: (b) quando a separação Zeeman é muito menor que a largura de linha e (c) quando a separação Zeeman é muito maior que a largura de linha. No caso (b), nós obtemos uma curva MCD em forma de (S). No caso (c) A_+ e A_- exibem efeito Zeeman longitudinal CP com separação totalmete resolvida assim como o MCD faz.

No caso (b) A_+ e A_- são quase iguais e a separação Zeeman não é observável nas medidas diretas Zeeman. O MCD fornece nesse caso informações adicionais. No caso (c) o MCD fornece as mesmas informações que a experiência Zeeman direta.

Se invertermos o sistema, considerando 1P como estado fundamental e 1S como estado excitado:

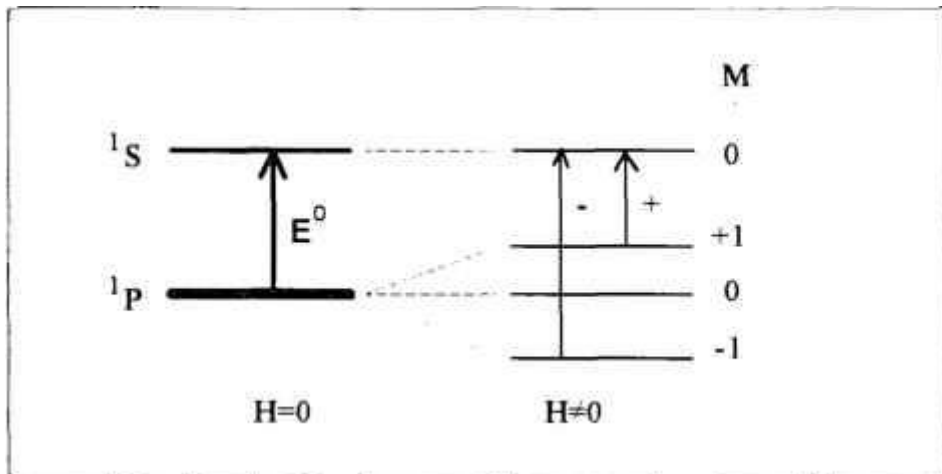


Figura VIII.3: Níveis de energia e regras de seleção CP para uma transição $^1P \Rightarrow ^1S$ com e sem a aplicação do campo magnético.

As probabilidades de transição são obtidas da equação:

$$\langle ^1P \pm 1 | m \pm | ^1S \rangle = m \quad (\text{VIII.8})$$

C.P. à direita: $\Delta M = -1$

C.P. à esquerda: $\Delta M = +1$

Neste caso, a população dos subníveis M depende da temperatura, obedecendo a uma distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{\exp\left\{-\langle {}^1PM | H | {}^1PM \rangle / KT\right\}}{\sum_m \exp\left\{-\langle {}^1PM | H | {}^1PM \rangle / KT\right\}} \quad (\text{VIII.9})$$

Conforme T diminui, a população do nível $M = -1$ aumenta, até que à zero Kelvin somente este estado é ocupado.

$$A_{\pm}({}^1P \rightarrow {}^1S) = \frac{\gamma \exp\left\{\frac{\mp \beta H}{KT}\right\}}{\left[\sum_{M=-1}^{+1} \exp\left\{\frac{\beta H M}{KT}\right\} \right]} m^2 f(E^0 \mp \beta H, E) \quad (\text{VIII.10})$$

A equação acima é ilustrada na figura VIII.4, onde novamente exibimos dois casos extremos de separações Zeeman não resolvida (b) e resolvida (c) e adicionamos o efeito da temperatura. O MCD no caso (b) é semelhante ao observado para a transição $S \Rightarrow P$ mas a dispersão em forma de (S) é agora assimétrica, a assimetria aumenta com o diminuição da temperatura. Quantitativamente, a altas temperaturas (onde KT é muito maior que a separação Zeeman) esta curva pode ser resolvida como a soma de uma componente de forma derivada e uma de forma idêntica à da linha de absorção. Fazendo várias simplificações [119] obtemos a equação a seguir:

$$\Delta A = \frac{2\gamma m^2}{3} \left\{ -(\beta H) \frac{\partial f(E^0, E)}{\partial E} + \frac{\beta H}{KT} f(E^0, E) \right\} \quad (\text{VIII.11})$$

O termo independente da temperatura vem da separação Zeeman da transição, e o outro, que depende de $1/T$, dá origem às diferentes populações nos níveis $M = 1$ e $M = -1$. Os dois termos são lineares em H .

Na Figura VIII.4 mostramos que o MCD fornece informações não resolvidas em um experimento Zeeman CP, quando a separação Zeeman é muito maior que a largura de linha e KT , entretanto não existe vantagem quando os efeitos do campo são grandes (separação Zeeman grande comparada a largura de linha ou KT).

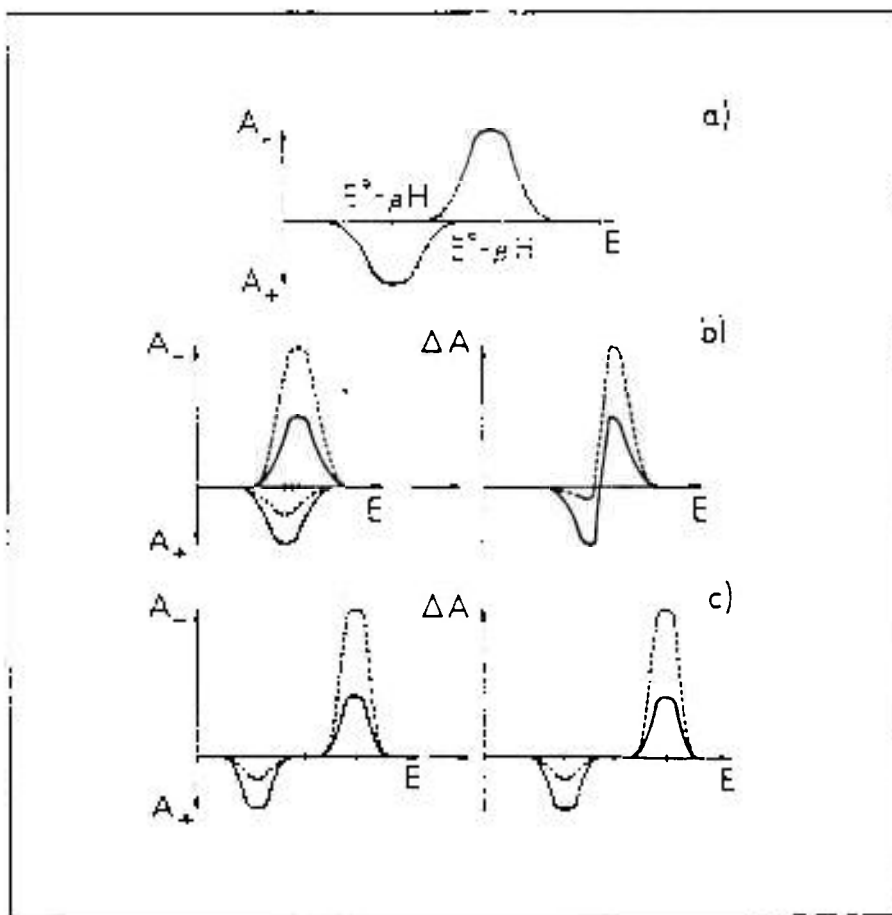


Figura VIII.4: Espectro de absorção CP e MCD da transição $^1P \Rightarrow ^1S$. Em (b) e (c) a separação Zeeman é respectivamente muito menor e muito maior que a largura de linha. As linhas sólidas e pontilhadas são para temperaturas altas e baixas, respectivamente.

Seção VIII.3.2 - Situação de um Íon em um Sólido Cristalino

Em geral as transições eletrônicas se apresentam isoladas (linhas eletrônicas puras - *phonon-zero*) e também são acompanhadas por mudanças no nível vibracional aparecendo como bandas largas de absorção. Assim temos o surgimento da verdadeira aplicação do MCD, uma vez que a separação Zeeman é raramente resolvida.

Nessa seção nós seguiremos a discussão utilizada na seção anterior para o MCD utilizando a *teoria do deslocamento rígido*. Seguindo o procedimento descrito por Stephens [119], nós consideramos a transição eletrônica $A \Rightarrow J$, onde A e J apresentam degenerescências d_A e d_J na configuração nuclear de equilíbrio do estado fundamental. Aplicando um campo magnético, a degenerescência é removida, e temos:

$$\Delta A = \gamma \left\{ -a_1 \frac{\partial f(E_{JA}^0, E)}{\partial E} + \left(B_0 + \frac{C_0}{KT} \right) f(E_{JA}^0, E) \right\} \beta \quad (\text{VIII.12})$$

onde a_1 e C_0 vem da separação Zeeman da transição e da redistribuição populacional no estado fundamental devido a esta separação. O termo B_0 esta sempre presente e independe da temperatura. Na **Figura VIII.5** ilustramos a origem dos termos a e C para um exemplo de transição dubleto \Rightarrow dubleto.

As ordens de magnitude relativas dos termos a_1 , B_0 e C_0 em ΔA são:

$$a_1 : B_0 : C_0 \sim 1/\Delta : 1/\Delta E : 1/KT \quad (\text{VIII.13})$$

onde ΔE é a ordem de magnitude da separação dos estados eletrônicos.

Para sistemas “típicos” à temperatura ambiente, $\Delta \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E \sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ e $KT \sim 200 \text{ cm}^{-1}$:

$$(a_1 : B_0 : C_0 \sim 10^{-3} : 10^{-4} : 5 \times 10^{-3}) \quad (\text{VIII.14})$$

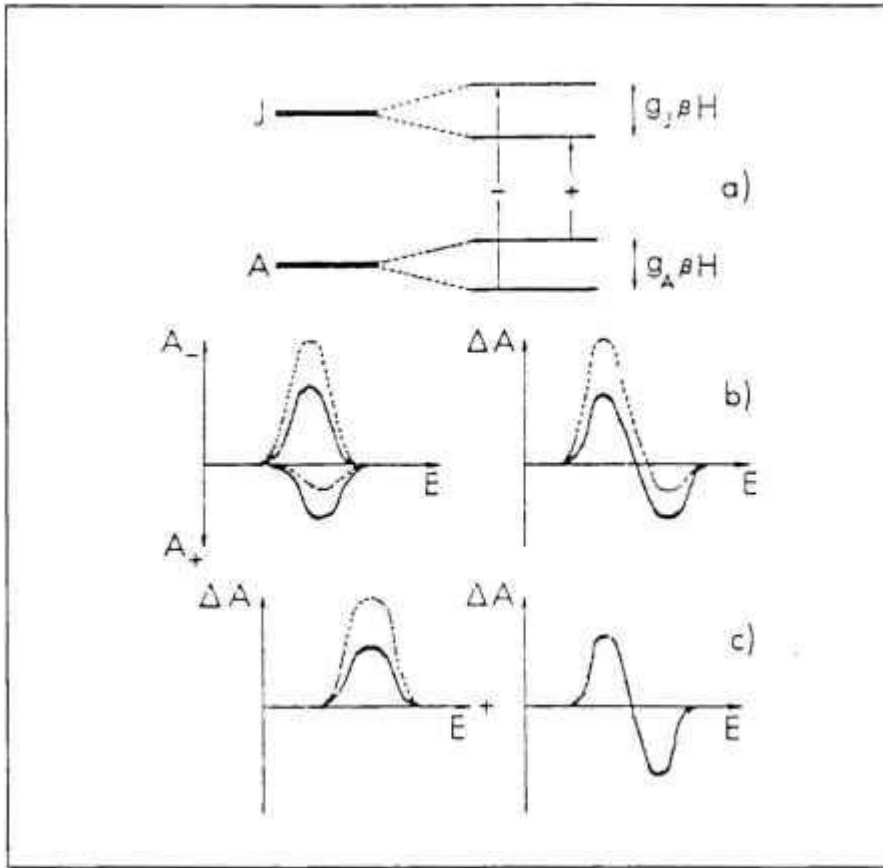


Figura VIII.5: Ilustração dos termos a e C para a transição dubleto dubleto. As linhas sólidas e pontilhadas são correspondentes a temperaturas altas e baixas, respectivamente. Os níveis A e J são separados pelo campo magnético.

Estes termos são determinados experimentalmente por dispersão (dependência com a energia E) e da dependência com a temperatura. Os termos a existem somente quando o estado fundamental ou o estado excitado é degenerado; o termo C existe somente se o estado fundamental é degenerado. Um termo C diferente de zero indica a presença de degenerescência no estado fundamental. Um termo a diferente de zero, quando o estado fundamental é não degenerado, fornece a degenerescência do estado excitado. As magnitudes de a e C dependem dos momentos magnéticos (valores de g) dos estados fundamental e excitado e das regras de seleção para radiação circularmente polarizadas, que relatam a simetria e a natureza eletrônica dos estados fundamental e excitado. Se a natureza da transição é conhecida os momentos magnéticos podem ser deduzidos; se os momentos magnéticos são conhecidos (ou podem ser calculados) a natureza da transição pode ser

elucidada. Os termos **B** estão sempre presentes, e o seu cálculo envolve todos os estados eletrônicos do sistema.

Sendo assim, as origens do espectro de MCD são geralmente classificadas em 3 tipos: A, B e C. Estas distinções são feitas dependendo das degenerescências dos estados fundamental e excitado que estão sendo investigados. Transições entre estados iniciais não degenerados e estados finais degenerados dão origem a espectros do tipo A. O campo magnético causa uma separação Zeeman do estado excitado degenerado, resultando em bandas de absorção que são polarizadas circularmente à esquerda e à direita, respectivamente. Assim, a curva de MCD resultante exibirá um nó no máximo de absorção. O MCD do tipo B acontece quando o campo magnético externo mistura estados não degenerados. A última classe de espectros MCD é a do tipo C. Estes espectros requerem estados iniciais degenerados. Quando um campo magnético quebra a degenerescência do estado fundamental, o espectro do tipo C resulta da diferença de população dos níveis separados. As separações são determinadas por uma distribuição de Boltzmann: então o MCD do tipo C tem uma forte dependência com a temperatura, e isto é usado para diferenciar contribuições do tipo C das do tipo A e B. A forma do MCD do tipo C é a mesma correspondente a banda de absorção [120].

