

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE ÍONS  $\text{Nd}^{3+}$  NA REDE  $\text{K}_2\text{YF}_5$ :  
FORMAÇÃO DE PARES.

*Celso de Farias Crespo*

Orientado por:  
*Dr. Ricardo Borges Barthem*

RIO DE JANEIRO, BRASIL  
INVERNO DE 2002



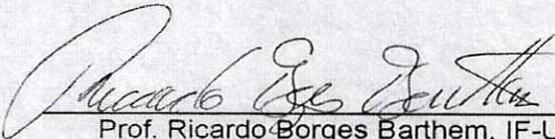
IF  
TESE  
2002  
C921 a 2

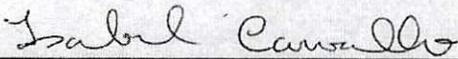
Espectroscopia Óptica de Íons  $\text{Nd}^{3+}$  em Cristais  $\text{K}_2\text{YF}_5$ : Formação de Pares

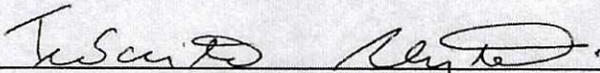
**Celso de Farias Crespo**

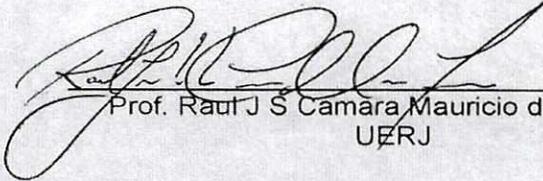
TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

APROVADA POR:

  
Prof. Ricardo Borges Barthem, IF-UFRJ  
Presidente e Orientador

  
Profa. Isabel Cristina dos Santos Carvalho  
PUC-RJ

  
Prof. Teócrita Abritta  
IF-UFRJ

  
Prof. Raul J S Câmara Mauricio da Fonseca  
UERJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
julho de 2002

## FICHA CATALOGRÁFICA

CRESPO, Celso de Farias  
Espectroscopia Óptica de Íons  $\text{Nd}^{3+}$  na rede  $\text{K}_2\text{YF}_5$ : Formação de Pares.

Rio de Janeiro, UFRJ, Instituto de Física, 2002  
VI, 38fls

Tese: Mestre em Ciências (Física)

1 – Luminescência

2 – Fluoretos

3 – Terras Raras

3 – Espectroscopia

I – Universidade Federal do Rio de Janeiro –  
Instituto de Física

II - Título

## AGRADECIMENTOS

Um dia eu cruzei as suas vidas. Aos poucos fui tomando consciência que este plano não era deles. Era um plano maior, melhor. A cada dia me ensinaram a amar, viver, sonhar ... acreditar e realizar. Palavras não podem expressar o meu amor e minha gratidão a Deus por tê-los encontrado.

Embora não à altura, este trabalho é dedicado a Eloisa Farias, minha mãe e a memória de Celso Ribeiro, meu pai.

Ao professor Ricardo Barthem, fica aqui o registro da minha gratidão pelo voto de confiança, pela orientação tranquila, dedicada e sobretudo paciente.

Ao professor Teócrita Abritta, pelo interesse no trabalho e pela preocupação com a minha formação demonstrados desde os meus primeiros dias na UFRJ.

A minha família (meus amigos) e aos meus amigos (minha família), pelo apoio incondicional que sempre recebi de todos. Essa torcida sempre me dará forças para prosseguir!

À Cláudia Barros, pelas dicas fundamentais que sem dúvida alguma facilitaram a minha vida. Obrigado também pelas medidas de absorção e pelo precioso material didático.

Ao Octávio Filho, velho amigo dos tempos da UERJ, pela força e encorajamento em vir para a UFRJ e pelas inúmeras discussões a respeito dos nossos trabalhos.

Aos professores Antonio Trigueiros e Maria Lúcia pelo incentivo e apoio durante o tempo que passamos juntos.

Aos professores Lilian Pantoja e Raul José, pelo apoio, pelas visitas e discussões muito produtivas para minha vida profissional.

Aos Professores Eduardo Marino, Ricardo Barthem, Belita Koiller, Humberto Brandi e Mauro Dória que, no ministrar de suas disciplinas, deram o “seu melhor” para a minha formação.

Aos amigos Edson, Rafael, Wallace, Richard, Fabrício e Jandir, compartilhando sala, disciplinas, risos e até mesmo preocupações com provas, defesas e seminários.

Aos funcionários da UFRJ, pela prestatividade e convivência amigável.

A todos quanto no elaborar do registro científico o fazem da melhor maneira, facilitando assim os estudos na vida do pesquisador iniciante.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Efeitos interessantes da dimensionalidade da estrutura  $K_2YF_5$  (1-D) nos processos de transferência de energia, e em mecanismos de relaxação dos íons ativos, têm sido revelados quando o sistema é dopado com, por exemplo, o  $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  e  $Pr^{3+}$ . Contudo, ainda não existe na literatura especializada, relato de estudos ópticos dos íons  $Nd^{3+}$  em cristais  $K_2YF_5$  sob transições  $4f^3$ .

O sistema  $K_2YF_5: Nd^{3+}$  estudado é um fluoreto complexo de estrutura ortorrômbica. A rede apresenta, como característica mais notável, uma formação em cadeias lineares de poliedros  $YF_7$  que privilegiam as trocas de energia entre íons ativos ao longo destas. Neste trabalho, foram identificados os níveis de energia do  $Nd^{3+}$  posicionados entre 11100 e 25000  $cm^{-1}$  através de medidas de absorção óptica a 4K. Medidas de grande resolução espectral em torno das transições  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ ,  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  mostram que o  $Nd^{3+}$  (a impureza dopante) entra na rede num único tipo de sítio.

A técnica óptica pulsada permitiu a investigação da emissão luminescente partindo da excitação do nível  $^4G_{5/2}$  numa faixa de temperatura compreendida entre 300K e 4K. A evolução da emissão infravermelha com a temperatura foi analisada mostrando um aumento da eficiência da transição  $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  e extinção da transição  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  com o aumento da temperatura.

A partir da excitação do nível  $^4G_{5/2}$  a temperatura de 4K, foi observado, além da emissão  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  na faixa do infravermelho, uma emissão na região do ultravioleta com transições entre os níveis  $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ . A observação da conversão ascendente de energia e a análise das linhas satélites na transição  $^4I_{9/2}^0 \rightarrow ^4G_{5/2}^0$  nos espectros de excitação das emissões a partir dos níveis  $^4F_{3/2}$  e  $^4D_{3/2}$ , evidenciaram a formação de pares de íons  $Nd^{3+}$  na rede hospedeira. A dinâmica da emissão, a partir da conversão ascendente, e o processo de extinção da luminescência do infravermelho foram caracterizados. Também foram determinadas as taxas de transferência de energia entre os íons  $Nd^{3+}$  em pares.

## ABSTRACT

Interesting effects of 1-D geometry of  $K_2YF_5$  structure in energy transfer process and relaxation mechanism of active ions have been revealed when the system is doped, e.g., with  $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  and  $Pr^{3+}$ . However, there is no reports, in the specialized literature, about optical studies of  $Nd^{3+}$  ions in  $K_2YF_5$  crystal under  $4f^3$  transitions.

The  $K_2YF_5$  studied system is a fluoride complex of orthorhombic structure. The lattice presents, as more remarkable characteristic, a linear  $YF_7$  polyhedral chains formation, that privileges the energy exchange among active ions along the chains. In this work, the  $Nd^{3+}$  energy levels lied between  $11100\text{ cm}^{-1}$  and  $25000\text{ cm}^{-1}$  were identified through optical absorption measurements at 4K. Measurements of high spectral resolution around  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  and  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$  transitions shows  $Nd^{3+}$  enters in a host at only one type of site.

The pulsed optical technique allowed the investigation of luminescent emission using  ${}^4G_{5/2}$  level excitation, between 300K and 4K. The evolution with temperature of the infrared emission were analyzed showing an increase of the efficiency for  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  transition and quenching for  ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  transition with increasing temperatures.

By excitation of the  ${}^4G_{5/2}$  level at 4K, it has been observed, in addition to infrared emission  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  transition, an ultraviolet emission corresponding to  ${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  transitions. The observed up-conversion and the analysis of satellite lines around  ${}^4I_{9/2}^0 \rightarrow {}^4G_{5/2}^0$  transition, on the excitation spectra of  ${}^4F_{3/2}$  and  ${}^4D_{3/2}$  emissions, evidence  $Nd^{3+}$  ions pairs formation in  $K_2YF_5$  host. The dynamic of emission from energy up-conversion has been characterized as well as the quenching of infrared luminescence with determination of  $Nd^{3+}$  ion pairs transfer rate.

# ÍNDICE

INTRODUÇÃO .....	1
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>ÍONS TERRAS RARAS EM CRISTAIS</b>	
1.1 Íons terras raras livres .....	5
1.2 Íons terras raras em cristais .....	7
1.3 Alargamento das linhas espectrais .....	8
1.3.1 Alargamento homogêneo .....	8
1.3.2 Alargamento não homogêneo .....	9
1.4 Formação de pares .....	10
1.5 Transferência de energia .....	11
1.5.1 Difusão da excitação .....	11
1.5.2 Extinção da luminescência .....	12
1.5.3 Emissão Anti-Stokes .....	13
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>O SISTEMA FÍSICO</b>	
2.1 Introdução .....	17
2.2 O íon Nd <sup>3+</sup> .....	18
2.3 O cristal K <sub>2</sub> YF <sub>5</sub> : Nd <sup>3+</sup> .....	19
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Absorção óptica .....	25
3.2 Excitação óptica pulsada .....	29
3.2.1 Laser Nd-YAG .....	29
3.2.2 Laser de corante .....	30
3.2.3 Espectroscopia seletiva resolvida no tempo .....	36
<b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>RESULTADOS E ANÁLISES</b>	
4.1 Identificação dos níveis de energia do Nd <sup>3+</sup> na rede K <sub>2</sub> YF <sub>5</sub> .....	41
4.2 Evolução das emissões infravermelhas com a temperatura .....	47
4.3 Luminescência no infravermelho a baixa temperatura .....	52
4.3.1 Excitação da emissão luminescente .....	55
4.4 Investigação experimental da formação de pares de íons Nd <sup>3+</sup> .....	57
4.5 Transferência e conversão ascendente de energia .....	63
<b>CONCLUSÕES</b> .....	69
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	71

## INTRODUÇÃO

---

No estudo da interação da radiação com a matéria, o uso de técnicas de espectroscopia óptica para a caracterização material de cristais dopados com íons terras raras tem contribuído para a obtenção de importantes resultados ao longo da história das aplicações lasers e fotônica. O advento dos lasers de corante sintonizáveis e altamente monocromáticos por volta de 1970 causa uma revolução na espectroscopia óptica clássica. Além do aumento da sensibilidade e resolução nas técnicas espectroscópicas, atualmente tem sido possível um enfoque em novas e poderosas técnicas de óptica não linear [Hä99]. A luz laser pode ser usada como uma ferramenta de manipulação da matéria e eventualmente criar novos estados da matéria. Atualmente, a espectroscopia laser tem encontrado grandes aplicações em muitas áreas da ciência e tecnologia.

A determinação da natureza e do tipo de interação existente entre íons terras raras em redes cristalinas é o problema fundamental que tem sido tratado, ao longo dos anos, atingindo um desenvolvimento importante com aplicações na construção de lasers de estado sólido [Sc96]. O problema tem sido abordado a partir de dois pontos de vista complementares. O global ou macroscópico, em que o tratamento é feito de maneira mais próxima a realidade experimental, onde o sinal anti-Stokes (também chamado “up-conversion” ou conversão ascendente) está associado a uma média sobre todos os íons terras raras contidos na matriz. Neste caso, objetos de estudo são amostras com altas concentrações (>5% at.) de íons terras raras em substituição aos íons da rede [As86]. Em amostras com pequenas concentrações de íons terras raras pode ser aplicado um tratamento a nível local ou microscópico, possibilitando o estudo das interações dos íons a partir do seu constituinte fundamental: o par de íons em interação.

O par de íons é um sistema quântico único, com níveis de energia próprios, e constitui a principal entidade para o entendimento das interações íon-íon e dos mecanismos de transferência de energia. Os trabalhos [Bu84], [Ba85], [ViBu82] e [ViBu82a], realizados por Vial e colaboradores, são pioneiros e destacam-se no estudo de pares de íons em cristais com pequenas concentrações de íons dopantes.

Considerando uma estrutura de níveis pouco perturbada, espera-se que para pares de íons próximos, a perturbação do campo cristalino seja maior que nos pares de íons mais afastados. Este efeito é visto na espectroscopia óptica da seguinte maneira: a linha satélite correspondente a um par de íons próximos deve posicionar-se com um afastamento maior da frequência central que a linha correspondente a um par de íons afastados. A utilização de um laser com largura espectral suficientemente fina garante a seletividade na excitação de uma classe específica de par [Ba88].

A redistribuição da excitação óptica entre íons de um par isolado foi determinada [Ba87] [Ba89] por Barthem e Buisson na amostra  $\text{CsCdBr}_3: \text{Nd}^{3+}$  estendendo-se aos pontos de vistas demonstrados nesta tese.

A taxa de transferência entre íons em pares correlacionada à separação dos mesmos aponta, em se tratando de grandes distâncias interiônicas ( $d > 5\text{Å}$ ), para uma interação dipolo-dipolo elétrico considerando que se ajusta a uma dependência em  $R^{-6}$ . Entretanto, em distâncias pequenas (inferiores a  $4,2\text{Å}$ ), a taxa de transferência observada não se ajusta a uma dependência em  $R^{-6}$ . Estudos da mudança do mecanismo de acoplamento com a distância de separação, a partir de argumentos de ordem de grandeza, mostram que esta interação pode ser do tipo troca ou supertroca [ViBu82a].

Os resultados de estudos dos processos de transferência de energia na produção de emissão anti-Stokes, são hoje aplicados e constata a validade de toda teoria desenvolvida ao longo dos anos [Au73], [Wi74] e [Sc96]. Verificada a dependência da intensidade do acoplamento entre pares de íons terras raras com a separação dos mesmos muitos trabalhos têm sido dedicados também ao estudo da extinção da luminescência (“quenching”) como função da concentração de íons terras raras no sistema.

### **MOTIVAÇÃO E OBJETIVO:**

Como tem sido mostrado que para os íons  $\text{Nd}^{3+}$  a operação laser de conversão ascendente na região espectral do azul ao ultravioleta próximo depende fortemente da rede cristalina, é importante compreender os fatores que determinam o tempo de vida dos estados superiores  $^3\text{P}_{3/2}$  e  $^4\text{D}_{3/2}$  da configuração  $4f^3$  do  $\text{Nd}^{3+}$  incorporados em diferentes vizinhanças [Mar01]. Considerando as inúmeras possibilidades de aplicação dos cristais dopados com  $\text{Nd}^{3+}$  e o atual problema da modernização laser, encontrar e analisar novas possibilidades para o  $\text{Nd}^{3+}$  emitir no

ultravioleta, violeta e visível com os fluoretos lasers, cristais óxidos e novos compostos são extremamente urgentes.

O conjunto de instrumentos capazes de gerar, monitorar ou mesmo permitir a análise espectral do sinal de transmissão e luminescência estão disponibilizados no laboratório de espectroscopia óptica da UFRJ.

Todo o suporte material, como é visto na descrição mais adiante, reflete as facilidades para a efetivação do trabalho. Entretanto, esse reflexo é apenas uma parte do fanal advindo com o suporte humano na série de experiências somadas em pesquisas com  $\text{LiYF}_4: \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}; \text{CsCdBr}_3: \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  e  $\text{CsGd}_2\text{F}_7: \text{Nd}^{3+}$  entre outras.

## Capítulo 1 – Íons Terras Raras em Cristais

---

### 1.1 - Íons terras raras livres

Terras raras são elementos químicos caracterizados pelo preenchimento progressivo das subcamadas 4f ou 5f de suas configurações eletrônicas e recebem este nome em decorrência de sua alta reatividade.

O estado de ionização trivalente, que acontece quando o íon perde dois elétrons da subcamada 6s e um da 4f, é o mais comum. Para este caso, a configuração eletrônica do estado fundamental das terras raras pode ser escrita como em função da configuração eletrônica do gás nobre Xenônio ( $Z=54$ ) como:  $[TR^{3+}] = [Xe] 4f^N$ ,  $N=1, 2 \dots 14$ .

A determinação dos níveis de energia das terras raras livres constitui uma boa aproximação para a descrição das propriedades dos íons em sólidos, uma vez que os elétrons 4f são fracamente perturbados pela vizinhança cristalina. A modificação da função de onda total do  $Nd^{3+}$  ocorre essencialmente nas camadas mais externas (5s e 5d) permanecendo praticamente inalterada nas componentes 4f. Essa “blindagem” é devida ao fato das funções de onda 4f possuírem um raio médio inferior aos das funções 5s e 5d que, estando totalmente preenchidas, anulam grande parte da influência da rede sobre os elétrons opticamente ativos [Te01].

Como todas as outras subcamadas estão completamente preenchidas, as interações consideradas se dão apenas entre os elétrons 4f. A simetria esférica não contribui para a determinação dos níveis de energia destes elétrons. Não será considerado aqui possíveis distorções que a subcamada incompleta 4f (não esférica), poderia induzir nas camadas completas (esféricas), por se mostrarem de pequena intensidade sendo portanto desprezadas neste tratamento.

Os principais termos do operador hamiltoniano de um íon terra rara podem ser escritos como:

$$H_{\text{livre}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i^N \xi(r_i) s_i \cdot l_i \quad (1.0)$$

A soma é feita sobre todos os elétrons opticamente ativos, portanto  $1 \leq N \leq 14$ .  $Z^* e$  é a carga nuclear na aproximação de campo central e  $\xi(r_i)$  é a função de acoplamento spin-órbita.

A energia cinética dos elétrons mais a atração coulombiana destes com a carga efetiva nuclear  $Z^* e$  são representadas pelos termos:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z^* e^2}{r_i}.$$

A repulsão coulombiana entre os elétrons 4f é representada pelo termo  $H_e = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$ , e a interação spin-órbita pelo termo  $H_{SO} = \sum_i^N \xi(r_i) s_i \cdot l_i$ .

Embora  $H_0$  seja muito maior que  $H_e$  e  $H_{SO}$ , não levanta degenerescências dos estados eletrônicos 4f uma vez que tem simetria esférica. Portanto, na determinação da estrutura de níveis de energia dos elétrons na subcamada 4f,  $H_0$  pode ser desprezada.

Nas terras raras os termos de repulsão eletrônica e de interação spin-órbita são de mesma ordem de grandeza entretanto, as funções de onda podem ser escritas como combinações lineares de funções de onda tipo Russel-Saunders. Como todas as interações são igualmente importantes, a solução final é composta de uma combinação linear de funções com diferentes números quânticos mas cuja maior contribuição é dada pelas funções de partida [Te01]. Os estados são representados na forma:  $^{2S+1}L_J$ , numa designação que corresponde ao termo de maior peso na expansão da função de onda no acoplamento intermediário ( $H_e \approx H_{SO}$ ).