Seção VIII.4 - Medidas de MCD

O Dicroísmo Circular Magnético de uma amostra é medido pela absorção diferencial de luz polarizada circularmente à direita e à esquerda propagando-se ao longo da direção de um campo magnético aplicado [124]. Na prática, o feixe é simetricamente modulado entre duas polarizações circulares. Com a ajuda de um detector *lock-in* e normalização eletrônica, pode-se obter um sinal de voltagem proporcional à quantidade,

$$S = \frac{2(I^+ - I^-)}{(I^+ + I^-)} \quad (\text{VIII.15})$$

onde I^+ e I^- são as intensidades transmitidas pela amostra, respectivamente, de polarizações circulares à direita e à esquerda. Pode ser mostrado facilmente que se a densidade óptica diferencial satisfaz a condição,

$$(\alpha^+ x - \alpha^- x) \lll 1 \quad (\text{VIII.16})$$

onde x é a espessura do cristal e α^+ e α^- são os coeficientes de absorção para luz circularmente polarizada, então o sinal S será diretamente proporcional à quantidade $(\alpha^+ - \alpha^-)$. Desde que,

$$\alpha^+ - \alpha^- = (N^- - N^+) (\sigma^+ - \sigma^-) \quad (\text{VIII.17})$$

onde N^+ e N^- são as densidades para centros com “*spin-up*” e “*spin-down*” (estado fundamental), e σ^- e σ^+ são as secções de choque para absorção de luz polarizada circularmente à direita e à esquerda do menor subnível magnético do estado fundamental, o sinal S também mede a temperatura de spin $(N^- - N^+)$ e a quantidade fundamental $\sigma^+ - \sigma^-$.

Um dos parâmetros experimentais obtidos envolvendo complexos com íons de metais de transição é o *fator giromagnético* g apropriado para energia Zeeman $g \mu_B H \cdot S$ (aqui H é o campo magnético aplicado, S o spin do íon e μ_B o magneton de Bohr). Para um complexo octaédrico, envolvendo um íon como o Ni^{2+} [$3d^8$], há sempre, inevitavelmente, um deslocamento em g do valor “*spin-only*” de 2.0023. Este deslocamento envolve o acoplamento spin-órbita do complexo que por sua vez está sujeito a efeitos de “reduções orbitais” vindas de misturas covalentes da camada d [125]. Pode-se usar, a princípio, os dados do fator g para adquirir mais informações (por exemplo, efeitos de transferência hiperfina [126]) concernentes a esta mistura covalente. O valor de g para o íon de Ni^{2+} livre é 2,0023, em simetria cúbica esse valor pode ser obtido pela relação:

$$g = 2,0023 - 8\lambda/10 Dq \quad (\text{VIII.18})$$

O valor do parâmetro de acoplamento spin-órbita (λ) pode ser obtido com base no *método dos momentos* [119] à partir da propriedade integral do sinal dicróico (equação VIII.15). Esse método leva em conta as vibrações reticulares, além de prever quais são os efeitos da aplicação do campo magnético sobre a banda de absorção.

Seção VIII.4.1 - Medidas de MCD das Bandas de Absorção

A montagem experimental para as medidas de MCD da banda de absorção visível está representada esquematicamente na **Figura VIII.6**. O cristal é colocado no campo magnético (**B**) de um solenóide supercondutor no interior de um criostato de imersão de Hélio líquido (DOM). O campo magnético gerado no solenóide pode ser variado continuamente até 80 KG, a temperatura da amostra pode variar entre 1,5 e 4,2 K.

A luz que entra na amostra, proveniente de uma lâmpada de halogênio (modelo 7158 150 W - 24 V, *Philips*), em direção paralela a **B**, tem a polarização modulada, entre circular à direita e à esquerda, por um modulador foto-elástico que funciona à frequência de 50 kHz (Model JCK-CF, *Hinds International, Inc.*). Deste modo a luz que sai da amostra gera no detector um sinal modulado na mesma frequência e de amplitude proporcional a $\Delta I = I^+ - I^-$. Este sinal é normalizado à intensidade média da luz de saída da amostra $I^+ + I^-$ que, por comodidade, é mantida constante.

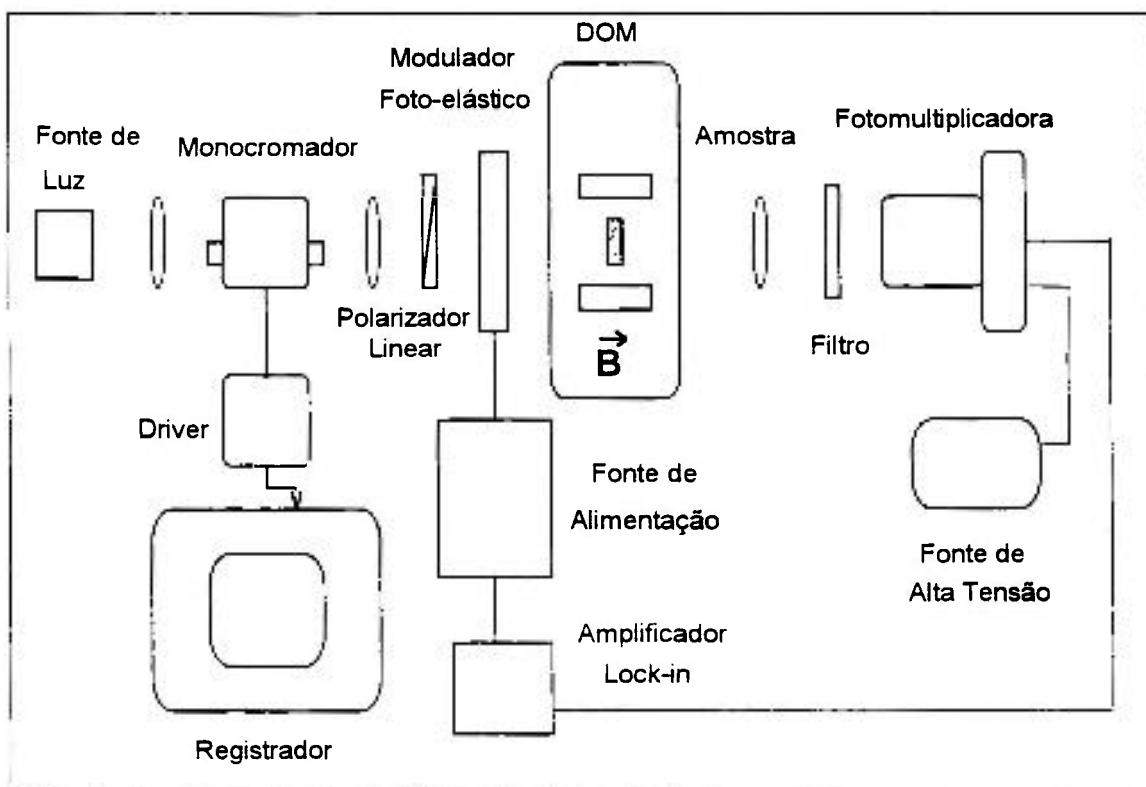


Figura VIII.6: Montagem experimental para as medidas de MCD da banda de absorção visível.

Para as medidas de MCD na região visível do espectro, a intensidade da luz de saída da amostra é detectada por uma fotomultiplicadora [PM55 - Hamamatsu], a qual está ligada a um dispositivo [127] que regula automaticamente a tensão de alimentação, e dessa forma o ganho do detector, fixando o valor da componente contínua do sinal em 1V. Desse modo o sinal de saída para o *lock-in* L é igual ao sinal dicróico a menos de um fator a_1 do modulador fotoelástico, que depende do comprimento de onda da luz incidente.

Para medidas no infravermelho utilizamos basicamente o mesmo aparato experimental utilizado nas medidas na região visível substituindo o sistema de detecção por um detector de Germânio. Para controle do ganho do detector foi feita uma normalização utilizando-se um Racio Meeter (Modelo 193, EG&G Princeton Applied Research), com o sinal obtido com dois amplificadores síncronos (*lock-in*), um com uma frequência baixa, detectando o sinal incidente na amostra modulado por um *chopper* de modo que pudesse ser considerado contínuo, e outro com a frequência de 50 KHz.

A luz que sai do modulador fotoelástico tem polarização modulada periodicamente entre circular à direita e à esquerda; a frequência de modulação é a de vibração do modulador, isto é, aquela da variação da diferença de fase entre a onda polarizada paralelamente e ortogonalmente ao eixo óptico do modulador:

$$I^{\pm} = \frac{1}{2} [1 \pm \text{sen}(\Phi_0 \cos \omega_0 t)] \quad (\text{VIII.19})$$

onde Φ_0 é a amplitude de modulação de fase. A Equação VIII.19 pode ser decomposta em uma série de Fourier de cossenos sendo os coeficientes do desenvolvimento dados da seguinte relação:

$$a_{2n+1} = 2(-1)^n J_{2n+1}(\Phi_0) \quad (\text{VIII.20})$$

Sendo J_p a função de Bessel de ordem p . Como o *lock-in* é sintonizado na frequência fundamental de vibração do modulador, o coeficiente de interesse do desenvolvimento em série de Fourier é a_1 .

O valor de Φ_0 é regulado para um comprimento de onda λ . Este valor geralmente é escolhido para o centro do espectro dicróico, através da variação da tensão de alimentação

do transdutor foto-elástico, de modo que a_I seja máximo. A amplitude de modulação de fase varia com o comprimento de onda λ do seguinte modo:

$$\phi_0 = \phi \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad (\text{VIII.21})$$

onde Φ_0 é o valor que maximiza a_I [128].

A **Figura VIII.8** mostra um espectro de MCD da região visível do cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, correspondendo as transições ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$ e ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$, as quais aparecem como duas bandas sobrepostas, na **Figura VIII.7** temos o espectro de absorção correspondente.

A sobreposição de bandas dificulta a interpretação de cada transição separadamente. Em comparação com os resultados de MCD obtidos para o Ni^{2+} em $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ e $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$, a banda correspondente a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$ apresenta forma e magnitude similares às apresentadas por estes outros sistemas [90].

Como pode ser observado nas **Figuras VIII.7 e VIII.8** o centro de gravidade do sinal MCD não corresponde ao centro de gravidade da banda de absorção. Isto era previsível uma vez que não tratamos de uma banda isolada, mas sim de uma composição de bandas. Portanto não podemos extrair informações sobre a degenerescências dos estados iniciais e finais, da comparação destes espectros.

Os resultados de MCD da transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$ do Ni^{2+} em $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ e $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$ fornecem as separações entre as componentes spin-órbita do estado ${}^3T_{1g}^a$. Com as medidas de MCD conseguimos indentificar as transições entre as componentes spin-órbita do estado ${}^3T_{1g}^a$ para o estado ${}^3A_{2g}$ do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, que não foram identificadas com base somente no espectro de absorção óptica. Observamos as seguintes transições: em 13605 cm^{-1} , transição Γ_1 , em 14084 cm^{-1} , transição Γ_4 , em 14598 cm^{-1} , transição Γ_3 , em 15038 cm^{-1} , transição Γ_5 . Neste caso as separações para as energias spin-órbita para o estado ${}^3T_{1g}^a$ do Ni^{2+} em $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ são comparáveis com as dos sistemas citados anteriormente (ver **Tabela VIII.1**).

A interpretação dos espectros MCD se torna complicada no caso onde os modos vibracionais de paridade ímpar (t_{1u}) dominam o espectro [90]. Este é um dos motivos pelo qual a existe uma variação de energia da transição da componente spin-órbita Γ_3 , em relação aos outros sistemas. Para dificultar ainda mais esta interpretação, existe a

possibilidade do centro Ni^{2+} no cristal de BaLiF_3 apresentar simetria menor do que a simetria cúbica, caso haja uma vacância de Li^+ (compensação de cargas). Isto permite uma contribuição maior do caráter de dipolo elétrico para o momento da transição, dificultando a quantificação do mesmo. Uma vez que a análise do momento da banda como um todo não contribui para o entendimento do sistema, nós concentramos nossa atenção na estrutura fina que é mais pronunciada e informativa nestes sistemas.

A linha fina observada no espectro de absorção e de MCD em 15550 cm^{-1} (645 nm) tem sua origem de dipolo elétrico confirmada, como pode ser observado na **Figura VIII.8**, pois ela tem o sinal oposto à banda lateral vibrônica devida à transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$, que apresenta caráter de dipolo magnético. A banda correspondente à transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$ tem sua intensidade aumentada pela mistura com a componente spin-órbita Γ_3 do estado ${}^3T_{1g}^a$, e apresenta caráter de dipolo elétrico.

O aparato experimental utilizado não nos permitia fazer uma análise detalhada do sinal MCD com a variação da temperatura, uma vez que o intervalo que conseguimos variar a temperatura era pequeno (1,5 à 4 K). Como as medidas eram feitas à temperatura do Hélio líquido, uma estimativa da dependência do sinal MCD com a temperatura foi feita aumentando a temperatura para 4 K, que é a temperatura obtida quando o Hélio está em ebulição. Essa primeira observação indica que esta banda apresenta um caráter diamagnético, pois a forma da banda se altera, conservando a forma de S (derivada da absorção), mas apresentando uma assimetria.

Tabela VIII.1: Separações spin-órbita observadas para o estado ${}^3T_{1g}^a$ do Ni^{2+} em $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. Os valores correspondentes para o $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$, $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$, KNiF_3 também são mostrados [90].

Separações Spin-órbita	$\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$ (cm^{-1})	$\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ (cm^{-1})	KNiF_3 (cm^{-1})	$\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ (cm^{-1})
$\Gamma_5-\Gamma_1$	1450	1452	...	1433
$\Gamma_3-\Gamma_1$	1339	1362	1353	993
$\Gamma_4-\Gamma_1$	490	488	491	479

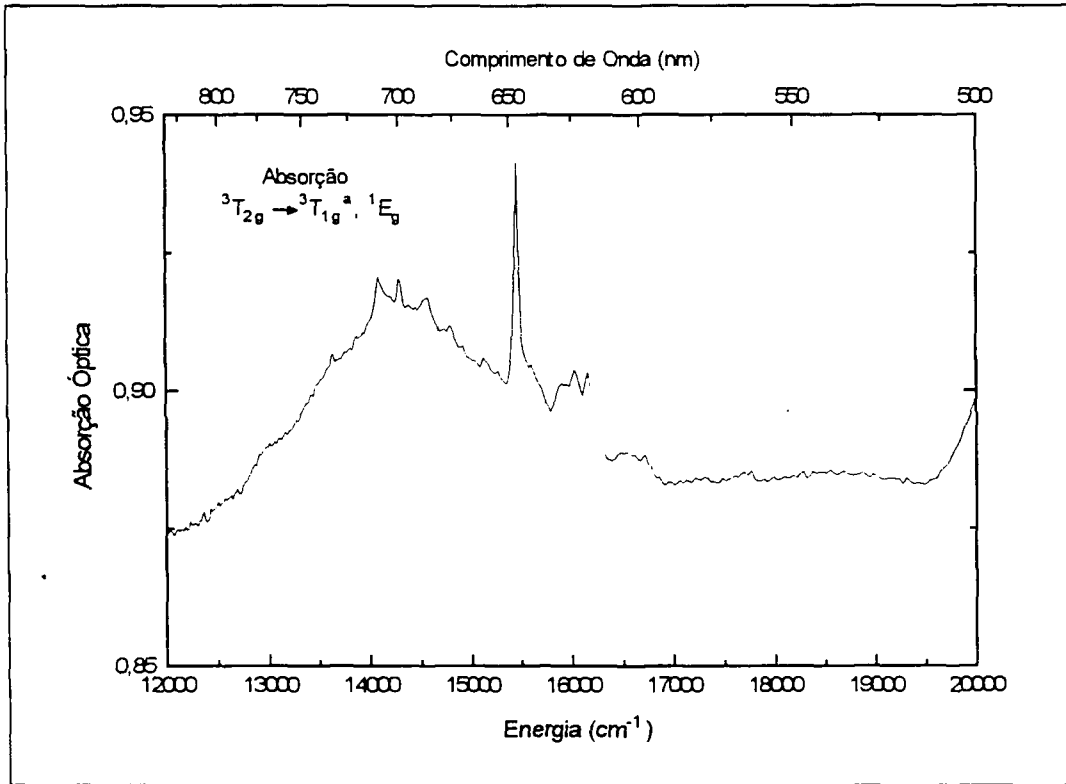


Figura VIII.7: Espectro de absorção óptica (banda visível) do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, à 10 K.

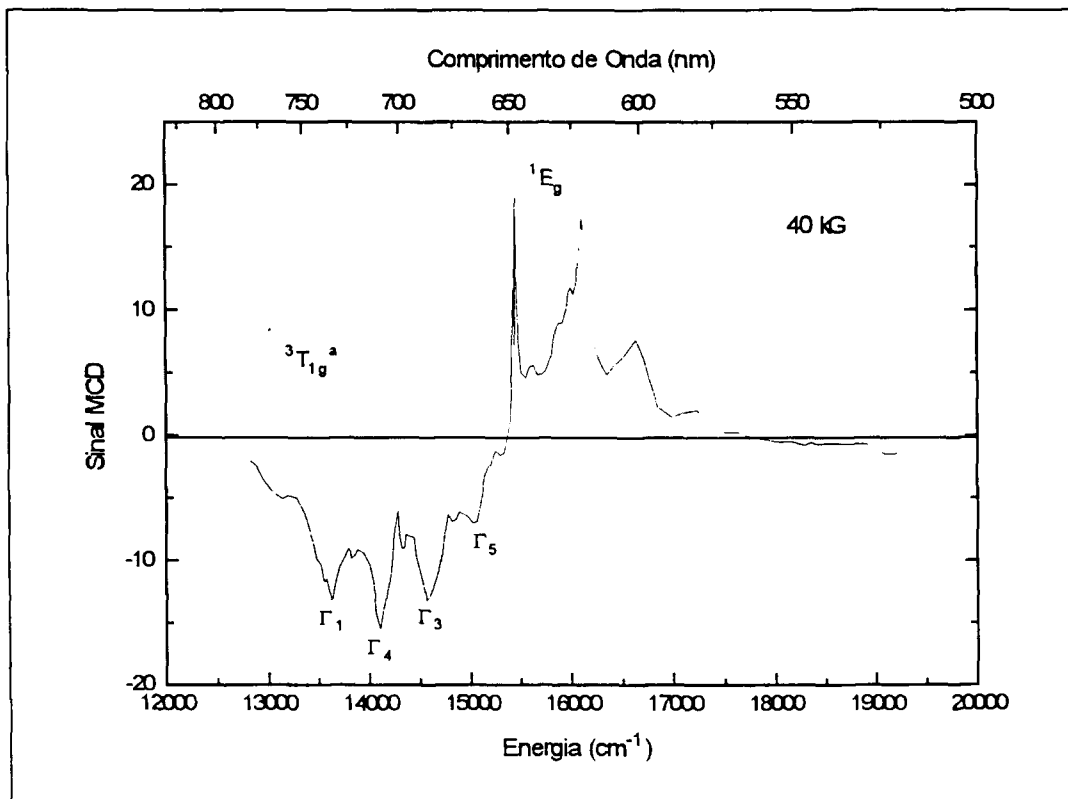


Figura VIII.8: Sinal de MCD da banda visível do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, à 2 K.

A **Figura VIII.9** mostra o sinal MCD da banda visível do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ em função do campo magnético em dois comprimentos de onda diferentes (628 nm e 656 nm), à temperatura de 2 K. Enquanto os dois comprimentos de onda mostram o comportamento de saturação esperado devido ao alinhamento spin-órbita, o comportamento geral é ligeiramente diferente. O gráfico resultante indica a composição de sinais paramagnéticos e diamagnéticos.

Na **Figura VIII.10** apresentamos o comportamento da banda MCD na região do visível em função do campo magnético aplicado, à temperatura de 2 K. Observamos que a partir de 40 kG não temos aumento significativo no sinal MCD, isto indica que com este valor de campo já atingimos a saturação.

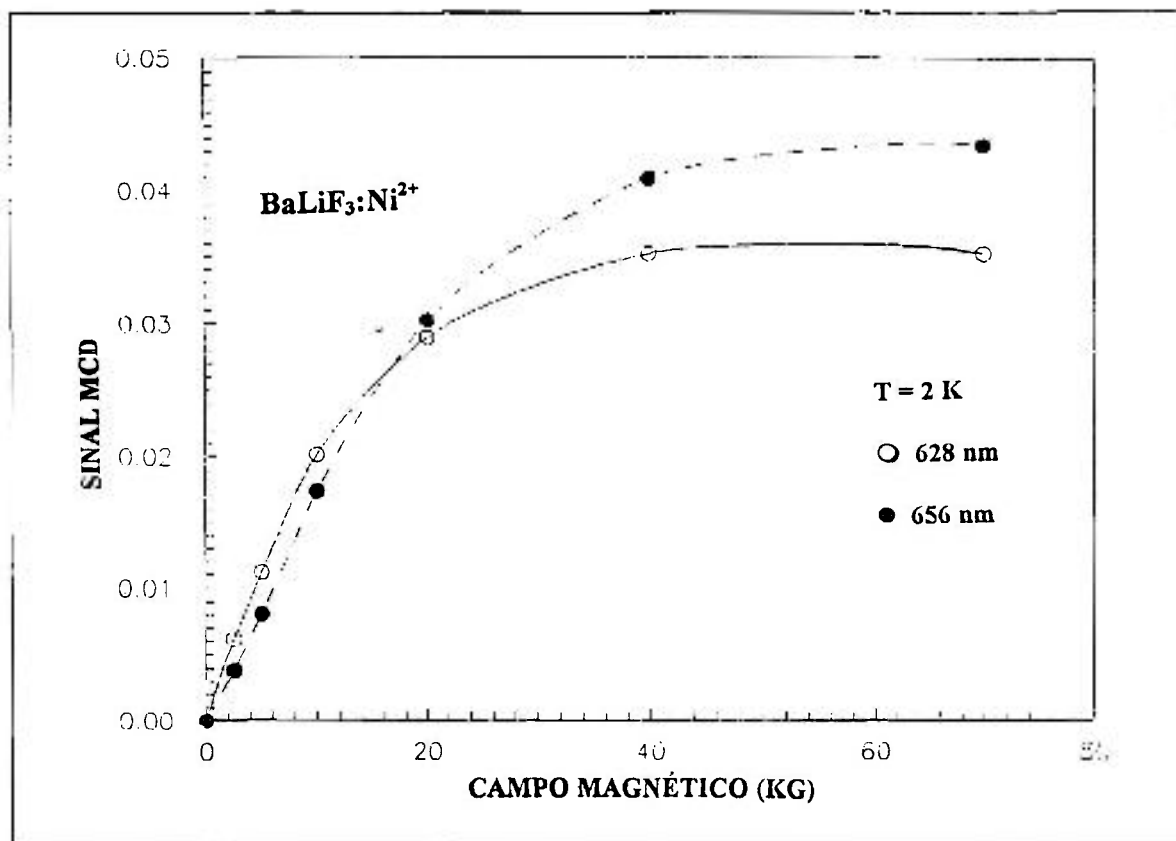


Figura VIII.9: Sinal MCD em função do campo magnético para dois comprimentos de onda diferentes da banda da região visível, à temperatura de 2 K.

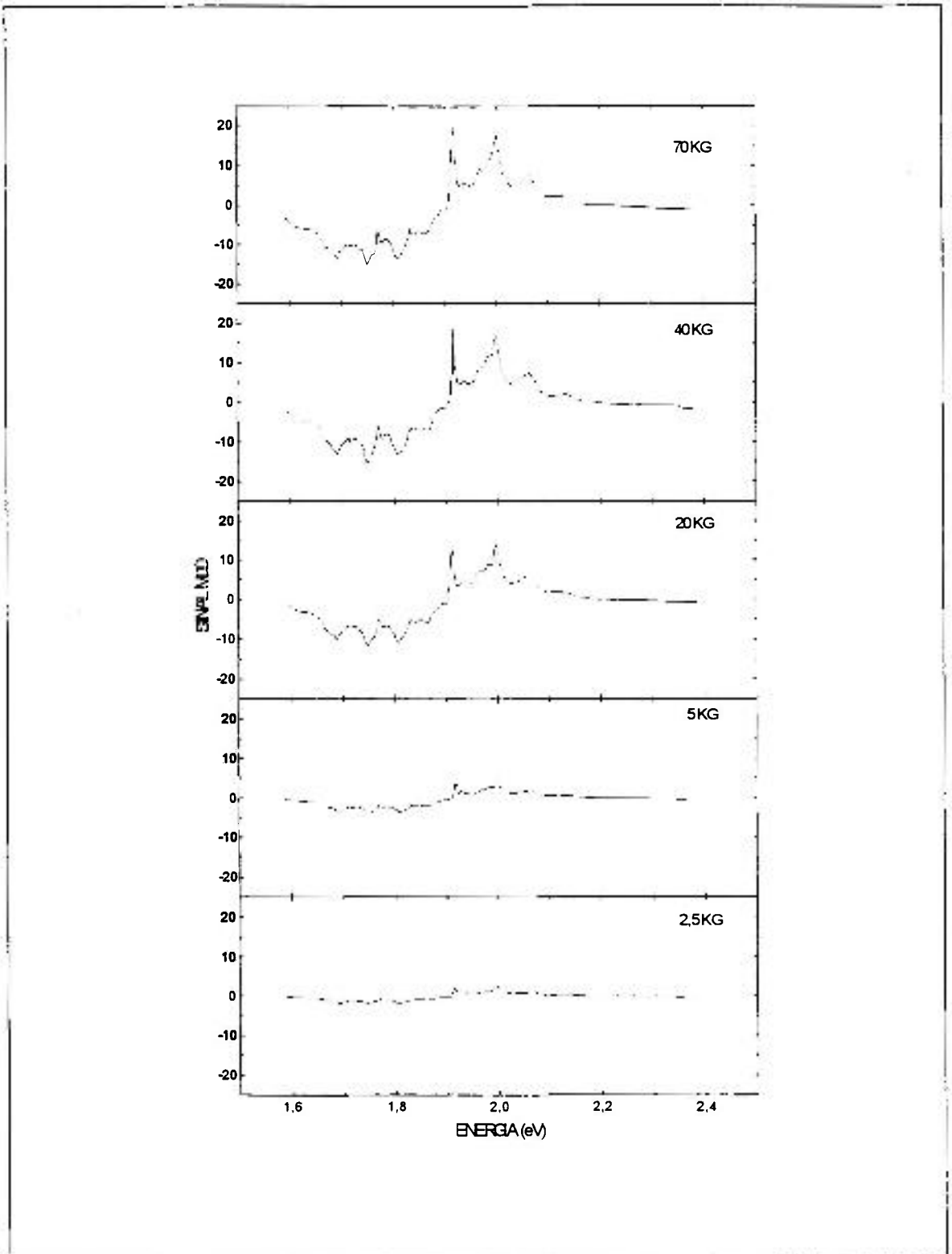


Figura VIII.10: Comportamento da banda MCD na região do visível em função do campo magnético aplicado, à temperatura de 2 K.

Nas Figuras VIII.11 e VIII.12 mostramos os espectros que obtivemos (absorção óptica e MCD) para a banda de absorção com pico em 1180 nm (região de 1000 - 1300 nm), correspondendo a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$. Estas medidas representam um resultado muito importante, uma vez que, pela primeira vez foi medido o MCD do NiF_6^{4-} nessa região. Essa transição é permitida fortemente por dipolo magnético. Um cálculo de campo ligante dos momentos de dipolo magnético da transição fornece um sinal positivo para as transições dos estados Γ_3 e Γ_4 do multipletto ${}^3T_{2g}$ [104], como pode ser observado na Figura VIII.12. Essas duas linhas foram previstas como as mais intensas (na análise do espectro de absorção óptica para esta banda) e a transição para as outras duas componentes do multipletto ${}^3T_{2g}$, Γ_2 e Γ_5 , foram previstas como sendo negativas e com menor magnitude. Este espectro MCD confirma as atribuições, sendo as linhas $8019,3 \text{ cm}^{-1}$ e $8183,3 \text{ cm}^{-1}$ correspondentes as transições $\Gamma_5({}^3A_{2g}) \Rightarrow \Gamma_3({}^3T_{2g})$ e $\Gamma_5({}^3A_{2g}) \Rightarrow \Gamma_4({}^3T_{2g})$, respectivamente.

Entretanto, esta concordância pode ser causada pela presença de um campo de simetria menor devido ao defeito (distorção da simetria octaédrica) significando que o espectro deve ser interpretado em termos de uma superposição de espécies tanto axialmente quanto transversalmente ao campo magnético aplicado.

Em primeira observação, para os espectros na região do infravermelho, fica evidente que o centro de gravidade do sinal MCD não corresponde ao centro de gravidade da curva de absorção, isso implica que nem todas as transições envolvidas são magneticamente ativas na mesma intensidade. É também evidente que o espectro de MCD é muito mais estruturado do que o espectro de absorção. Na Figura VIII.13 apresentamos o comportamento da banda MCD na região do infravermelho em função do campo magnético aplicado, à temperatura de 2 K, observamos o mesmo efeito de saturação que o da banda do visível.