## 1.2 - Íons Terras raras em cristais

O campo cristalino é resultado de uma distribuição de cargas externas ao íon considerado e possui uma simetria bem definida, característica da matriz hospedeira. A simetria introduz resultados da teoria de grupos, quebra de degenerescência e propriedades de transformações das funções de onda que são fenômenos bem compreendidos na teoria de grupos. O cálculo quantitativo das energias dos níveis desmembrados envolve a aplicação das diferentes perturbações: campo cristalino e spin-órbita com eletrostática.

A inclusão dos efeitos de interação com o campo cristalino pode ser feita na forma:  $H = H_{livre} + H_{cc}$ , onde  $H_{livre}$  é o hamiltoniano da terra rara livre, descrito anteriormente e  $H_{cc}$  é o hamiltoniano que descreve atuação do campo cristalino.

As terras raras, quando em estados de ionização trivalentes, se ajustam ao esquema de campo cristalino fraco, ou seja, a interação do campo cristalino é muito menor tanto à interação eletrostática quanto a spin-órbita. Tem-se então para as terras raras que  $H_{cc} \ll H_e \approx H_{SO}$ . A importância do campo cristalino reside no fato deste possibilitar a destruição da simetria esférica do íon, o que levanta parcialmente a degenerescência de grau  $(2J+1)$  dos multipletos do íon terra rara livre.

Conhecida a simetria do campo cristalino nas proximidades do íon terra rara é possível calcular o grau da quebra de degenerescência do nível Stark  $J$  e as regras de seleção que governam as transições ópticas entre os diversos níveis por meio da teoria de grupos.

As transições  $4f - 4f$  em dipolo elétrico são proibidas pela regra de seleção de paridade. Entretanto, uma mistura de estados de paridades opostas é dada por meio da interação com o campo cristalino e espalhamentos com fônons possibilitando assim, a ocorrência da transição por dipolo elétrico forçado. A força de oscilador característica para estas transições é da ordem de  $10^{-6}$ . Como consequência, os tempos de vida dos níveis de energia da subcamada  $4f$  são relativamente longos ( $\mu s$  a  $ms$ ). Numa situação em que a probabilidade de transição não radiativa é pequena, efeitos de inversão de população e transferência de energia são propiciados uma vez que o íon simula um verdadeiro reservatório de excitação a partir do caráter metaestável adquirido.

A possibilidade de se obter informações quanto as intensidades das transições e quanto as separações em energia dos níveis Stark é dada com base na teoria conhecida por Judd-Ofelt, que prevê os efeitos das misturas de paridades opostas nas transições, estimando as probabilidades de ocorrência de transições radiativas em dipolo elétrico forçado assim como as forças de oscilador e outras propriedades ópticas importantes [F195].

### 1.3 - Alargamento das linhas espectrais

Sistemas atômicos respondem a aplicação de um campo eletromagnético com uma largura espectral finita. O alargamento das linhas espectrais pode ser de dois tipos: homogêneo e não homogêneo.

#### 1.3.1 - Alargamento homogêneo:

O formato de linha nos espectros de absorção e emissão é representado por uma função lorentziana das frequências. As interações com fônons da rede influenciam fortemente o alargamento destas linhas [Ya89]. A figura 1.1 traz a ilustração da ocorrência do alargamento homogêneo.

O alargamento homogêneo decorre, de forma geral, da soma de todas as perturbações temporais as quais os níveis envolvidos na transição estão submetidos. Nesta situação, todos os átomos possuem a mesma estrutura de níveis de energia.

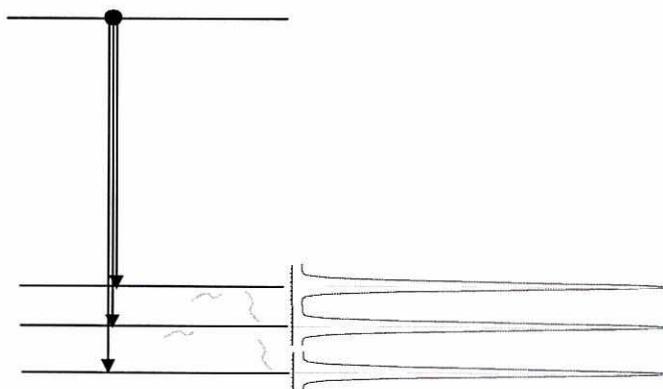


Figura 1.1 - Ilustração da ocorrência do alargamento homogêneo

### 1.3.2 - Alargamento não homogêneo:

As linhas nos espectros de absorção e emissão apresentam um formato gaussiano como função das frequências. Nesta situação os átomos são distinguíveis em função de ocuparem sítios que sofrem diferentes perturbações como: vínculos, impurezas e defeitos distribuídos pela rede cristalina. A energia de transição do íon é perturbada pela vizinhança cristalina o que gera um faixa de frequência de transições. A linha observada é alargada não homogênea. Na figura 1.2 é apresentado uma ilustração da ocorrência do alargamento não homogêneo. O aumento da concentração atua aumentando o alargamento da linha não homogênea

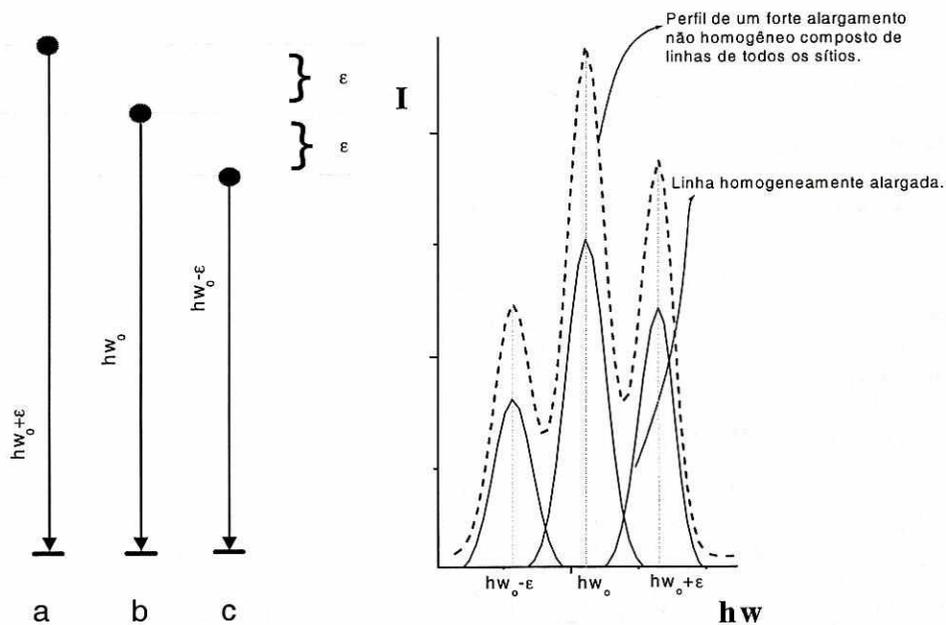


Figura 1.2 - Ilustração da ocorrência do alargamento não homogêneo

## 1.4 - Formação de Pares

A possibilidade de se obter um grau de precisão nos estudos ópticos de íons terras raras em cristais similar ao que se obtém quando se lida com íons livres é devida ao fato de que as TR, mesmo quando diluídas em cristais, apresentam largura de linha espectral na absorção e emissão muito estreitas.

O estudo dos mecanismos de acoplamento entre íons terras raras é mais bem compreendido em um sistema isolado, o que implica na utilização de cristais com baixas concentrações.

A interação entre dois íons suficientemente próximos conduz a formação do estado de par. A formação de tríades, embora possível, é bem menos provável, já que, em se tratando de pequenas concentrações ( $c < 1\%$ , em geral),  $c_{\text{par}} \propto c^2 > c_{\text{tríades}} \propto c^3$ . No entanto, em concentrações acima de 5,0 % estes sistemas passam a ser importantes.

O problema real pode ser modelado considerando dois íons **a** e **b** idênticos, descritos por hamiltonianas que envolvem os termos do íon livre e termo do campo cristalino, ou seja,

$$H_a = H_{\text{livre}}(a) + H_{cc}(a).$$

A introdução de uma interação ( $H_{ab}$ ) entre os íons é tratada por meio da teoria de perturbações de primeira ordem, uma vez que a interação  $H_{ab}$  é menor que  $H_a$  e  $H_b$ . Este tratamento simplificado conduz essencialmente a duas situações possíveis:

- Excitação não localizada, onde não há informações quanto a uma maior localização da excitação no íon **a** ou no íon **b**. A excitação é igualmente distribuída entre os íons do par.
- Excitação localizada em um ou outro íon, onde as energias ficam idênticas as energias das configurações correspondentes.

Para os íons terras raras os estados de excitação se encontram em uma situação intermediária, não sendo portanto encontradas nestas situações extremas. As funções de onda e os níveis de energia são representados por expressões que não são de fácil manipulação. A aproximação, neste caso, é feita considerando situações em que o par é forte ou fracamente acoplado.

Resultados do cálculo da probabilidade  $P_b(t)$  de que, no tempo  $t$ , a excitação se encontre no íon  $b$  mostram que a excitação oscila de um sítio a outro com um período

$$\tau = \frac{\hbar}{\sqrt{\left(\frac{\Delta W}{2}\right)^2 + U^2}}. \quad (1.1)$$

Nesta expressão  $\Delta W$  é a soma das diferenças de energia entre os estados dos níveis fundamental, mono excitado e duplamente excitado nos quais o par de íons pode se encontrar. Portanto,  $\Delta W = E_a - E_b + E_{a_1} - E_{b_1} + V_{a_1 b} - V_{a b_1}$ . Os elementos de matriz  $V_{a_1 b} = \langle a_1 b | H_{ab} | a_1 b \rangle$  e  $V_{a b_1} = \langle a b_1 | H_{ab} | a b_1 \rangle$  são tomados numa nova base adaptada.  $U = \langle a_1 b | H_{ab} | a b_1 \rangle$ , que recebe o nome de integral de ressonância, é responsável pelas propriedades dos pares.