Com base nos valores obtidos para o parâmetro do campo cristalino [104, 129], calculamos o valor do fator giromagnético g , utilizando a expressão (VIII.18). Encontramos para o $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ o valor de $g = 2,58 \pm 0,002$, utilizando $Dq = 847,5 \text{ cm}^{-1}$. O valor de g para o $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$ é $g = 2,227 \pm 0,002$ [125].

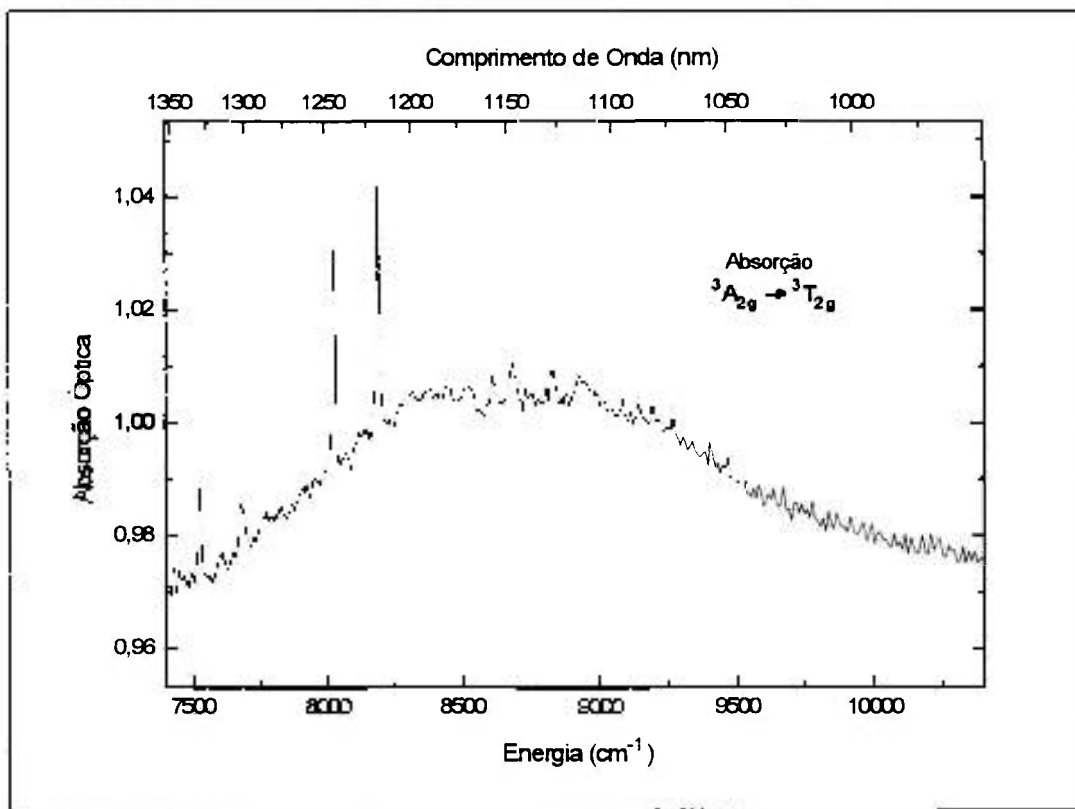


Figura VIII.11: Espectro de absorção óptica no infravermelho próximo do BaLiF₃:Ni²⁺.

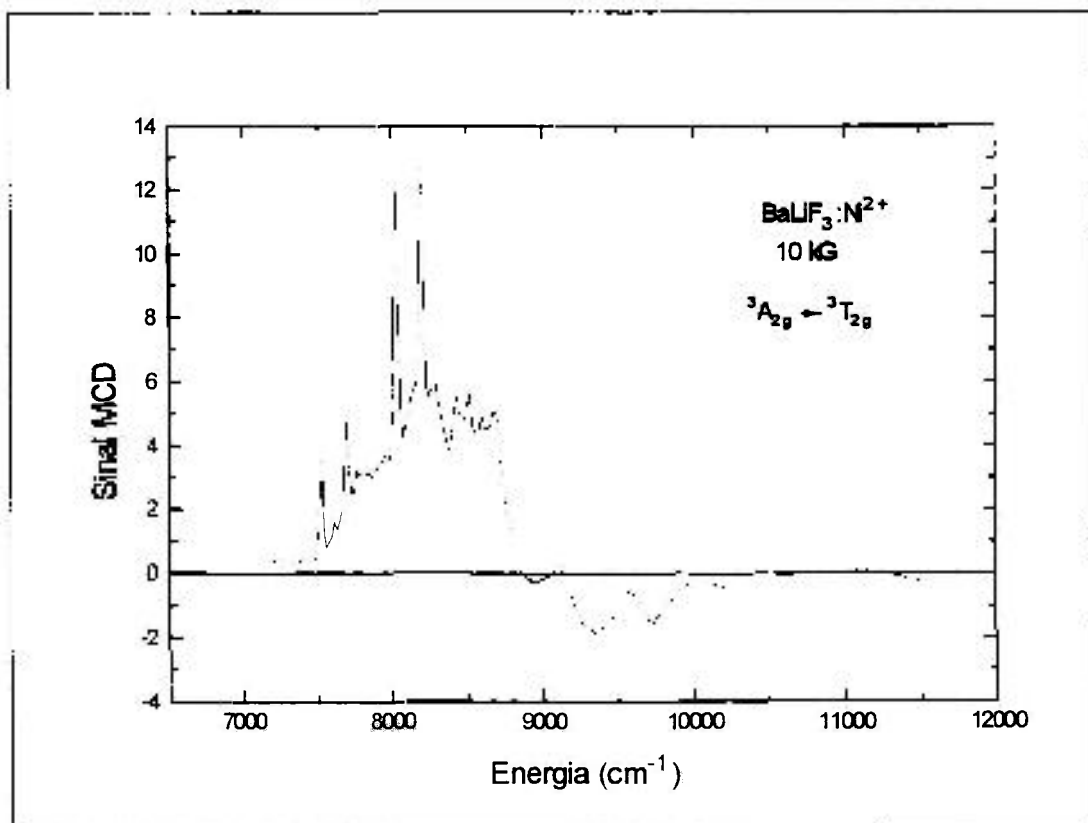


Figura VIII.12: Espectro de MCD da banda no infravermelho próximo do BaLiF₃:Ni²⁺.

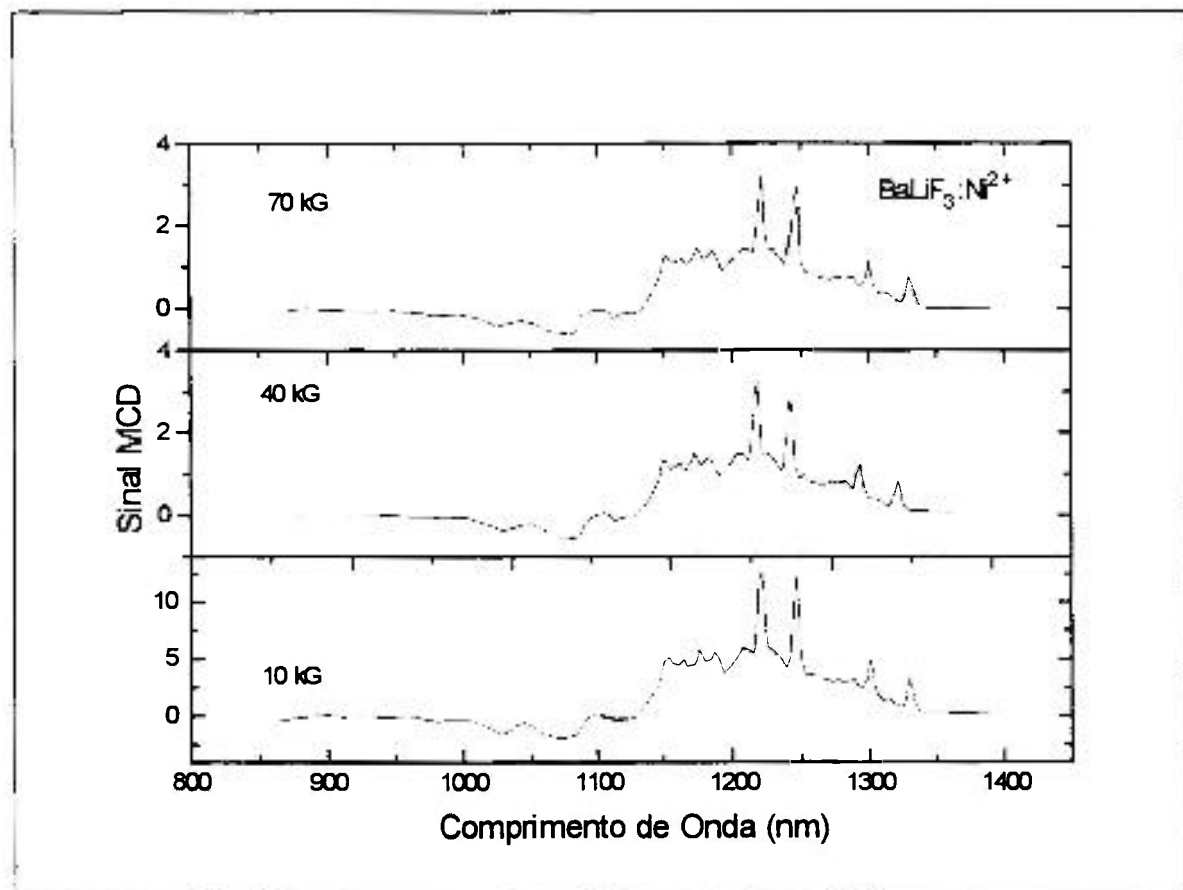


Figura VIII.13: Comportamento da banda MCD na região do infravermelho em função do campo magnético aplicado, à temperatura de 2 K.

Seção VIII.4.2 - Medidas de MCD da Banda de Emissão

Nós também medimos os efeitos de MCD da banda de emissão do infravermelho, correspondendo a transição entre o estado fundamental ($^3A_{2g}$) e o primeiro estado excitado ($^3T_{2g}$). Deve-se salientar que esta medida é de grande importância do ponto de vista experimental, uma vez que não encontramos nenhuma referência de medidas de MCD para emissão nessa região espectral. O aparato experimental utilizado é mostrado esquematicamente na **Figura VIII.14**.

Fixamos o campo em 70 kG e monitoramos o sinal MCD em função do comprimento de onda (como indicado na **Figura VIII.15**). Os resultados mostram um efeito de ordem zero que é proporcional ao campo magnético, sendo da ordem de 10^{-3} . Observamos também uma pequena dependência com a polarização da luz de excitação.

A existência de MCD nos estados vibrônicos emissores indica que a interação spin-órbita está presente no estado eletrônico relaxado como acontece em centros F em haletos alcalinos [130]. A conclusão destes resultados será útil para um melhor entendimento dos estados excitados superiores do sistema, que estão diretamente conectados com transições radiativas e não radiativas que participam do ciclo óptico deste cristal candidato a meio laser ativo.

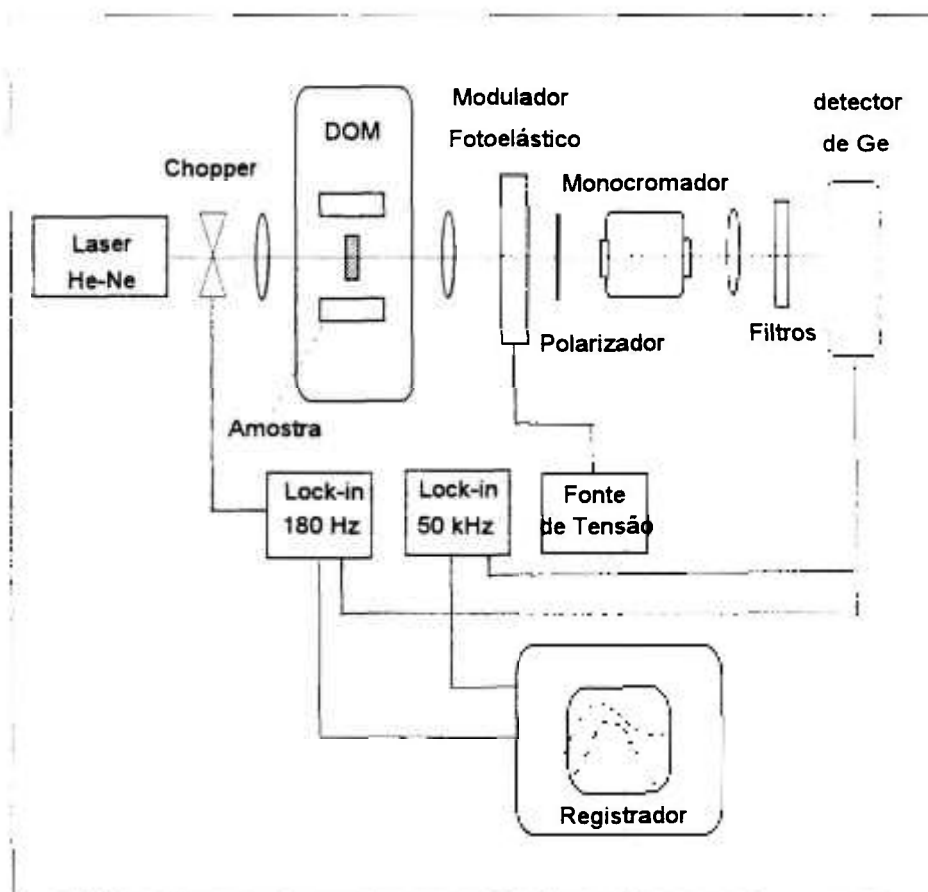


Figura VIII.14: Esquema do arranjo experimental utilizado nas medidas de MCD da emissão do cristal de $BaLiF_3:Ni^{2+}$ (centrada em 1,5 mm).

Seção VIII.5 - Conclusões

Para confirmar as atribuições devido ao acoplamento spin-órbita e o caráter das transições fizemos as medidas de MCD. Uma comparação entre os espectros de MCD obtidos para o $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ e aqueles de outros sistemas cúbicos, Ni^{2+} em MgO e $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, mostra que as bandas de um modo geral são similares em forma e magnitude [90].

Os resultados de MCD da transição ${}^3\text{A}_{2g} \Rightarrow {}^3\text{T}_{1g}^a$, que apresenta caráter de dipolo magnético, e da transição ${}^3\text{A}_{2g} \Rightarrow {}^1\text{E}_g$, que apresenta caráter de dipolo elétrico, são de grande importância pois, além de confirmarem o caráter das transições, fornecem as energias das separações spin-órbita do estado ${}^3\text{T}_{1g}^a$.

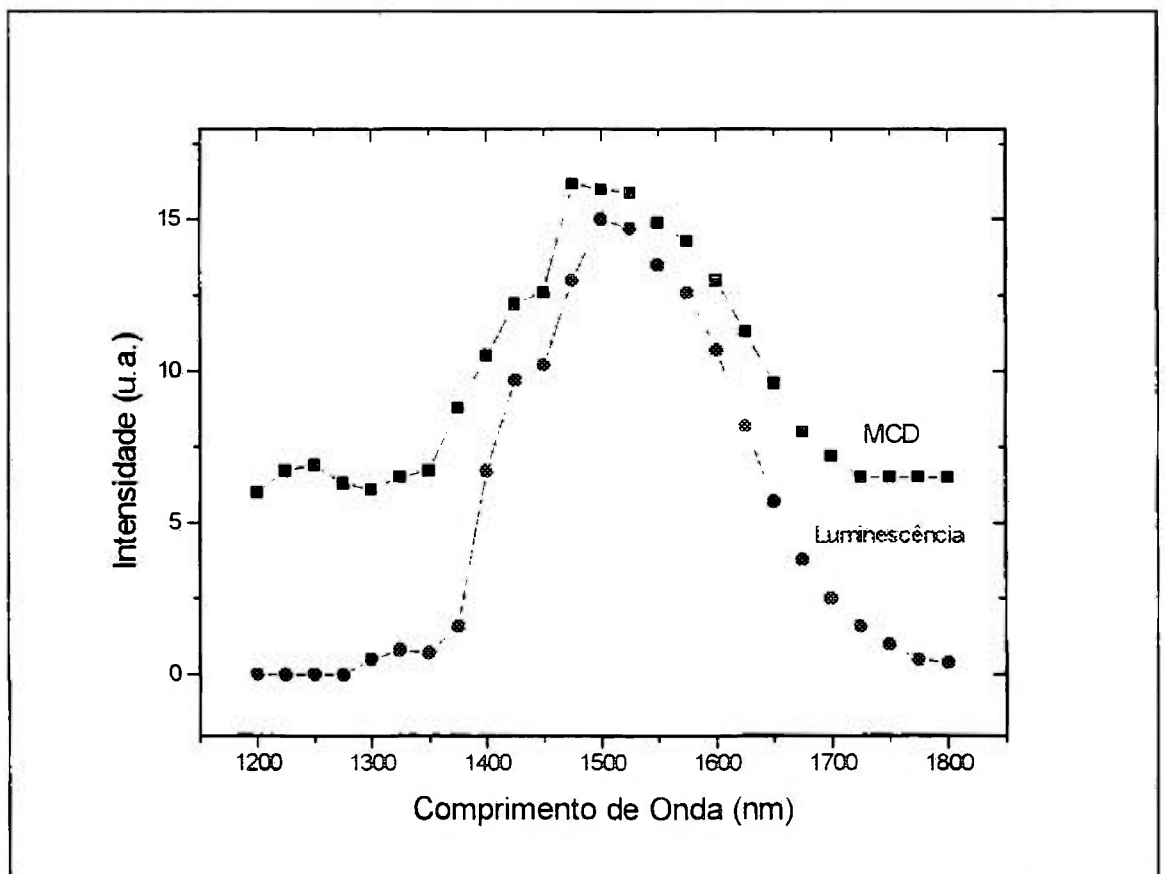


Figura VIII.15: Sinal MCD na região de emissão, com campo magnético de 70 kG, em função do comprimento de onda, e banda de luminescência para o $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

As medidas de MCD no infravermelho nos permitiram confirmar o caráter de dipolo magnético da transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$, bem como a identificação das transições finas (spin-órbita) desse estado. Se o campo for de simetria octaédrica pura, as linhas finas observadas nos espectros de absorção em 1247 nm e 1222 nm, são atribuídas as transições $\Gamma_5 ({}^3A_{2g}) \Rightarrow \Gamma_3 ({}^3T_{2g})$ e $\Gamma_5 ({}^3A_{2g}) \Rightarrow \Gamma_4 ({}^3T_{2g})$, respectivamente. Caso haja um campo de simetria menor devido à presença de um defeito, os espectros devem ser interpretados como sobreposição de espécies.

Nós investigamos como a separação spin-órbita do estado ${}^3T_{2g}$ varia para um campo de simetria menor (campo ligante tetragonal), assumindo o campo magnético aplicado paralelamente à direção $\langle 001 \rangle$. As linhas Γ_3 e Γ_4 do grupo O_h se dividem em $\Gamma_1 + \Gamma_3$ e $\Gamma_2 + \Gamma_5$, respectivamente, em um campo tetragonal de simetria D_{4h} . Cálculos mostram que as transições Γ_1 são dominantes na direção de polarização xy e na direção z as transições Γ_3 são predominantes [104]. As transições Γ_2 e Γ_5 são ambas ativas nas direções xy e z . Resumindo, no caso do campo tetragonal esperaríamos quatro linhas finas. O aparecimento de somente duas linhas indica a presença, se houver, de um campo tetragonal muito pequeno ($< 20 \text{ cm}^{-1}$). Isto pode indicar que o defeito compensador de cargas (O^{2-} ou vacância de Li^+) deva estar relativamente distante do centro NiF_6^{4-} .

Como exemplo de distorção tetragonal, podemos citar que em cristais de $K_3Ni_2F_7$, que apresenta uma estrutura intermediária entre a do $KNiF_3$ e o $KNiF_4$, os íons de Ni^{2+} ocupam um sítio de simetria C_{4v} (na fase paramagnética). Apesar da distorção tetragonal o espectro mostra uma grande semelhança com o espectro do $KMgF_3:Ni^{2+}$ e do $KNiF_3$ indicando que o efeito do campo de simetria tetragonal é relativamente pequeno [90].

Em relação a banda do visível correspondendo as transições ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}$ e ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$, a interpretação é dificultada devido a grande sobreposição das duas transições. No caso do $KMgF_3:Ni^{2+}$ as transições ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}$ e ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$ são separadas em energia, ou seja, não estão sobrepostas [90].

CAPÍTULO IX

CONCLUSÃO GERAL

Conclusão

O trabalho de tese consistiu na investigação espectroscópica da fluoperovskita BaLiF_3 , dopada com Ni^{2+} , por diversas técnicas de espectroscopia óptica e magneto-ópticas, e da comparação dos resultados obtidos com os de outros cristais do tipo fluoperovskita, principalmente o $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

Os espectros de absorção observados para os cristais de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ são característicos do Ni^{2+} substitucionais em sítios octaédricos, apresentando cinco bandas de absorção. Essas cinco bandas de absorção são observadas para o cristal de $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$, bem como para outras fluoperovskitas dopadas com Ni^{2+} .

A banda de absorção no infravermelho do cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, tem seu máximo em 1180 nm, à temperatura ambiente, e apresenta largura $\Delta E/E \sim 30\%$. Esta banda corresponde a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$, e é permitida por absorção de dipolo magnético da radiação. Dessa maneira linhas eletrônicas puras podem ser observadas pois aparecem com grandes intensidades no espectro de absorção óptica.

Os espectros de absorção realizados a baixas temperaturas apresentam-se bastante estruturados. Particularmente, observamos quatro linhas finas localizadas na extremidade de menor energia da banda de absorção do infravermelho (${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$). A interpretação para essas linhas é que elas sejam provenientes de transições entre as componentes spin-órbita eletrônicas puras do estado excitado (${}^3T_{2g}$) para o estado fundamental. Duas dessas linhas, 1247 nm ($8019,3 \text{ cm}^{-1}$) e 1330 nm ($7518,0 \text{ cm}^{-1}$), também foram observadas no espectro de emissão feito a baixas temperaturas.

Existe uma dualidade de interpretação para a origem destas linhas finas. A atribuição dada para estas linhas finas, como sendo transições entre as componentes spin-órbita do estado ${}^3T_{2g}$ para o estado fundamental, está de acordo com os resultados obtidos para outros sistemas semelhantes dopados com íons de Ni^{2+} . Esta concordância indica que as quatro linhas finas observadas pertencem ao mesmo sítio, existindo assim um único sítio de substituição para o Ni^{2+} . Porém a diferença de intensidade entre as componentes indica que elas podem ser atribuídas a sítios de substituição diferentes.

Existem alguns argumentos que favorecem uma ou outra interpretação. Se considerarmos a substituição em dois sítios, teríamos dois conjuntos formados por duas linhas finas [(Γ_3, Γ_4) e (Γ_3, Γ_4)] no lado de menores energias da banda de absorção do infravermelho. A proporção entre estas linhas deveria ser mantida, pois a posição relativa das parábolas representando os estados (Figura IX.1) deveria ser igual para os dois sítios, o que não acontece, pois as intensidades observadas variam de (1:1) para (1:2), favorecendo a hipótese de um sítio.

A separação entre as linhas independe da intensidade do campo cristalino e é aproximadamente igual para os dois conjuntos de linhas finas observados na absorção (164 cm^{-1} e 162 cm^{-1}), isto favorece a hipótese de dois sítios. Por outro lado, a separação entre $\Gamma_3 - \Gamma_4$ e $\Gamma_5 - \Gamma_2$ é muito semelhante e está dentro do erro experimental da medida. Além disso, a separação entre Γ_3 e Γ_5 é de aproximadamente 501 cm^{-1} , muito próximo ao valor calculado teoricamente, como mostrado na Figura V.10.

O aspecto mais intrigante das linhas finas, zero fônons, observadas é o aparecimento de duas linhas de fônons zero na emissão, absolutamente coincidentes com as linhas de absorção designadas por Γ_3 e Γ_5 . Esperaríamos uma única linha de fônons zero, em similaridade aos outros sistemas cúbicos já estudados. A princípio, por analogia, teríamos dois sítios diferentes, com simetria octaédrica para o Ni^{2+} . Sendo dois sítios diferentes a razão entre as intensidades no espectro de absorção e emissão deve seguir a população de

cada espécie e sua probabilidade de transição, Como a intensidade de absorção da linha Γ_3 é aproximadamente cinco vezes menor que Γ_5 ; a espécie correspondente a Γ_5 teria uma absorção mais significativa. Como para cada linha de fônons zero as probabilidades de transição são iguais, espera-se que a linha de emissão Γ_5 apresente uma intensidade maior que Γ_3 , o que não é observado. De fato, a intensidade de emissão de Γ_3 a de Γ_5 , o que contraria a idéia de dois sítios. Se por outro lado assumimos que existe uma razão de ramificação de estados vibrônicos altamente excitados (λ de excitação = 1064 nm (9398 cm^{-1}) o que corresponde a um nível vibrônico 1880 cm^{-1} acima do fundo da parábola do estado ${}^3T_{2g}$) haverá uma população de equilíbrio entre Γ_3 e a de Γ_5 , e portanto, as diferentes intensidades de emissão podem ser proporcionais à população em cada um dos níveis. A baixas temperaturas o acoplamento entre estes estados deve necessariamente ser feito via fônons da rede. De fato, no espectro de fônons **Figura IV.6** existe uma densidade de fônons LO nesse intervalo de energia. De alguma forma estes fônons tem a sua participação inibida. Por outro lado, a separação entre Γ_3 Γ_4 e Γ_5 Γ_2 corresponde a um fônons TO de aproximadamente 160 cm^{-1} quase ressonantes com as separação de energia entre estes níveis, que justificaria a ausência de duas outras linhas de fônons zero na emissão. Todas estas considerações foram feitas assumindo-se que o estado fundamental não se desdobra devido ao acoplamento spin-órbita sendo designado por ${}^3A_{2g}$ (Γ_5).

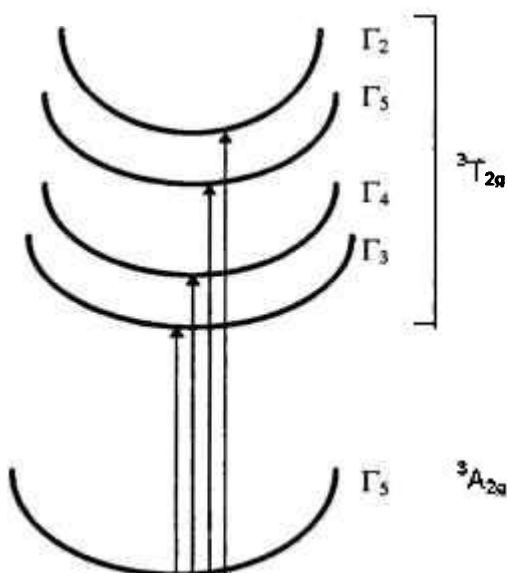


Figura IX.1: Parábolas representando as componentes do estado ${}^3T_{2g}$.

Na emissão uma das linhas vista é aproximadamente igual, em intensidade, a outra, mas na absorção é duas ou três vezes maior, favorecendo a hipótese de um único sítio substitucional, pois as intensidades de transição dependem da população dos níveis e de suas probabilidades de transição. As medidas de MCD indicam que estas linhas pertencem a dois sítios, mas somente se assumirmos um campo cristalino de simetria perfeitamente cúbica, pois perturbações tetragonais podem mascarar este resultado. Mas uma prova que nos levaria a conclusão da existência de um único sítio é a da medida do tempo de decaimento, com excitação na linha de menor energia (1330 nm), observamos o mesmo tempo de decaimento observado para as outras excitações, e este apresenta um comportamento temporal que é ajustado perfeitamente por uma única exponencial. É difícil crer que transições distintas apresentem o mesmo tempo de decaimento, embora devemos considerar que possam existir sítios fornecendo tempos de decaimento tão próximos tornando a distinção entre os mesmos muito difícil.

Existe uma sobreposição de bandas na região de 700 nm dificultando a interpretação da natureza das mesmas. Atribuímos um caráter de dipolo magnético à banda ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$. A banda correspondente a transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$ apresenta um caráter de dipolo elétrico, além de uma linha eletrônica pura, intensa, que surge da mistura spin-órbita do estado 1E_g com o estado ${}^3T_{1g}^a$. Isto significa que tanto mecanismos de dipolo elétrico e magnético podem operar nessa banda de absorção e uma origem eletrônica pura (dipolo magnético) deve ser observada juntamente com uma parte de dipolo elétrico perturbada vibracionalmente da banda.