A equação 1.1 pode ser interpretada como o tempo de transferência da excitação uma vez que o sistema transita entre estados coletivos de dois íons. Uma descrição mais explícita é encontrada nas referências [Co99] e [Bo91].

## 1.5 - Transferência de Energia

Vários são os processos de transferência de energia entre íons de mesma natureza ou de natureza diferente. Alguns tipos de processos não ressonantes foram selecionados e serão apresentados a seguir.

### 1.5.1 – Difusão da excitação

Neste tipo de transferência o íon **a** decai de um estado excitado para o fundamental e com isso excita o íon **b** do seu estado fundamental para o seu estado excitado. Um esquema ilustrativo pode ser visto na figura 1.3.

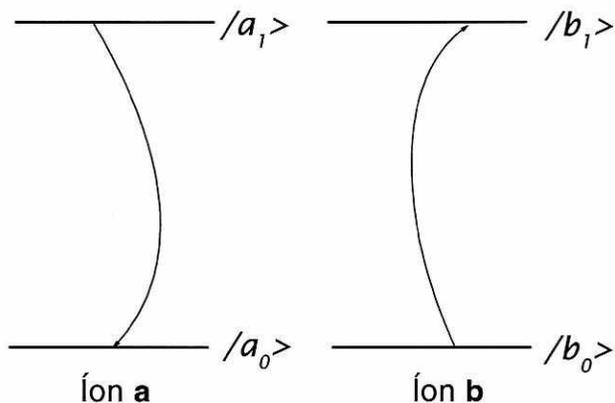


Figura 1.3 - Transferência de excitação do íon a para o íon b.

### 1.5.2 - Extinção da luminescência (ou “quenching”)

Para um conjunto de pares inicialmente no nível  $|a_2b_0\rangle$ , figura 1.4, observa-se que a evolução da população  $N_2$  [Vi79] do nível  $|a_2\rangle$  é dada por:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\gamma N_2 - W_{\downarrow} N_2$$

onde  $W_{\downarrow}$  é a taxa de transferência de energia entre os estados  $|a_2b_0\rangle \rightarrow |a_0b_1\rangle$  e  $\gamma$  é a taxa de desexcitação do nível  $|a_2\rangle$ . Sendo  $\gamma = \gamma_{a_2} + \gamma_{b_0}$  e  $\gamma_{b_0} = 0$ , porque o íon **b** está no estado fundamental, temos simplesmente  $N_2(t) = N_2(0)e^{-(\gamma_2 + W_{\downarrow})t}$ . O tempo de vida do par no estado  $|a_2b_0\rangle$  é

$$\tau_{par} = \frac{1}{\gamma_2 + W_{\downarrow}} \quad \text{ou} \quad W_{par} = \frac{1}{\tau_{par}} = \gamma_2 + W_{\downarrow},$$

onde  $W_{par}$  é a taxa de desexcitação do par.

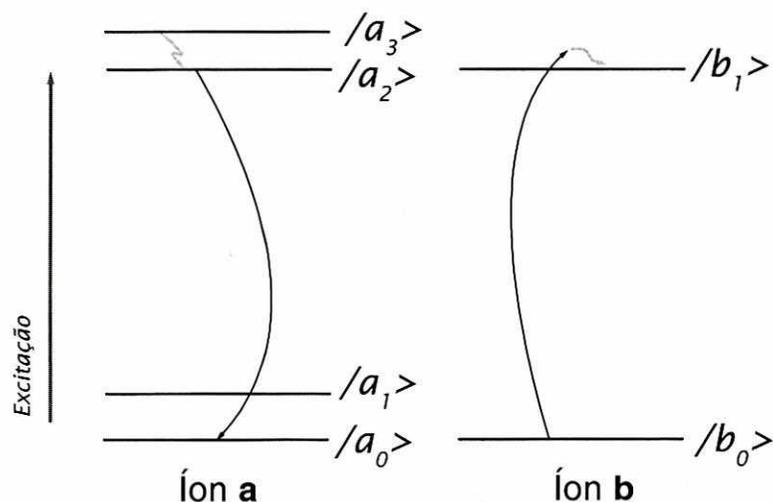
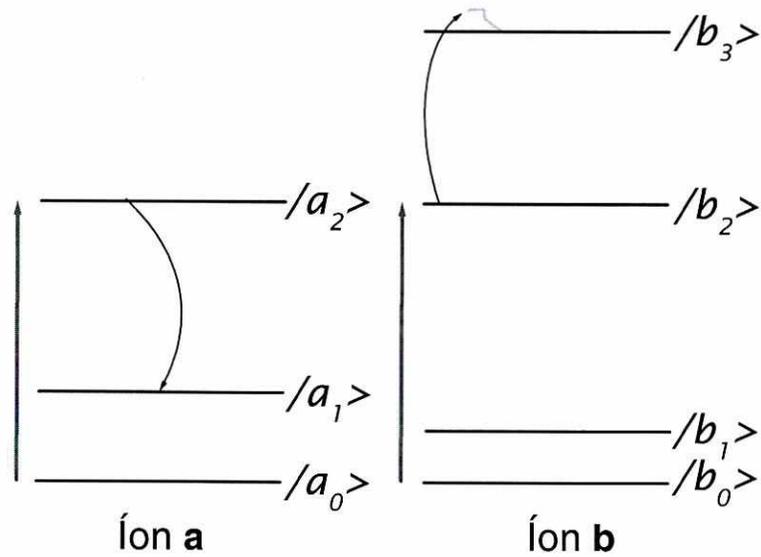


Figura 1.4 – Diagrama ilustrativo da extinção da luminescência do nível  $|a_2\rangle$ .

O processo de extinção da luminescência se caracteriza por uma probabilidade de desexcitação do nível emissor  $|a_2\rangle$  menor que a do estado  $|b_1\rangle$ .

### 1.5.3 - Emissão Anti-Stokes ou conversão ascendente de energia

Inicialmente os dois íons se encontram excitados e a transferência possibilita um dos íons ir para um estado de energia superior. O outro íon, deverá se encontrar agora, num estado menos excitado. Um diagrama ilustrando o processo é mostrado na figura 1.5. A transferência é seguida de emissão de luz com frequência superior a dos níveis de partida. O processo ocorre por transferência não radiativa de excitação [Au73].



**Figura 1.5 - Emissão anti-Stokes ou conversão ascendente de energia. Um único pulso do laser excita os dois íons do par.**

A evolução temporal do par de terras raras isolado, inicialmente excitado  $|a_2b_2\rangle$  é descrita por:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\gamma N_2 - W_{\uparrow} N_2$$

onde  $W_{\downarrow}$  é a taxa de transferência de energia entre os estados  $|a_2b_2\rangle \rightarrow |a_1b_3\rangle$  e  $\gamma = \gamma_{a_2} + \gamma_{b_2}$ .

Portanto, a evolução da população é dada por:

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-(\gamma_{a_2} + \gamma_{b_2} + W_{\uparrow})t}$$

Para os tempos de vida do nível  $|a_2b_2\rangle$  tem-se:

$$\tau = \frac{1}{\gamma_{a_2} + \gamma_{b_2} + W_{\downarrow}} \text{ e } W_{par} = \gamma_{a_2} + \gamma_{b_2} + W_{\downarrow}$$

A luminescência que resulta da excitação da amostra é uma média sobre o número de íons opticamente ativos no cristal. Considerando íons doadores e íons aceitadores distribuídos aleatoriamente nos sítios da rede, a excitação pode, como visto, ser transferida para aceitadores ou para outros doadores.

As taxas de transferência entre doadores (D→D) e entre doador aceitador (D→A) podem ser determinadas a partir do conhecimento do tempo de vida ( $\tau_0$ ) do estado excitado na ausência de transferência de energia.

A probabilidade de encontrar o íon no sítio  $i$  no estado excitado é dada por

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = -(\gamma_r + X_i + \sum_{i \neq j} W_{ij})P_i(t) + \sum_{j \neq i} W_{ji}P_j(t).$$

Nesta expressão,  $\gamma_r \equiv (\tau_0)^{-1}$  (igual para todos os doadores) é a taxa de decaimento do estado excitado quando a concentração de doadores é muito pequena e a de aceitadores é nula (ausência de transferência).  $X_i$  é a taxa de transferência para os íons aceitadores.  $W_{ij}$  é a taxa de transferência do íon doador no sítio  $i$  para outro íon doador no sítio  $j$ .  $W_{ji}$  é a taxa inversa a  $W_{ij}$ . O estudo deste assunto é descrito mais profundamente nas referências [As86], [Ba80] e [Hu81].

## Capítulo 2 – O Sistema Físico

---

### 2.1 - Introdução

Cristais iônicos apresentam, em geral, um gap energético entre as bandas de valência e de condução que corresponde à energia de fótons no ultravioleta. Isto acontece quando os íons que compõem o cristal encontram-se em configurações eletrônicas que correspondem a camadas fechadas.

A presença de centros eletrônicos, como impurezas iônicas ou elétrons aprisionados em defeitos, proporciona o aparecimento de atividade óptica (coloração) em geral para comprimentos de onda correspondendo à luz visível. As terras raras, introduzidas como impurezas iônicas, integram a estrutura cristalina numa configuração eletrônica constituída de camadas parcialmente preenchidas, podendo ser excitadas por fótons na região do visível.