As magnitudes das transições são da ordem esperada, uma vez que estas transições são proibidas pela regra de Laporte (43), que proíbe transições entre estados diferentes de uma configuração *d*. As transições esperadas para íons em meios octaédricos são geralmente fracas, a menos que o íon metálico não esteja centralizado no seu sítio. Existem duas transições proibidas por spin (${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g, {}^1T_{2g}$) que geralmente são cerca de 100 vezes mais fracas do que as transições centro simétricas. Teoricamente, as transições permitidas por spin e pela regra de seleção de Laporte são cerca de 10000 vezes mais intensas que as proibidas. Transições de quadrupolo elétrico são pelo menos 30 vezes menos intensas que as transições de dipolo magnético.

Os espectros de emissão do $BaLiF_3:Ni^{2+}$ são muito semelhantes aos encontrados para os cristais de $KMgF_3:Ni^{2+}$ e $KZnF_3:Ni^{2+}$. Estes cristais apresentam parâmetros de rede

muito próximos e estruturas muito parecidas. apesar do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ ter estrutura perovskita invertida. Os íons de Ni^{2+} ocupam sítios de simetria O_h nos cristais de $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$ e $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$, e as experiências nos levaram a concluir que no cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ eles ocupam a mesma simetria, ou uma simetria muito próxima a esta, com uma distorção muito pequena. Os espectros de emissão para estes cristais consistem de uma banda no intervalo de 13000 cm^{-1} - 14000 cm^{-1} , uma segunda banda em 20000 cm^{-1} - 21000 cm^{-1} e a banda no infravermelho, em 5880 cm^{-1} - 6670 cm^{-1} , que é a banda de interesse para ação laser.

Para o cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ a banda na região visível do espectro (480 nm), *emissão verde*, é muito mais intensa que a banda em 740 nm, *emissão vermelha*. O espectro de excitação para a emissão verde é o mesmo que o espectro para a emissão vermelha, e o tempo de decaimento medido é o mesmo, em todas as temperaturas, confirmando que as duas emissões tem origem no mesmo nível $^1\text{T}_{2g}$. O tempo de vida medido, à temperatura ambiente, foi de 1,2 μs . O espectro de excitação da emissão do infravermelho (1,5 μm) espelha totalmente o espectro de absorção óptica.

Pelo bombeamento de qualquer uma das bandas de absorção do $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, obtemos uma emissão forte e larga ($\Delta E/E \cong 30 \%$), centrada em 1,5 μm , que apresenta tempo de decaimento à temperatura ambiente de 2,5 ms (para concentrações até 1 mol%). Em cristais altamente dopados (2,5 mol%) o tempo de vida é afetado por processos de transferência de energia entre íons de Ni^{2+} , provavelmente, através do flúor intermediário. O decréscimo do tempo de vida luminescente para o estado $^3\text{T}_2$ do íon Ni^{2+} na matriz BaLiF_3 , em função da temperatura, para todas as concentrações, é devido a um mecanismo de desexcitação não radiativo. Este mecanismo não radiativo resulta do tunelamento do estado vibracional excitado do nível $^3\text{T}_2$ para o estado vibracional altamente excitado do nível fundamental $^3\text{A}_2$. A pouca dependência observada para o tempo de decaimento em função da temperatura sugere que a temperatura não será um fator determinante na obtenção da ação laser deste material, uma vez que a eficiência quântica de luminescência à temperatura ambiente é decrescida cerca de 1,8 vezes em relação a baixa temperatura.

As experiências de ESA indicam a presença de uma absorção do estado excitado na região de 580 nm, correspondendo a transição do primeiro estado excitado ($^3\text{T}_{2g}$) para o estado excitado ($^3\text{T}_{1g}^b$). Não foi observada nenhuma outra banda devido a ESA na região

do visível. Na região do infravermelho próximo investigada (700 a 2000 nm) não foi detectada absorção do estado excitado significativa. Sendo esta região a de maior importância do ponto de vista de ação laser, uma vez que tanto o bombeamento da banda de absorção fundamental quanto a emissão do cristal estão situados neste intervalo.

Como não foi detectada a presença de absorção do estado excitado nos cristais de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$, à temperatura ambiente, nem na região de bombeio (1064 nm) nem na região de emissão (1500 nm), concluímos que este cristal apresenta excelentes condições, do ponto de vista de ESA, para operar como um meio laser ativo sintonizável na região do infravermelho próximo.

As medidas de MCD aqui reportadas nos permitiram confirmar o caráter de dipolo magnético da transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{2g}$, bem como a identificação das transições finas (spin-órbita) desse estado. Em relação a banda do visível correspondendo as transições ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g}^a$ e ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$, a interpretação é dificultada devido a grande sobreposição das duas transições, mas conseguimos identificar em analogia a outros sistemas dopados com Ni as transições spin-órbita do estado ${}^3T_{1g}^a$, e o seu caráter de dipolo magnético, e o caráter da transição ${}^3A_{2g} \Rightarrow {}^1E_g$, sendo de dipolo elétrico.

Este estudo compreendeu a investigação das probabilidades de transição, identificação de bandas de absorção óptica do estado fundamental e de estados excitados, bem como a origem e o comportamento das mesmas com efeitos de temperatura e concentração. Além da determinação de propriedades fundamentais para a ação laser, estudamos os mecanismos de desexcitação (ciclo óptico), luminescências, medidas quantitativas das intensidades de oscilador, secções de choque e tempos de decaimento radiativo e não radiativo, e eficiências quânticas. Também foi investigada a presença de absorção de estados excitados no cristal de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$.

No sentido de esclarecer a natureza das transições foram feitas medidas de dicroísmo circular magnético nas amostras de $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$. Com base nos dados obtidos, nos espectros de absorção óptica e luminescência e nas medidas de absorção do estado excitado e de dicroísmo circular magnético, construímos o diagrama de níveis de energia para o íon Ni^{2+} na matriz BaLiF_3 . Este diagrama é muito semelhante ao das outras matrizes de fluoperovskitas dopadas com Ni^{2+} .

Existe uma dependência aproximada do parâmetro de campo cúbico Dq para íons 3d divalentes, com a quinta potência das suas distâncias em relação aos ânions vizinhos mais próximos. Esta dependência pode ser expressa pela relação $Dq = k/r^5$. Usando esta

expressão e o valor de k calculado para o KMgF_3 ($k = 23780,5$), observamos que os valores de Dq encontrados são concordantes com os resultados obtidos, experimentalmente e teoricamente pelo modelo de Tanabe-sugano, para a substituição no sítio do Li^+ . A distância $\text{Ni}^{2+} - \text{F}^-$ para o $\text{BaLiF}_3:\text{Ni}^{2+}$ é $d \approx 1,9975 \text{ \AA}$, no caso em que o sítio de substituição é o do Li^+ , no caso de substituição no sítio do Ba^{2+} , o valor de d encontrado é $d \approx 2,825 \text{ \AA}$. Os valores correspondentes de d para os cristais de KMgF_3 e KZnF_3 , são respectivamente, $d = 1,99 \text{ \AA}$ e $d = 2,01 \text{ \AA}$. Isto nos leva a crer que o sítio de substituição é o do Li^+ . A menos que haja uma forte relaxação da rede em torno dos íons de Ni^{2+} , devida a diferença entre os raios iônicos do Ni^{2+} ($0,69 \text{ \AA}$) e o do Ba^{2+} ($1,34 \text{ \AA}$), em analogia com as perovskitas CsCdF_3 e CsCaF_3 dopadas com Ni^{2+} , (Ca , $a_0 = 0,99 \text{ \AA}$; Cd , $a_0 = 0,97 \text{ \AA}$), onde este efeito é estimado dos parâmetros de interação superhiperfina obtidos das medidas de ressonância magnética [131]. Pretendemos realizar medidas de ressonância do spin eletrônico (EPR) em ordem de esclarecer esta substituição.

Independentemente do sítio substitucional que o íon de Ni^{2+} ocupa, a simetria predominante é octaédrica, e possíveis distorções não afetam nem os níveis de energia nem os estados quânticos significativamente.

Uma característica sistemática observada nas transições medidas foi um aumento das probabilidades de transição. Para a transição para o primeiro estado excitado o tempo de decaimento é reduzido por um fator dois em relação aos sistemas semelhantes $\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+}$ e $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$. Para as transições provenientes do estado $^1T_{2g}$ o tempo de decaimento é de aproximadamente duas ordens de grandeza menor ($1,2 \mu\text{s}$) que os sistemas anteriormente citados para comparação ($\text{KMgF}_3:\text{Ni}^{2+} = 400 \mu\text{s}$, $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+} = 800 \mu\text{s}$). Esta é uma evidência de que existe uma quebra da simetria octaédrica que afeta a composição das funções de onda e altera significativamente as probabilidades de transição (níveis de energia mais altos são mais perturbados). Isto pode ser entendido usando teoria de perturbação de primeira ordem, onde a mistura de funções de onda depende de um denominador em energia conectando estados de paridade ímpar (de mais alta energia). Esta perturbação é significativa para essas transições que são proibidas por dipolo elétrico. Ainda assim essa perturbação é insignificante do ponto de vista de energia dos níveis em face do campo cristalino octaédrico. Dessa forma, acreditamos que o Ni^{2+} se localiza no sítio e a compensação de carga (quebra da simetria octaédrica), se encontra em vizinhos não tão próximos (por exemplo, uma vacância de Ba^{2+} compensando a carga de dois íons de Ni^{2+} em sítios de Li^+).

Os resultados obtidos até o momento são promissores, sendo que este cristal apresenta uma banda de emissão forte e alargada na região de 1,5 μm . Outra vantagem desse material é que ele apresenta bandas de absorções nas regiões de emissão de lasers largamente comercializados, sendo uma dessas bandas largas de absorção coincidente com a emissão do laser de Nd:YAG (1,064 μm). Vale a pena salientar que por este cristal ser novo, ele apresenta amplas possibilidades de estudo, tanto do ponto de vista de ação laser, como de física básica. Pretendemos continuar os estudos espectroscópicos buscando a posição exata do sítio de substituição do íon de Ni^{2+} , através de técnicas de ressonância do spin eletrônico, bem como, o estudo dos mecanismos de extinção da luminescência por efeitos de concentração. No que concerne a ação laser, testes estão sendo realizados no sentido de obter a ação laser deste cristal. Deve-se considerar que a secção de choque de emissão é extremamente pequena, o que deve ser compensado pela concentração de Ni; esta concentração por sua vez é limitada a valores de no máximo 1 mol %, para evitar efeitos de redução da eficiência quântica de luminescência devido a interação entre pares. Assim, para se estabelecer um ganho razoável para o $\text{BaLiF}_3\text{Ni}^{2+}$ deve-se procurar amostras com comprimentos de vários centímetros a fim de se obter ganhos de pequeno sinal maiores que 10 % (ganho $g = \sigma_e N \ell$, onde N é a população invertida, aproximadamente $N_0/2 = 0,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma_e = 1,7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$; assim $g/\ell = 0,1 \text{ cm}^{-1}$). A cada 1 cm de cristal com concentração de 1 mol % de Ni temos 10% de ganho. Além disto, o sistema deve idealmente operar a temperaturas inferiores a 230 K, onde a eficiência de luminescência é aproximadamente a unidade. A operação à temperatura ambiente também é possível pois não existem evidências de absorção do estado excitado nas regiões de bombeamento e emissão laser. Operação em cavidades criogênicas com amostras longas seriam ideais no sentido de facilitar a obtenção inicial da ação laser.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - MOORADIAN, A. *Tunable Infrared Lasers*, Rep. Prog. Phys, 1979. v. 42, p. 1533-1564. Printed in Great Britain.
- 2 - MAILLET, H. *O Laser - Princípios e Técnicas de Aplicações*, Ed. Mamole, 1987.
- 3 - International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research, *Near-Future Chemistry in Nuclear Energy Field*, Feb. 15 -16, 1989. Oarai, Ibaraki, Japan.
- 4 - SCHOMACKER, K. T.; DOMANKEVITZ, Y.; FLOTTE, T. J.; DEUTSCH, E T. F.; Co:MgF₂ Laser Ablation of Tissue: Effect of Wavelength on Ablation Thershold and Thermal Damage, *Lasers Surg. Med.*, 11: 141-151 ,1991; e referência 2.
- 5 - IRELAND, C. L. M. High-Power Solid State Lasers and Applications, *Proceedings of European Congress on Optics*, 12 - 13 March, 1990. The Hague. The Netherlands, 1990.
- 6 - JOHNSON, L. F.; DIETZ, R.E.; GUGGENHEIM, H. J. Optical Maser Oscillation From Ni²⁺ in MgF₂ Involving Simultaneous Emission of Phonons. *Phys. Rev. Lett.*, 11 (7): 318-320, 1963.
- 7 - MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby Masers. *Nature*, 187: 493, 1960.
- 8 - MOULTON, P. F.; MOORADIAN, A.; REED, T. B.; em Digest of Technical Papers, *10th Int. Quantum Electronics Conference*, (Optical Society of America, Washington, D.C. 1978) paper C2, p. 630; apud *Tunable Lasers*, Topics in Applied Physics, eds. MOLLENAUER, L.F.; WHITE, J.C., Springer Series, 1987. v. 59 Cap.9.