No caso particular deste trabalho, considerando-se um estado de ionização trivalente para a terra rara (neodímio) quando em substituição ao cátion do cristal iônico (ítrio), as propriedades ópticas irão decorrer da configuração eletrônica particular do íon ativo ( $[\text{Nd}^{3+}] = [\text{Xe}] 4f^3$ ) e conseqüentemente da sensibilidade desta configuração (ou das funções de onda associadas) ao campo cristalino da rede  $\text{K}_2\text{YF}_5$ . Considerando a formação de pares na rede, num domínio de interação íon-íon, as propriedades ópticas dependerão também dos tipos de interações predominantes entre os íons ativos

A modificação da função de onda total do  $\text{Nd}^{3+}$  ocorre essencialmente nas camadas mais externas (5s e 5d) permanecendo praticamente inalterada nas componentes 4f. Essa “blindagem” é devida ao fato das funções de onda 4f possuírem um raio médio inferior aos das funções 5s e 5d que, estando totalmente preenchidas, anulam grande parte da influência da rede sobre os elétrons opticamente ativos.

## 2.2 - O Íon $\text{Nd}^{3+}$

As propriedades ópticas e magnéticas de íons terras raras, sobretudo aquelas que conduzem ao desenvolvimento de novos materiais lasers, despertam o interesse científico na área do Estado Sólido para a síntese de sistemas complexos de halogenetos de terras raras. Mais de duzentos cristais, ativados com íons  $\text{Nd}^{3+}$ , são capazes de gerar emissão estimulada a temperatura ambiente e em diferentes modos de operação usando várias técnicas de bombeio [Ka94].

A formação do estado de ionização trivalente para o neodímio implica na determinação, de acordo com as regras da mecânica quântica, dos seguintes níveis de energia para o íon ativo:  ${}^2\text{P}_{3/2, 1/2}$ ;  ${}^2\text{D}_{3/2, 1/2}$ ;  ${}^2\text{F}_{7/2, 5/2}$ ;  ${}^2\text{G}_{9/2, 7/2}$ ;  ${}^2\text{H}_{11/2, 9/2}$ ;  ${}^2\text{I}_{13/2, 11/2}$ ;  ${}^2\text{K}_{15/2, 13/2}$ ;  ${}^2\text{L}_{17/2, 15/2}$ ;  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ;  ${}^4\text{D}_{7/2, 5/2, 3/2, 1/2}$ ;  ${}^4\text{F}_{9/2, 7/2, 5/2, 3/2}$ ;  ${}^4\text{G}_{11/2, 9/2, 7/2, 5/2}$  e  ${}^4\text{I}_{15/2, 13/2, 11/2, 9/2}$ .

Os níveis de energia do neodímio são determinados com a técnica de absorção óptica e, como resultado da fraca sensibilidade ao campo cristalino, apresentam apenas pequenas alterações quando o íon é diluído em diferentes redes.

A figura 2.1 traz uma comparação dos valores de energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) do nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  em diferentes matrizes hospedeiras. O campo cristalino quebra a degenerescência  $(2J+1)$  do nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  em dois estados duplamente degenerados. As redes  $\text{K}_3\text{YF}_{10}$ , e  $\text{YF}_3$  disponibilizam apenas um único tipo de sítio para o  $\text{Nd}^{3+}$  portanto, duas linhas são associadas a cada uma destas redes. Já as redes  $\text{KLiGdF}_5$  e  $\text{KLiYF}_5$  disponibilizam dois tipos de sítios para a entrada do  $\text{Nd}^{3+}$  portanto, quatro linhas devem estar associadas a cada uma destas redes.

Estes estudos apontam para uma estrutura comum entre  $\text{KLiGdF}_5$  e  $\text{KLiYF}_5$ , ou seja, estas redes são isoestruturais [Su94] e possuem dois tipos de sítio ligeiramente modificados nas transições de maior energia ( ${}^4\text{F}_{3/2}^1 \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}^0$ ).

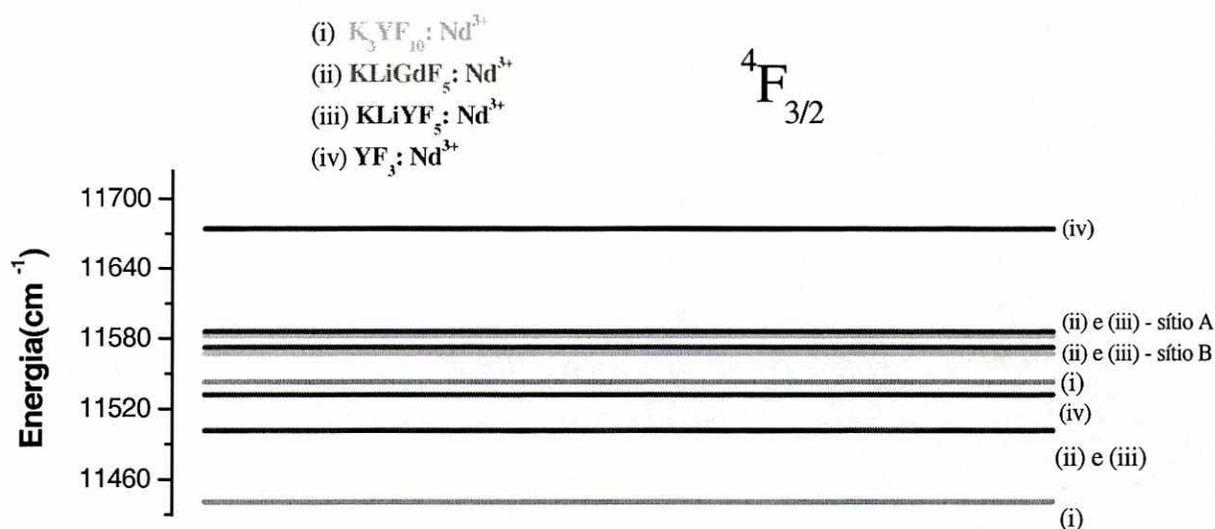


Figura 2.1 - Diagrama comparativo do nível  $4F_{3/2}$  do  $Nd^{3+}$  nas redes  $K_3YF_{10}$ ,  $KLiGdF_5$ ,  $KLiYF_5$  e  $YF_3$ .

### 2.3 - O cristal $K_2YF_5:Nd^{3+}$

O  $K_2YF_5:Nd^{3+}$ , objeto de estudo deste trabalho, já mostrou à temperatura ambiente, potencial para geração de luz por emissão estimulada com a emissão laser em  $1,0479\mu m$  devida ao canal  $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$  [Ka93].

Estudos dos efeitos da dimensionalidade desta estrutura nos níveis Stark de terras raras trivalentes foram intensificados a partir 1992, com a viabilização das condições de cristalização para as primeiras matrizes de fluoretos laser com ativadores  $TR^{3+}$  crescidas por síntese hidrotérmica. [Ka87] [Ka92].

O método hidrotérmico consiste essencialmente em crescer uma pequena semente cristalina inserida numa solução, na qual atua um gradiente de temperatura que provoca correntes de convecção responsáveis pelo abastecimento de nutrientes à semente cristalina. Em geral o método utiliza altas temperaturas e pressão.

Como resultado da interação química entre os compostos  $2 \text{KF}$ ,  $(1-x)\text{YF}_3$  e  $x\text{Nd}_3$ , onde  $x \cong 0,001$  e  $0,03$  que submetidos as condições  $T$ :  $450\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $p$ :  $100\text{--}150\text{MPa}$  durante 15 a 20 dias e controladas conforme [Ka85], foram obtidas lâminas cristalinas opticamente claras, levemente azuladas nas concentrações 0,1% e 3,0% at. de  $\text{Nd}^{3+}$  em substituição ao  $\text{Y}^{3+}$  e com espessuras da ordem de 1mm.

Na figura 2.2 é apresentado a fotografia dos cristais estudados. É observado um tom levemente azulado nesses cristais, o que é devido as intensas linhas de absorção que o  $\text{Nd}^{3+}$  possui na região do vermelho e infravermelho.

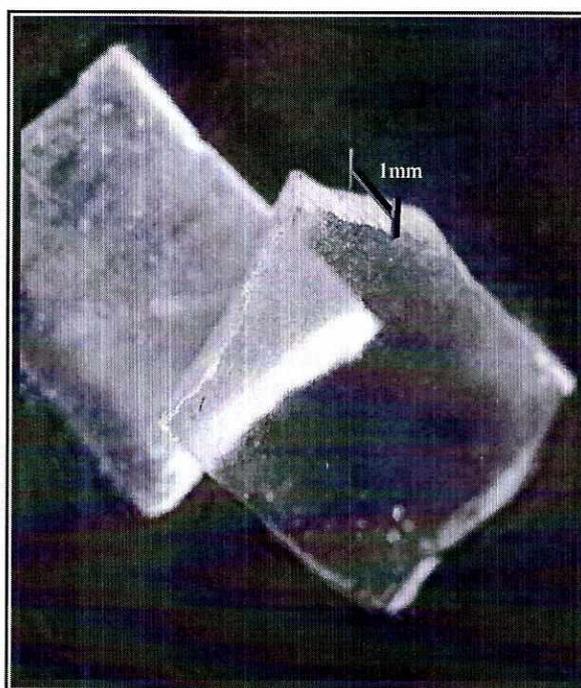
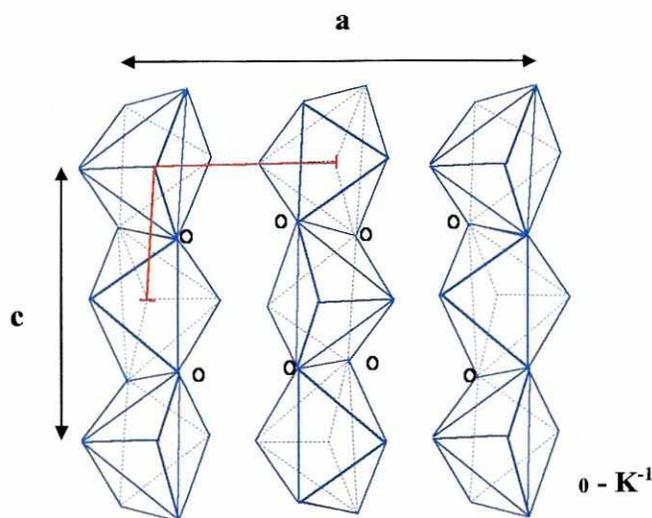


Figura 2.2 - Fotografia dos cristais  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+}$  3,0% molar estudados.