- 9 - STOCKMAN, D. L.; MALLORY, W. R.; E TITTEL, K. F.; *Proc. IEEE*, 52: 318, 1964. apud *Tunable Lasers*, Topics in Applied Physics, eds. MOLLENAUER, L.F.; WHITE, J.C., Springer Series, 1987. v. 59 Cap.9.
- 10 - WALLING, J. C.; PETERSON, O. G.; JENSSEN, H. P.; MORRIS, R. C.; O'DELL, E. W. Tunable Alexandrite Lasers. *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-16: 1302-1314, 1980.
- 11 - SANCHES, A.; STRAUSS, A. J.; AGGARWAL, R. L.; FAHEY, R. E. Crystal Growth, Spectroscopy, and Laser Characteristics of Ti:Al₂O₃. *IEEE J. Quantum Electr.* 24(6): 995-1003
- 12 - KAMINSKII, A. A., *Laser Crystals*. Ed. Springer, 1981. v. 14. KOECHNER, W.; *Solid-State Laser Engineering*. Ed. Springer in: Optical Sciences, 1988.
- 13 - WALLING, J.C. *Tunable Paramagnetic-Ions Solid-State Lasers*. In: *Tunable Lasers*, Topics in Applied Physics, eds. MOLLENAUER, L.F.; WHITE, J.C., Springer Series, 1987. v. 59 Cap.9.
- 14 - JOHNSON, L.F.; GUGGENHEIM, H. J.; THOMAS, R. A. Phonon-terminated Optical Masers. *Phys. Rev.*, 149: 179, 1966.
- 15 - PENZKOFFER, A.; *Solid State Lasers*, Prog. Quant. Electr. Printed in Great Britain, Pergamon Press Inc. 1988. v. 12 p. 291-427.
- 16 - RALPH, J. E.; TOWNSEND, M. G. Fluorescence and Absorption Spectra of Ni²⁺ in MgO. *J. Phys. C: Solid State*, 3: 8, 1970.
- 17 - IVERSON, M. V.; SIBLEY, W. A. Temperature Dependence of Ni²⁺ Luminescence in KZnF₃, MgF₂ and MgO. *J. Lumin.*, 20: 311, 1979.
- 18 - STANLEY, M.; GÜDEL, H. U. A previously Unobserved Luminescence of Ni²⁺ in Ni:KMgF₃ and Ni:KZnF₃. *Chem. Phys. Letters*, 175 (5): 488-492, 1990.
- 19 - DÜRR, U.; KÜNZEL, W. CW Infrared Laser Action of Optically Pumped KZnF₃. *Opt. Lett.*, 11: 12, 1986.
- 20 - KÜNZEL, W.; KNIERIM, W.; DÜRR, U. CW Infrared Laser Action of Optically Pumped Co²⁺:KZnF₃. *Opt. Commun.*, 36 (5): 383-386, 1981.
- 21 - MOULTON, P.F.; MOORADIAN, A.; REED, T. B. Efficient CW Optically Pumped Ni:MgF₂ Laser; *Opt. Lett.*, 3: 164-166, 1978.
- 22 - MOULTON, P.F.; MOORADIAN, A. Broadly Tunable CW Operation of Ni:MgF and Co: MgF₂ Lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 35: 838, 1979.
- 23 - GALASSO F. S. *Structure and Properties of Inorganic Solids*. Pergamon Press, 1963.

- 24 - BOUMRICHE, A. *Structure et dynamique de la perovskite inversee BaLiF₃*. Le Mans, France, 1989. (These presentee pour obtenir le titre de Doctor de L'Universite Du Maine).
- 25 - IMBUSCH, G. F. Energy Levels and Transitions of Transition Metal Ions in Solids. In: DI BARTOLO; B. *Optical Properties of Ions in Solids*, Plenum Press, 1974. p. 115.
- 26 - BECQUEREL, J.; *Zeits. F. Physik* 58: 205, 1929, apud DI BARTOLO; B. *Optical Properties of Ions in Solids*. Plenum Press, 1974.
- 27 - BETHE, H.; *Ann. Physik*, 3 (5): 135, 1929, apud SUGANO, S.; TANABE, Y.; KAMIMURA, H. *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York and London, 1970.
- 28 - SUGANO, S.; TANABE, Y.; KAMIMURA, H. *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York and London, 1970.
- 29 - PAYNE, S.A; CHASE, L. L.; SMITH, L. K.; KWAY, W. L.; NEWKIRK, H. W.; Laser Performance of LiSrAlF₆ Cr³⁺. *J. Appl. Phys.*, 66 (3): 1051-1056, 1989. - são citados 22 meios laser ativos com Cr nesta referência. PAYNE, S.A; CHASE, L. L.; NEWKIRK, H. W.; SMITH, L. K.; KRUPKE, W. F. LiCaAlF₆ Cr³⁺: A Promising New Solid-State Laser Material. *IEEE J. Quantum Electron*, 24 (11): 2243-2252, 1988.
- 30 - LARRY, K.; SMITH, L. K.; PAYNE, S.A; L. K.; KWAY, W. L.; CHASE, L. L.; CHAI, B. H. T. *IEEE J. Quantum Electron*, 28 (11): 2612-2618, 1992.
- 31 - STRUVE, B.; HUBER, G. Laser Performance of Cr³⁺:Gd(Sc,Ga)Garnet. *J. Appl. Phys*, 57(1): 45-48, 1985.
- 32 - KRUPKE, W. F.; SHINN, M. D.; MARION, J. E.; CAIRD, J. A.; STOKOWSKI, S. E. Spectroscopic, Optical, and Thermomechanical Properties of Nd and Cr GSGG. *J.-Opt. Soc. Amer.*, 3 (1): 102-114, 1986.
- 33 - TINKAN, M. *Group Theory and Quantum Mechanics*. McGraw-Hill. 1964.
- 34 - DI BARTOLO, B. *Optical Interactions in Solids*. John Wiley & Sons Inc., NY, 1968.
- 35 - STURGE, M.D. In: *Solid State Physics*. eds. SEITZ, F.; TUNRBULL, D.; EHRENREICH, H.; Academic Press, New York, 1967. v. 20 p. 91.
- 36 - ENGLMAN, R. *The Jahn-Teller effect in Molecules and Crystals*. Wiley-Interscience, New York, 1972.
- 37 - MOULTON, P. F.; In: *Laser Handbook*. eds. BASS, M.; STITCH, M. L.; North-Holland, Amsterdam, 1985. v. 5 cap. 2.

- 38 - FITCHEN, D. B. *The Physics of Color Centers*. In: FOWLER, W. B. *Physics of Color Centers*. Academic Press, NY, 1968.
- 39 - TANABE, Y.; SUGANO, S. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9: 766, 1954, apud SUGANO, S.; TANABE, Y.; KAMIMURA, H. *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York and London, 1970.
- 40 - RACAH; *Parâmetros de Racah*. apud SUGANO, S.; TANABE, Y.; KAMIMURA, H. *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York and London, 1970.
- 41 - ORGEL E GRIFFITH, apud SUGANO, S.; TANABE, Y.; KAMIMURA, H. *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York and London, 1970.
- 42 - BRETEAU, J. M.; MEICHENIN, D.; AUZEL, F. Etude du laser accordable $MgF:Ni^{2+}$. *Revue Phys. Appl.*, 22: 1419-1429, 1987.
- 43 - NELSON, D. F.; STURGE, M. D. Relation between Absorption and Emission in the Region of the R Lines of Ruby. *Phys. Rev.*, 137: 4A, 1965.
- 44 - MACFARLANE, R. M., *Phys. Rev. B*1: 989, 1970, apud IMBUSCH, G. F.; Energy Levels and Transitions of Transition Metal Ions in Solids. In: DI BARTOLO; B. *Optical Properties of Ions in Solids*, Plenum Press, 1974. p. 115.
- 45 - IMBUSCH, G. F. Energy Levels and Transitions of Transition Metal Ions in Solids. In: DI BARTOLO; B. *Optical Properties of Ions in Solids*, Plenum Press, 1974. p. 130.
- 46 - RILEY, C. R.; YUN, S. I.; SIBLEY, W. A. Luminescence from Color Centers in $KMgF_3$, *Phys. Rev. B*, 5: 3285-3292, 1972.
- 47 - FOWLER, W. B. *Electronic States and Optical Transitions of Color Centers*. In: FOWLER, W. B. *Physics of Color Centers*. Academic Press, NY, 1968.
- 48 - PRICE, M. H. L. *Interaction of Lattice Vibrations with Electrons at Point Defects*. In: Phonon in Perfect Lattices and Lattices with Point Imperfections, ed. STEVENSON, R. W. H., Plenum Press, NY, 1966.
- 49 - BYVIK, C.E.; BUONCRISTIANI, A. M. *IEEE J. QE-21*: 1619, 1985; apud *Tunable Lasers*, Topics in Applied Physics, eds. MOLLENAUER, L.F.; WHITE, J.C., Springer Series, 1987. v. 59 Cap.9.
- 50 - MOULTON P.F. Recent advances in solid state lasers. *Proceedings Conference of Lasers Electro-Optics (CLEO)*, Junho 19 -22, 1984. Anaheim, California, USA, 1984. paper WA2.

- 51 - WALLING, J. C.; HELLER, D. F.; SAMELSON, H.; HARTER, D. J.; PELE, J. A.; MORRIS, R. C. Tunable Alexandrite Laser: Development and Performance. *IEEE J. Quant. Electr.*, QE-21(10): 1568-1581, 1985.
- 52 - LAI, S.T. Highly Efficient Emerald Laser. *J. Opt. Soc. Amer. B*, 4(8): 1286-1290, 1987.
- 53 - FUHRBERG, P.; LUHS, W.; LITFIN, G. Tunable Single-Mode Laser Operation of Chromium-Doped KZnF_3 and $\text{Gd}_3(\text{Ga, Sc})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$. *IEEE J. Quant. Electr.*, 24(6): 1214-1221, 1988.
- 54 - BRAUCH, U.; DÜRR, U. Room Temperature Operation of the Vibronic $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ Laser. *Opt. Lett.*, 9(10): 441-442, 1984, BRAUCH, U.; DÜRR, U. A tunable solid state NIR-laser, *Opt. Commun.*, 49: 61-64, 1984.
- 55 - MOULTON P.F. *Proceedings of International Conference on Lasers 81*. COLLINS, C. B. ed., STS Press, McLean, VA 1981. p. 359.
- 56 - KRUPKE W. F.: Em Proc. Int. Conf. Lasers 80, p. 511-518, ed. por C. B. Collins (STS Press, McLean, VA 1981), apud *Tunable Lasers*, Topics in Applied Physics, eds. MOLLENAUER, L.F.; WHITE, J.C., Springer Series. 1987. v. 59 Cap.9.
- 57 - MOULTON, P.F. An Investigation of the $\text{Co}:\text{MgF}_2$ Laser System. *IEEE J. QE-21*: 1582-1595, 1985.
- 58 - GERMAN, K. R.; DÜRR, U.; KUNZEL, W. Tunable Single-Frequency Continuous-wave Laser Action in $\text{Co}^{2+}:\text{KZnF}_3$. *Opt. Lett.*, 11: 12-14, 1986
- 59 - JOHNSON, L.F.; DIETZ, R. E.; GUGGENHEIM, H. J. Spontaneous and Stimulated Emission from Co^{2+} ions in MgF_2 and ZnF_2 . *Appl. Phys. Lett.*, 5(2):21-22, 1964.
- 60 - MOULTON, P.F. Pulse-Pumped Operation of Divalent Transition-Metal Lasers. *IEEE J. QE-18*: 1185, 1982. MOULTON, P.F.; MOORADIAN, A. Broadly tunable cw operation of $\text{Ni}:\text{MgF}_2$ lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 35: 838-840, 1979.
- 61 - JOHNSON, L.F.; GUGGENHEIM, H. J.; BAHNCK, D.; JOHNSON, A.M. Phonon-terminated laser emission from Ni^{2+} ions in KMgF_3 . *Opt. Lett.* 8: 371-373, 1983.
- 62 - FAIRBANK, W. JR.; KLAUMINZER, G. K.; SCHAWLOW, A. L.; Excited-state absorption in ruby, emerald, and $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$. *Phys. Rev. B* 11 (1): 60-76, 1975.
- 63 - SHAND, M. L.; WALLING, J. E. C. Excited-State Absorption in the Lasing Wavelength Region of Alexandrite. *IEEE J. QE-18*: 1152, 1982; SHAND, M. L.; JENSSEN, H. P. Temperature Dependence of the Excited-State Absorption of Alexandrite. *IEEE J. QE-19*: 480, 1983.
- 64 - ANDREWS, L. J.; HITELMAN, S. M.; KOKTA, M.; GABBE, D. *J. Chem. Phys.* 84: 5229, 1986, apud MONCORGÉ, R.; BENYATTOU, T. Excited-state absorption and laser parameters of V^{2+} in MgF_2 and KMgF_3 . *Phys Rev B*, 37 (16): 9177, 1988.

- 65 - MONCORGÉ, R.; BENYATTOU, T. Excited-state absorption of Ni^{2+} in MgF_2 and MgO . *Phys Rev B*, 37 (16): 9186, 1988.
- 66 - MONCORGÉ, R.; BENYATTOU, T. Excited-state absorption and laser parameters of V^{2+} in MgF_2 and KMgF_3 . *Phys Rev B*, 37 (16): 9177, 1988.
- 67 - PAYNE, S. A.; CHASE, L.L.; WILKE, G. D. Excited-state absorption spectra of V^{2+} in KMgF_3 and MgF_2 . *Phys Rev B*, 37 (2): 998, 1988.
- 68 - JOHNSON, L. F.; GUGGENHEIM H. J.; *J. Appl. Phys* 38: 4837, 1967; apud *Tunable Lasers*, Topics in Applied Physics, eds. MOLLENAUER, L.F.; WHITE, J.C., Springer Series, 1987. v. 59 Cap.9.
- 69 - LOVOLD, S.; MOULTON, P. F.; KILLINGER, D. K. ; MENYUK, E N. ; *IEEE J. QE-21*, 202 (1985) apud *Tunable Lasers*, Topics in Applied Physics, eds. MOLLENAUER, L.F.; WHITE, J.C., Springer Series, 1987. v. 59 Cap.9..
- 70 - JOHNSON, B. C.; MOULTON, P. F.; MOORADIAN, A. Mode-Locked Operation of Co:MgF_2 and Ni:MgF_2 Lasers. *Opt. Lett.*, 10: 116 ,1984
- 71 - McCUMBER, D. E. Theory of phonon terminated optical masers, *Phys. Rev.*, 134: A299-A306, 1964
- 72 - RODRIGUEZ, F.; RIESEN, H.; GÜDEL, H.U. Luminescence properties of Mn in KMgF_3 and KZnF_3 perovskite crystals - Evidence of a dynamical Jahn-Teller effect. *J.Lumin.*, 50: 101-110, 1991.
- 73 - FERGUSON, J.; MASUI, H. Mechanism of Concentration Quenching of the Fluorescence from $^1\text{T}_{2g}$ of Ni^{2+} in KZnF_3 . *J. Phys. Soc. Japan*, 42 (5): 1640-1646, 1977.
- 74 - ALCALÁ, R.; GONZALEZ, J. C.; VILLACAMPA, B.; ALONSO, P.J. Photoluminescence of Ni^{2+} ions in RbCdF_3 and RbCaF_3 . *J. Lumin.*, 48 & 49: 569-573, 1991.
- 75 - ZORITA, E.; ALONSO, P.J.; ALCALÁ, R.; SPAETH, J.M.; e SOETHE, H. ENDOR Study of Ni^{2+} in KMgF_3 . *Sol. St. Commun.*, 66(7):773-775, 1988.
- 76 - SOMMERDIJK, J.L.; VERSTEGEN, J. M. P. J.; BRIL, A. On the Luminescence of LiBaF:Eu^{2+} . *J. Lumin.*, 101: 411-413, 1975.
- 77 - PRADO, L.; VIEIRA, N. D., Jr.; BALDOCHI, S.L.; MORATO, S.P.; GESLAND, J. Y. Optical Properties of $\text{Pb}^+(1)$ Centers in BaLiF_3 Crystals. *Sol. St. Comm.*, 87(1): 41-46, 1993.
- 78 - KRISTIANPOLLER, N.; TRIEMAN, B. Irradiation Effects in Perovskite-Type Fluorides, *Rad. Eff.*, 72: 201-208, 1983.

- 79 - BALDOCHI, S. L. *Crescimento de Cristais de BaLiF puros e dopados com Pb*. São Paulo, 1993. (Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- 80 - HAUSSÜHL, S.; LECKEBUSCH, R.; RECKER, K. Elastische und thermoelastische Konstanten des LiBaL₃. *Z. Naturforsch.*, 27a: 1022-1024, 1972.
- 81 - National Bureau of Standards, mono. 25, sec. 5, 1967.
- 82 - LECKEBUSH, R.; NEUHAUS, A.; RECKER, K. Züchtung von reinen und dotierten einkristallen des inkongruent schmelzenden LiBaF₃ und ihre absorption spektrometrissche untersuchung. *J. Crystal Growth*, 16: 10-16, 1972. NEUHAUS, A.; HOLZ, H. G.; KLEIN, H. D. Zur Einkristallzuechtung von kongruent und inkongruent schmelzenden K-Mg-Li-Ba, und K-Na-Al fluoriden. *Z. Physik Chem.*, 53: 163-194, 1967.
- 83 - DUARTE, M.; VIEIRA, M. M. F.; BALDOCHI, S. L. Thermal Diffusivity of BaLiF₃ Crystals. *Mat. Sc. Eng.*, B25: 133-134, 1994.
- 84 - LAWSON, W. D.; NIELSEN, S. *Preparation of Single Crystals*. London Butterworths Scientific Publ., 1958.
- 85 - BALDOCHI, S.L.; GESLAND, J.Y. Crystal Growth of Pure and Lead Doped Barium-Lithium Fluoride. *Mat. Res. Bull.*, 27: 891-900, 1992.
- 86 - SABATO, S. F. Determinação Espectrográfica Semiquantitativa Geral Usando-se Óxido de Germânio e Grafita com Diluentes. *Procedimento IPEN/CNEN QI-012: 01/17-02/17*, 1989.
- 87 - PASTOR, R. C.; E PASTOR, A. C. Crystal Growth in a reactive atmosphere: *Mat. Res. Bull.*, 10: 117, 1975.
- 88 - GESLAND, J. Y. *Cristallogénese de fluorures pour études fondamentales et applications optiques*. Le Mans, France, 1984. (thèse de Doctorat d'Etat. Université du Maine).
- 89 - FERGUSON, J.; GUGGENHEIM, H. J.; KAMIMURA, H.; TANABE, Y. Electronic Structure of Ni²⁺ in MgF₂ and ZnF₂. *J. Chem. Phys.*, 42(2): 775-786, 1965. Modelo de Sobreposição Angular (LAO), utilizado por KRAUSZ, E.; RILEY, para o caso do BaLiF₃:Ni²⁺, comunicação particular.

- 90 - FERGUSON, J.; KRAUSZ, E. R.; GUGGENHEIM, H. J.: High Resolution MCD spectroscopy of Transition Metal Ions in Fluoride Crystals II. Ni^{2+} in $KMgF_3$ and $KZnF_3$, $K_3Ni_2F_7$ and K_2NiF_4 . *Mol. Phys.*, 29: 1021-1033, 1975.
- 91 - VALÉRIO, M. E. G.; JACKSON, R. A. Defeitos pontuais no $BaLiF_3$: um estudo por simulações computacionais estáticas. *XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Caxambu 1994.
- 92 - BOUMRICHE, A.; BULOUE, A.; HENNION, B.; LEBLANC, M.; ROUSSEAU, M. Modelo do Íon Rígido, apud BOUMRICHE, A.; SIMON, P.; ROUSSEAU, M.; GESLAND, J. Y., GERVAIS, F. Infrared Dielectric dispersion of $BaLiF_3$. *J. Phys.: Condens. Matter* 1: 5613-5620, 1989.
- 93 - SANTO, A. M. do E.; BALDOCHI, S. L.; FERREIRA, V.; MORATO, S. P. Purificação e Crescimento de Monocristais de $BaLiF_3:Ni$. *XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Caxambu 1994.
- 94 - FERGUSON, J.; GUGGENHEIM, H. J.; WOOD, D. L. Electronic Absorption Spectrum of Ni II in Cubic Perovskite Fluorides. I. *J. Chem. Phys.*, 40 (3): 822-830, 1964.
- 95 - FERGUSON, J.; GUGGENHEIM, H. J. Electronic Absorption Spectrum of Ni(II) in Cubic Perovskite Fluorides. II. Concentration and Exchange Effects, *J. Chem. Phys.*, 44 (3): 1095-1101, 1966.
- 96 - KNOX, K.; SHULMAN, R. G.; SUGANO, S. Covalency Effects in $KNiF_3$. II. Optical Studies. *Phys. Rev.*, 130 (2): 512-516, 1963.
- 97 - TOMONO, Y.; KATO, T.; TANOKURA, Y. EPR Spectra from Ni^{2+} Pairs in $KZnF_3$ Crystals, *Journal of the Physical Soc. of Japan*, 53 (2): 773-779, 1984.
- 98 - SHATWELL, R. A.; McCLURE, D. S., *J. Chem. Phys.* 70: 2081, 1979; McCLURE, D. S., *J. Lumin.* 18-19: 135, 1979; SIMONETTI, J.; McCLURE, D. S.; *Phys. Rev. B* 16: 3887, 1977; CHASE, D.B.; McCLURE, D. S., *J. Chem. Phys.* 64: 74, 1976 apud TOMONO, Y.; KATO, T.; TANOKURA, Y. EPR Spectra from Ni^{2+} Pairs in $KZnF_3$ Crystals, *Journal of the Physical Soc. of Japan*, 53 (2): 773-779, 1984.
- 99 - MORENO, M.; ARAMBURU, J. A.; BARRIUSO, M. T. Ni^{2+} in Fluoride Lattices: a $3d \Rightarrow 4p$ transition in the near-ultraviolet region. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 19: L315-L319 1986.
- 100 - BALDOCHI, S. L.; *Crescimento de Cristais de BaLiF puros e dopados com Pb*. São Paulo, 1993. (Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). p.128.
- 101 - OBOOTH, K. P.; LOHMEIER, F. J.; FISCHER, F. VUV and UV spectroscopy of Pb^{2+} and Bi^{2+} centres in alkaline-earth fluorides. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 154, 789-803, 1989.

- 102 - GRIFFITH J. S. *The Theory of Transition-Metal Ions*. Cambridge University Press, 1964.
- 103 - LIEHR A. D.; BALLHAUSEN, C. J., *Ann. Phys. (N.Y.)* 6, 134 (1959); apud BALLHAUSEN, C. J.; *Introduction to ligand field theory*, Mac Graw Hill series in advanced chemistry, N.Y., 1962.
- 104 - MARTINS, E.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P.; VIEIRA Jr, N.; LUCI, A.; CASALBONI, M.; GRASSANO, U. M.; BALDACCHINI, G.; CREMONA, M.; MONTEREALI, R. M.; KRAUSZ, E.; e RILEY, M. Fine Structure of the Absorption and Emission Spectra of Ni²⁺ Ions in BaLiF₃, *EURODIM*, Lyon, 1994. (Radiation Effects - 1994).
- 105 - STURGE, M. D. Temperature Dependence of Multiphonon Decay at an Isolated Impurity Center. *Phys. Rev. B*, 8(1): 6-14, 1973.
- 106 - FERGUSON, J.; GUGGENHEIM, H. J.; JOHNSON, L. F.; e KAMIMURA, H.; Magnetic Dipole Character of the ³A_{2g} ⇌ ³T_{2g} Transition in Octahedral Nickel (II) Compounds. *J. Chem. Phys.*, 38(10): 2579-2580, 1963.
- 107 - VEHSE, W. E.; LEE, K. H.; YUN, S. I.; SIBLEY, W. A. Ni²⁺ emission in MgO, KMgF₃, KZnF₃ and MgF₂. *J. Lumin.* 10: 149-162, 1975.
- 108 - RUSSI, R.; BARBOSA, G.A.; ROUSSEAU, M.; e GESLAND, J. Y. Vibronic Contribution to the Low Temperature Luminescence of KZnF₃:Ni²⁺. *J. de Phys.*, 45: 1773, 1984.
- 109 - STURGE, M. D. Temperature Dependence of Multiphonon Nonradiative Decay at an Isolated Impurity Center, *Sol. St. Commun.* 9, 889 (1971).
- 110 - JOHNSON, L.F.; Phonon Terminated Emission from Ni Ions *Applied physics Letters* 5(2): 21, 1964.
- 111- POWELL, N.L.; LOCKWOOD, D.J. Luminescence Spectrum of the Vibronic Laser KZn_{1-x}Co_xF₃:Ni. *J. Lumin.* 40 & 41: 629-230, 1988, and *J. Electrochem. Soc.*, 136 (11): 3536, 1989.
- 112 - MOTT, N. F.; Proc. Roy. Soc. Lond. A167, 384, 1938 apud BARTRAM, R. H. Radiationless Transitions of Point Imperfections in Solids. *J. Phys. Chem. Solids*, 51(7): 641-651, 1990.
- 113 - STALDER, M.; BASS, M.; CHAI, B. H. T. Thermal Quenching of Fluorescence in Chromium-doped Fluoride Laser Crystals. *J. Opt. Soc., B* 9(12): 2271-2273, 1992.
- 114 - DI BARTOLO, B.; E POWELL, R.C. Decay Mechanism and Line Broadening of the Fluorescence of 3d³ Ions in MgO, *Nuov. Cim. LXVI* (1): 21-29 1970. DI BARTOLO, B. *Spectroscopy of Solid State Laser Materials*, Plenum Press, 1974.
- 115 - INOKUTI, M.; HIRAYAMA, F. Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on donor luminescence. *J. Chem. Phys.*, 43: 1978-1989, 1965. DEXTER, D. L., *J. Chem. Phys.* 21: 836-850, 1953.

- 116 - ROSENCWAIG, A.; HILDUM, E. A. Nd^{3+} fluorescence quantum-efficiency measurements with photoacoustics. *Phys. Rev. B*, 23: 3301-3307, 1981.
- 117 - LEE, H. W. H.; PAYNE, S. A.; CHASE, L. L. Excited State Absorption of Cr^{3+} in LiCaAlF_6 : Effects of asymmetric distortions and intensity selection rules. *Phys. Rev. B*, 39: 8907-8914, 1989.
- 118 - GYRES, F.; MAYER, G. *Comptes Rendues* 254: 659, 1962. apud MOORADIAN, A. *Tunable Infrared Lasers*, Rep. Prog. Phys. 1979. v. 42, p. 1533-1564. Printed in Great Britain.
- 119 - STEPHENS, P.J. Theory of Magnetic Circular Dichroism. *J. Chem. Phys.*, 52: 3489-3516, 1970. STEPHENS, P.J. Theory of Magnetical Circular Dichroism Spectroscopy. In: DAY, P. ed. *Electronic States of Inorganic Compounds*, p. 141-156, 1975.
- 120 - XIE, X.; SIMON, J.D. Picosecond Magnetic Circular dichroism Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 94: 8014-8016, 1990.
- 121 - FERGUSON, J.; KRAUSZ, E. R.; GUGGENHEIM, H. J. High Resolution MCD spectroscopy of transition Metal Ions in Fluoride Crystals I. The ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}_g^a$ no- phonon transitions of Mn^{2+} in KMgF_3 and KZnF_3 . *J. Mol. Phys.*, 27(3), 577, 1974.
- 122 - FERGUSON, J.; GUGGENHEIM, H. J.; TANABE, Y. Absorption of Light by Pairs of Exchange-Coupled Manganese and Nickel Ions in Cubic Perovskite Fluorides. *J. Chem. Phys.* 45(4): 1134-1141, 1966.
- 123 - BIRD, B. D.; OSBORNE, G. A.; STEPHENS, P. J. Magnetic Circular Dichroism of Impurities in Solids: Vibrationally Induced $d \rightarrow d$ Transitions in MgO:Ni^{2+} . *Phys. Rev. B*, 5: 1800-1812, 1972.
- 124 - AHLERS, F. J.; LOHSE, F.; SPAETH, J.M.; MOLLENAUER, L. F. Magneto-optical Studies of Atomic Thallium Centers in KCl: Magnetic Circular Dichroism Tagged by Spin Resonance. *Phys. Rev. B* 28(3): 1249-1255, 1983.
- 125 - MISETICH, A. A.; WATSON, R. E. Giromagnetic Factors and Covalency in Iron-Series Complexes. *Phys. Rev. B* 143(2): 335-344, 1966.
- 126 - SCHULMAN, R. G.; SUGANO, S. Covalency Effects in KNiF_3 . I. Nuclear Magnetic Resonance Studies. *Phys. Rev.* 130: 506, 1963.
- 127 - BALDACCHINI, G; MOLLENAUER, L. F. *Appl. Opt.* 11: 2676, 1972.
- 128 - BALDACCHINI, G; BOTTI, S; GRASSANO, U. M. Magnetic Circular Dichroism in the Absorption of the F_A Centre in KCl Doped with Li and Na. *Il Nuovo Cimento*, 12D(7): 995-1003, 1990. e também relatório interno RT/TIB/89/39, ENEA.

- 129 - MARTINS, E.; VIEIRA Jr, N.; BALDOCHI, S. L.; MORATO, S. P.; GESLAND, J.Y. Optical Spectroscopy Properties of BaLiF₃ doped with Ni²⁺. *J.Lummin.*(a ser publicado) 1758, 1994.
- 130 - BALDACCHINI, G; GRASSANO, U. M.; TANGA, A. Magnetic Circular Dichroism in the Luminescence of F-Centers in KI. *Sol. St. Comm.*, 21: 225-229, 1977.
- 131 - VILLACAMPA, B.; CASES, R.; ORERA, V. M.; ALCALÁ, R. EPR and Optical Study of Ni²⁺ Ions in CsCaF₃ e CsCdF₃. *J. Phys. Chem. Sol.*, 35 (3): 263-272, 1994.

02 NOV 1994