Por meio de uma colaboração entre o Laboratório de Espectroscopia óptica do IF-UFRJ com Nicholas M. Khaidukov, do Instituto de Química Geral e Inorgânica de Moscou viabilizou-se a obtenção dos cristais para o trabalho aqui desenvolvido.

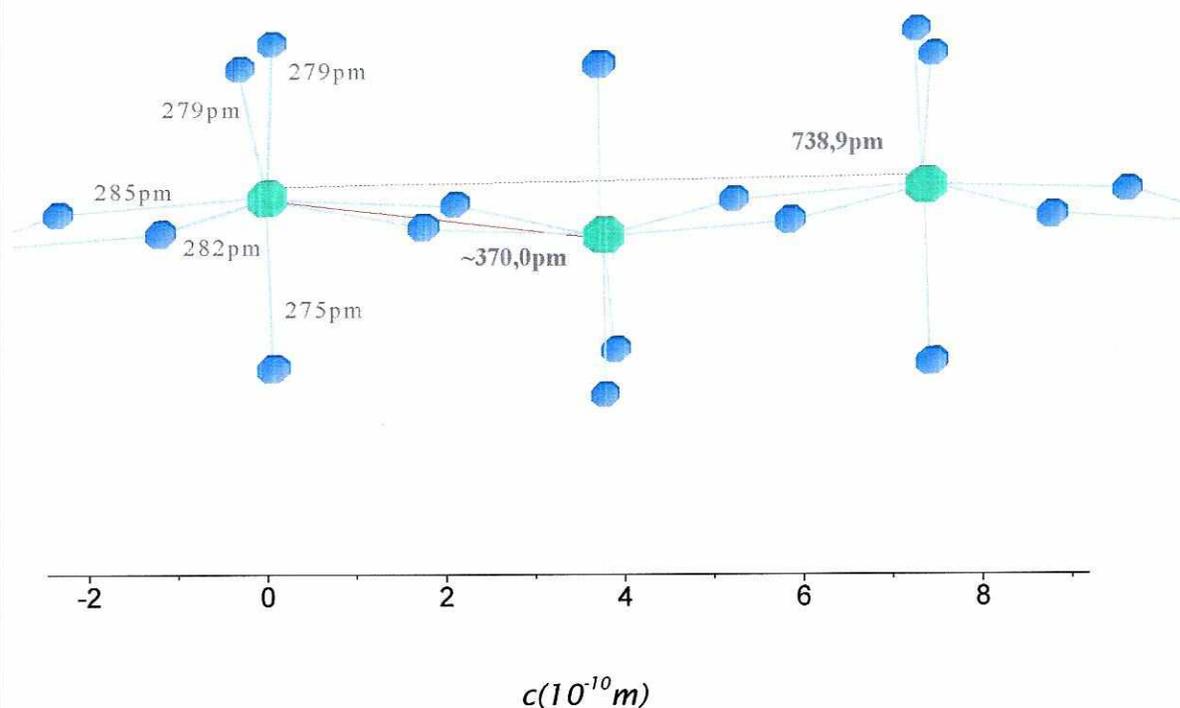
Formado por cadeias paralelas de poliedros  $YF_7$ , onde cada íon  $Y^{3+}$  situa-se em um sítio de simetria local  $C_{3v}$  no interior desses poliedros, o  $K_2YF_5$  cristaliza-se no sistema ortorrômbico tendo como grupo espacial  $Pnam$  [Ma89]. Na literatura, este composto é apresentado como pertencente a um grupo de cristais isoestruturais ao  $K_2PrCl_5$ . O composto  $[K^{1+}]_2[Y^{3+}]_1[F^{1-}]_5$ , estando sob domínio da neutralidade  $(+1).2 + (+3).1 + (-1).5 = 0$ , tem os íons  $K^{-1}$  como agentes balanceadores de cargas, estando estes posicionados entre as cadeias.

Uma projeção ( $x0z$ ) da célula unitária desta rede é esquematizada na figura 2.3. Os parâmetros de rede são dados por  $a=(10,814\pm 0,0004)\text{Å}$ ,  $b=(6,623\pm 0,0001)\text{Å}$  e  $c=(7,389\pm 0,0003)\text{Å}$ . Duas linhas em vermelho indicam as menores distância entre sítios Y- Y ao longo de uma cadeia e entre cadeias distintas.



**Figura 2.3 - Projeção da estrutura  $K_2YF_5$  sobre o plano ( $x0z$ ) mostrando as cadeias de poliedros  $YF_7$  e o posicionamento dos íons  $K^{-1}$  em relação a estas.**

Uma análise das distâncias interiônicas é feita em [Me82] para uma série de compostos com esta mesma estrutura. A avaliação das distâncias interiônicas Y-F e distância Y-Y (ou Nd–Nd ) ao longo de uma cadeia está indicada na figura 2.4.



**Figura 2.4** - Esquema da estrutura  $K_2YF_5$  com estimativa para as distância Y-F e Y-Y ao longo de uma cadeia de poliedros  $YF_7$ .

A mais curta separação entre cadeias é estimada em 540pm enquanto que a mais curta separação entre sítios Y-Y ao longo de uma mesma cadeia fica em torno de 370pm. A avaliação destas distâncias aponta para uma predominância das interações entre os íons  $Nd^{3+}$  nos sítios Y-Y ao longo das cadeias sobre as interações entre íons  $Nd^{3+}$  nos sítios Y-Y entre cadeias distintas.

Esta estrutura apresenta uma dificuldade experimental de alinhamento do eixo  $C_{3v}$  do cristal com o campo elétrico da incidência de radiação em virtude deste eixo não ter a mesma orientação para todas as células YF<sub>7</sub>. Assim sendo, as medidas não levam em conta respostas à polarização.

Efeitos interessantes da estrutura unidimensional, nos processos de transferência de energia e em mecanismos de relaxação dos íons ativos, tem sido revelados quando o sistema é ativado com o  $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  e  $Pr^{3+}$  [Ma89],[Ma01]. Influências dessa “unidimensionalidade” também já foram verificadas nos mecanismos de relaxação dos  $^5D_3 - ^5D_4$  para um sistema ativado por  $Tb^{3+}$  [Bo97].

Estudos envolvendo transições interconfiguracionais  $4f^25d \rightarrow 4f^3$  do  $Nd^{3+}$  em  $K_2YF_5$  [Ko98] têm sido relatados na literatura numa descrição em que essencialmente são verificados os desdobramentos Stark envolvidos com as transições entre o mais baixo nível do multiplete  $^4K_{11/2}$  da configuração  $4f^25d$  e o nível fundamental no multiplete  $^4I_{9/2}$  da configuração  $4f^3$ . Entretanto, relatos de estudos ópticos dos íons  $Nd^{3+}$  em cristais  $K_2YF_5$  sob transições  $4f^3$  ainda não estão disponibilizados na literatura.

Como se vê, o que se apresenta na literatura especializada com respeito a fluoretos complexos ativados com terras raras, e em particular o  $K_2YF_5: Nd^{3+}$ , ainda é pouco, considerando as inúmeras possibilidades de investigação, caracterização e possível aplicação destes materiais em tecnologia laser. Este trabalho proporciona as primeiras observações que contribuirão para compreensão de fenômenos ópticos ocorridos com o  $Nd^{3+}$  nesta rede.

## Capítulo 3 - Metodologia Experimental

---

### 3.1 - Absorção Óptica

Esta técnica permite um estudo quantitativo das radiações absorvidas pela amostra. Através de um sistema de detecção e registro apropriado, são medidas essencialmente as intensidades das radiações que, não sendo absorvidas, atravessam a amostra. O espectro de absorção é obtido a partir do espectro de transmissão.

Os espectros de absorção de terras raras em cristais se caracterizam pela presença de um número muito grande de linhas. Em cristais de boa qualidade e a baixas temperaturas, essas linhas são facilmente resolvidas.

Os espectros de absorção foram obtidos utilizando um Chopper da Princeton Applied Research modelo 191 na modulação do feixe de luz branca, gerado por uma lâmpada de filamento de tungstênio 4,0A - 50Watts. A focalização do filamento da lâmpada é feita sobre o cristal que, inserido em um criostato de fluxo contínuo da Janis Research Company modelo SuperTran-100, atinge, em condições típica de trabalho, a temperatura do hélio líquido. As pequenas flutuações ( $\pm 0,10$  K) deste valor, nominalmente indicado como 4K, ou mesmo o monitoramento em temperaturas superiores são feitas por um controlador de temperatura da LakeShore modelo 330, que conta com dois sensores tipo Platinum RTD, posicionados no dedo frio do Super Tran. Na seqüência do caminho óptico, o feixe é focalizado na fenda de entrada do espectrômetro onde se observa a imagem ampliada do cristal.

Com uma resolução de  $\Delta\lambda=0,01\text{nm}$  e distância focal de 1 metro, a análise espectral é feita por um espectrômetro da McPherson Instrument modelo 2061 seguindo uma montagem tipo Czerny-Turner. Este espectrômetro trabalha com uma rede de difração de 1200 linhas/mm e ângulo Blaze em 600nm. A extensão de varredura dos comprimentos de onda fica entre 185nm e 1.3 $\mu\text{m}$ .

Acoplada à saída do espectrômetro encontra-se uma fotomultiplicadora da RCA Eletronic Components modelo C31034. Esta foto trabalha com um fotocatodo de GaAs na detecção e amplificação inicial do sinal de transmissão, apresentando um tempo de resposta característica relativamente rápido (spectral response 128)[ Ph70]. Este instrumento acaba por definir os limites máximos de varredura dos comprimentos de onda do sinal de transmissão uma vez que a

sensibilidade associada apresenta um comportamento linear na região confinada por 400 e 900nm.

Um outro instrumento toma um importante papel no processo de amplificação e retificação do sinal: O lock-in (detector síncrono) da EG&G Princeton Applied Research modelo 5209, que funcionando em modo de sincronia externa, garante a utilização da técnica de amplificação síncrona (sensível à fase) [Te97] para fins de aquisição do sinal de transmissão  $T(\lambda)$ . Para tanto, a saída da fotomultiplicadora é conectada diretamente a entrada do lock-in onde o sinal é mais uma vez amplificado, e retificado (eliminação de ruídos e sinais externos) com base no sinal de referência (provindo da saída do modulador). A conexão da saída do modulador ao canal de referência do amplificador garante a sintonização da frequência e fase do sinal de referência.

Um osciloscópio digital da Tektronix modelo 320 participa, por meio de uma conexão em paralelo com a saída da fotomultiplicadora, monitorando o sinal recebido diretamente do aparelho dispersivo. Por meio de uma outra conexão em paralelo com a saída Band-Pass do lock-in, o sinal retificado também é monitorado pelo osciloscópio. A ação síncrona (trigger) é dada pela saída do modulador permitindo ao osciloscópio o acompanhamento direto do comportamento dos sinais envolvidos, conforme ilustra-se na figura 3.1, onde está representado o diagrama da montagem experimental implementada para a técnica de absorção óptica. Mais detalhes com respeito ao osciloscópio serão vistos na descrição da técnica de excitação óptica pulsada onde este instrumento tomará uma importância adicional a de simplesmente monitorar sinais.

Um programa desenvolvido no laboratório gerencia a aquisição do sinal de transmissão por meio de interfaces existentes entre computador/lock-in e computador/espectrômetro através de portas serial RS232. O programa permite uma certa liberdade na definição de parâmetros de aquisição; entre eles a sensibilidade da detecção, a resolução espectral e o número de medidas por intervalo resolvido. A distribuição espectral transmitida é registrada juntamente com os dados referentes as condições experimentais de aquisição.

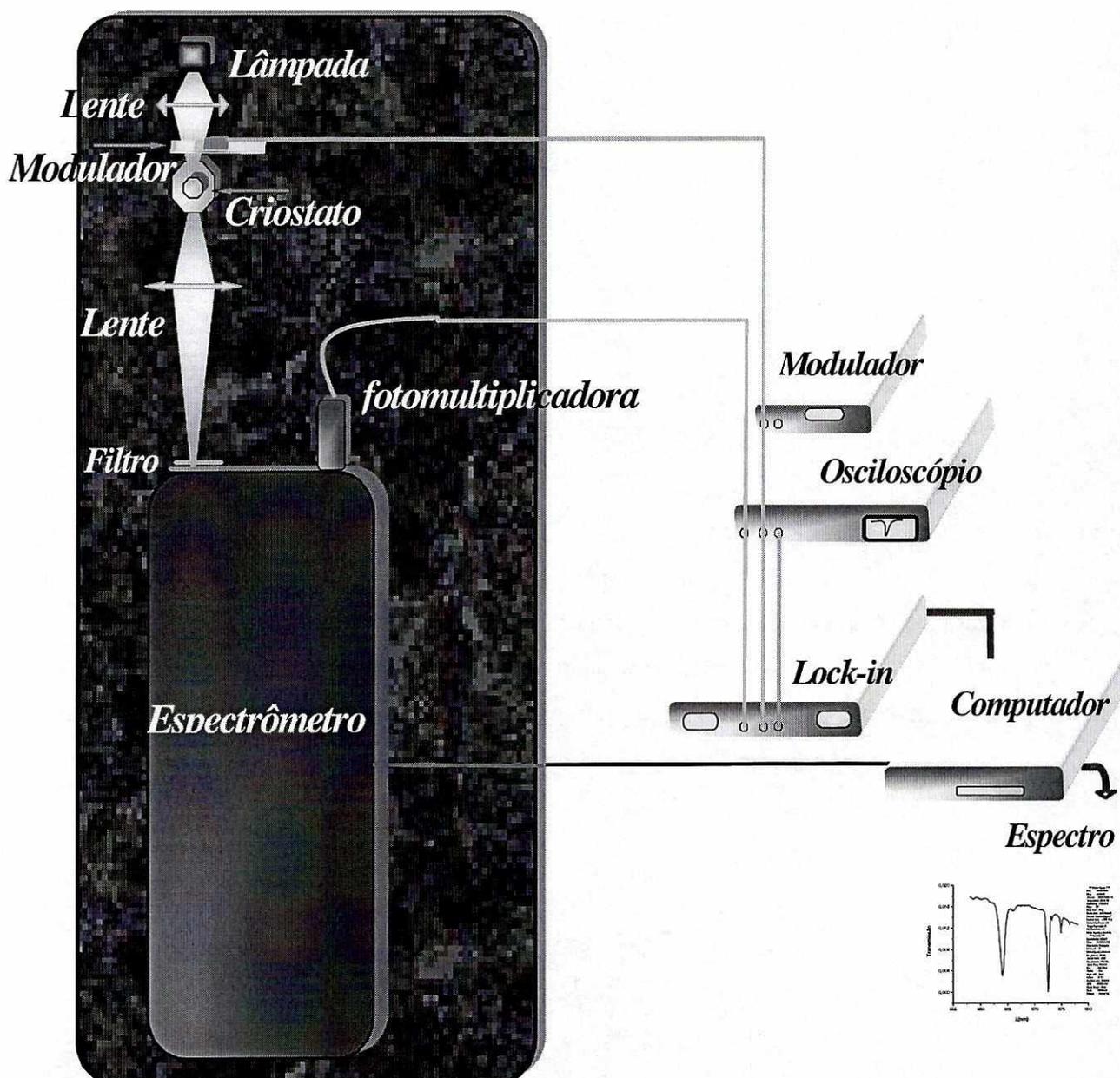


Figura 3.1 - Diagrama da montagem experimental implementada para a técnica de absorção óptica.

A normalização da distribuição espectral transmitida com relação a curva de emissão da lâmpada conduz à obtenção dos espectros de absorção. O processo é feito considerando uma curva polinomialmente ajustada como perfil de base para, a partir desta, determinar-se a absorção óptica. Portanto, a curva ajustada deve simular, com o maior rigor possível, o comportamento emissor da lâmpada na região espectral considerada.

A curva de emissão da lâmpada juntamente com os dados referentes às condições experimentais de obtenção da mesma são apresentados na figura 3.2.

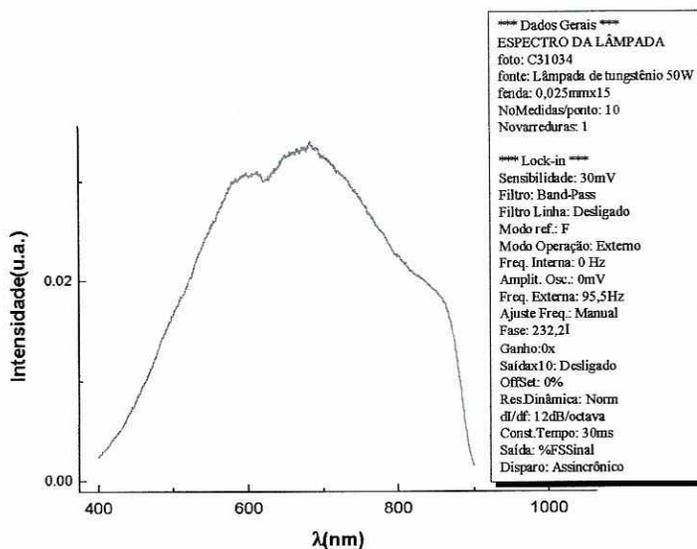


Figura 3.2 - Curva de transmissão da lâmpada de tungstênio 50 W não polarizado.

Um perfil de base simulando o comportamento emissor da lâmpada na região infravermelha é indicado na figura 3.3 com uma curva contínua em vermelho sobre o espectro de transmissão em marrom.

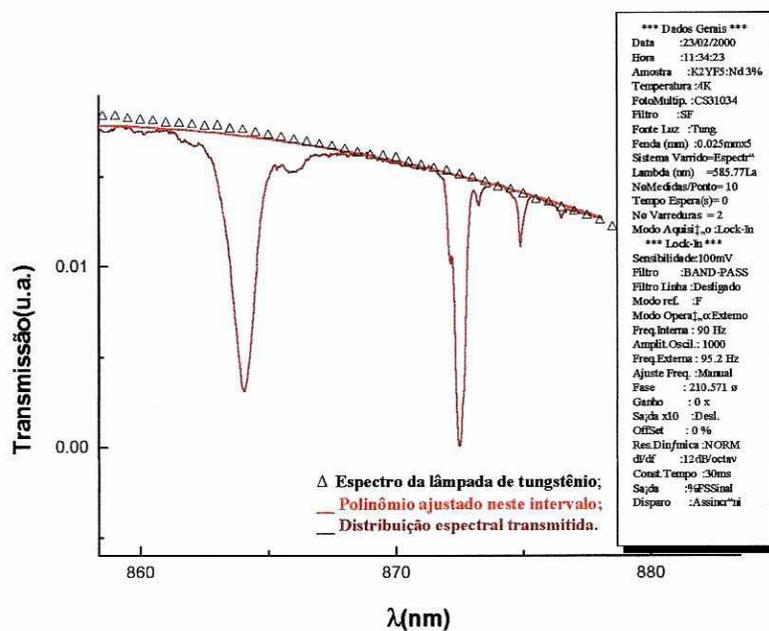


Figura 3.3 - Exemplo de normalização

Por fim, o espectro de absorção óptica normalizado com resolução  $\Delta\lambda=0,04\text{nm}$  é apresentado na figura 3.4.

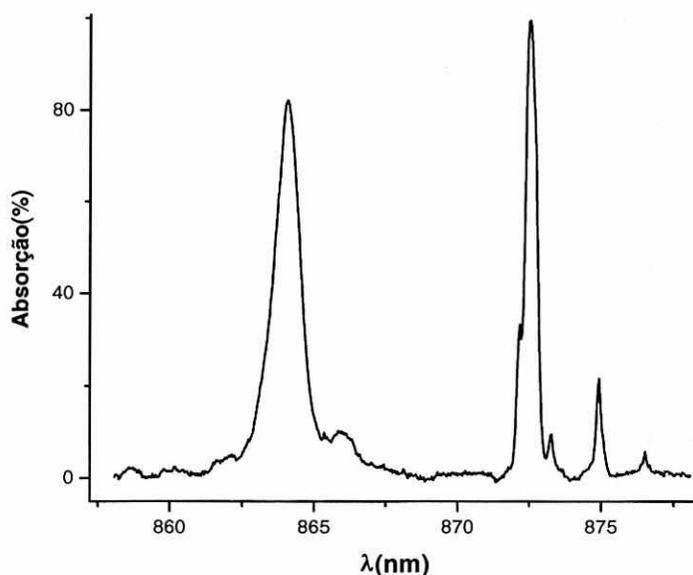


Figura 3.4 - Espectro de absorção óptica normalizado em relação a curva da lâmpada

## 3.2 - Excitação Óptica Pulsada

A técnica óptica pulsada é baseada em um laser de corante pulsado que pode ser sintonizado sobre uma larga faixa espectral. Esta técnica oferece uma visão sobre a dinâmica dos processos de luminescência dentro de uma resolução temporal de 10 ns.

### 3.2.1 - Laser Nd-YAG

Para bombeamento do laser de corante é empregado o laser Nd:YAG modelo Spenser 603 da Spektrum Laser Entwicklungs. O banco óptico deste laser é composto essencialmente por um oscilador onde encontram-se o cristal de Nd:YAG (garneto de ítrio-alumínio dopado com neodímio) e o Q-switch (chaveamento de ganho), constituído por uma célula de Pockels e um polarizador de camada fina que juntos impõem as características de estreitamento de pulso e de potência ao laser. O cristal Nd:YAG e o Q-switch são confinados de um lado por um espelho de alta refletividade (HV) e de outro lado por um espelho de desacoplamento.

Na composição do banco óptico encontram-se também um amplificador, uma unidade de atenuação (seletor de saída 0–100%) um duplicador de frequências composto por um cristal de KTP (fosfato de titânio potássio) posicionado sobre um suporte orientável e, um dissipador de infravermelho formado por dois espelhos dicróicos que dispostos a  $45^\circ$ , eliminam a emissão de 1064nm mantendo reflectância máxima para 532nm.

A frequência de pulsos pode ser definida na faixa de 1 a 20Hz. O laser fornece, numa taxa de 20Hz, pulsos com duração de 5ns e energia de saída por pulso de 100mJ.

Na fonte de alimentação encontram-se os módulos de oscilação, amplificação e resfriamento, contudo descrições mais detalhadas a respeito do Nd:YAG podem ser encontradas na referência [Bo91].

### 3.2.2 - Laser de Corante

O laser de corante é um desenvolvimento do laboratório de espectroscopia óptica do IF-UFRJ. A figura 3.5 traz a fotografia deste equipamento. Para fins de visualização geral do funcionamento do laser de corante usado para a excitação, o equipamento é descrito separadamente em duas partes, a saber: a cavidade ressonante e o braço-seno.

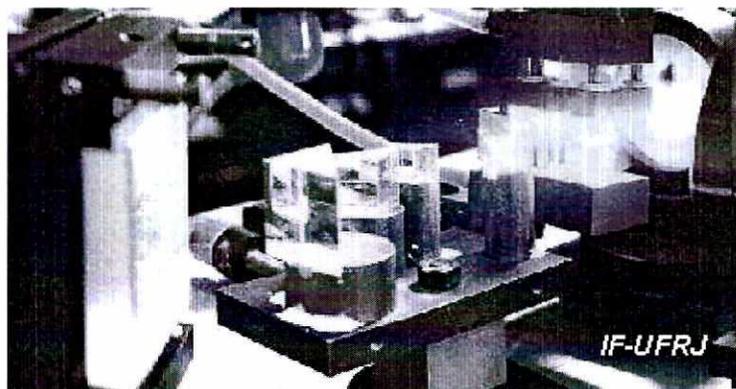
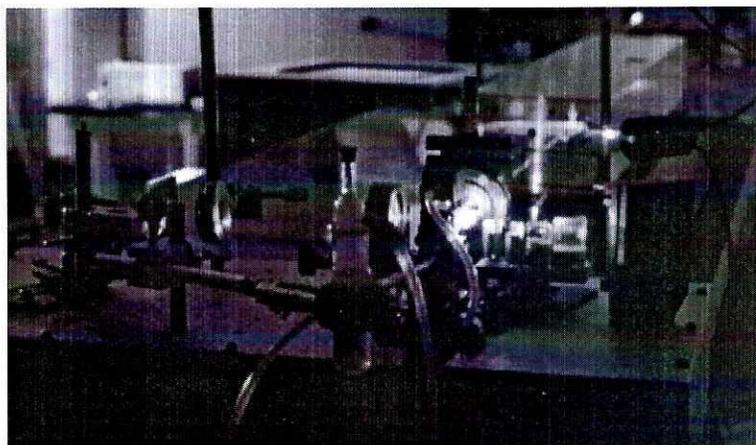


Figura 3.5 - Fotografia do laser de corante

Na cavidade de ressonância do laser de corante encontram-se:

- Cuba de corante possuindo quatro faces polidas não-paralelas, tipo 23 da Precision Cells. Dois canais fazem a conexão cuba-reservatório de corante e cuba-bomba rotativa tipo Eheim-1018 promovendo a circulação vertical do corante na cuba. A circulação é necessária para a renovação da população de moléculas de corante, no estado fundamental, que uma vez excitadas atenuariam o processo laser reduzindo sua eficiência [Al81]. A cuba é ligeiramente inclinada na tentativa de se evitar quaisquer efeitos de ressonância no seu interior.
- Expansor de feixe composto de quatro prismas de BK-7, com faces de entradas anti-refletoras gerando uma amplificação de sessenta vezes o feixe inicial de pequena secção que sai da cuba. Intrinsecamente à expansão do feixe de pequena secção, existe uma perda de parte da luz por meio das múltiplas reflexões. Entretanto, esta montagem conserva o alinhamento e mantém um feixe quase acromático, uma vez que cada par de prisma está em posição de dispersão mínima. O poder de resolução é limitado pela região finita de utilização da rede.
- Rede de difração da Bausch e Lomb com 600 linhas/mm e ângulo Blaze em 500nm. Limitando a cavidade, a rede funciona como espelho e elemento seletivo sendo escolhida pela boa eficiência quando da incidência rasante do laser.
- Obturador, que elimina de boa parte da luminosidade parasita que circunda o feixe laser.
- Semi-espelho de saída com faces não paralelas que, montado sobre um dispositivo micrométrico, permite um ajuste fino essencial ao alinhamento.

A obtenção da ação laser na faixa estendida entre 579 e 590nm (correspondendo a excitação ressonante do  $\text{Nd}^{3+}$ , promovida pelas transições do  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ) é dada partindo de um arranjo em que o bombeamento com o segundo harmônico em 532nm do Nd:YAG é feito transversalmente (figura 3.6) à cuba contendo a Rodamina B diluída em metanol [Ex83]. O feixe laser é focalizado por uma lente cilíndrica, numa linha cuja profundidade é da ordem de décimo de milímetros. Portanto, para a obtenção de uma seção de choque ativa, aproximadamente circular, ajusta-se a concentração do corante para que a penetração do corante na cuba seja também inferior ao milímetro. [Fr73].



**Figura 3.6 - Uma visão mais geral do laser de corante em funcionamento no laboratório de espectroscopia óptica do IF-UFRJ. Ao fundo vê-se o laser Nd:YAG em operação de bombeamento transversal.**

O corante tem sua luminescência estimulada no sentido da cavidade gerando um feixe de pequena seção, que saindo da cuba é amplificado pelo expensor e em seguida retorna à cuba após ser espelhado pela rede. No outro sentido, o feixe saindo da cuba é projetado sobre o semi-espelho retornando também à cuba. Com a superposição dos feixes em cada etapa (ou a cada componente óptico percorrido) promove-se o alinhamento e a ação laser é evidenciada com a projeção de um ponto brilhante após o espelho de saída. A sintonização do laser é dada por rotação da rede de difração.

O posicionamento de uma rede de difração, definido pelo ângulo  $\theta$ , não é linear com comprimento de onda  $\lambda$ , já que a interferência envolve  $\sin \theta$ . Portanto, a sintonização laser ou o controle da variação dos comprimentos de onda constitui um ponto crítico, já que a seleção dos mesmos é dada pela da rotação da rede. A solução clássica para este problema está na introdução de um braço-seno, como o esquematizado na figura 3.7, que garante um aumento do fator de resolução angular além de linearizar a relação ângulo varrido com deslocamento no comprimento de onda. O dispositivo é montado sob a cavidade de ressonância do laser e garante linhas de excitação espectral mais bem resolvidas [Ba96].

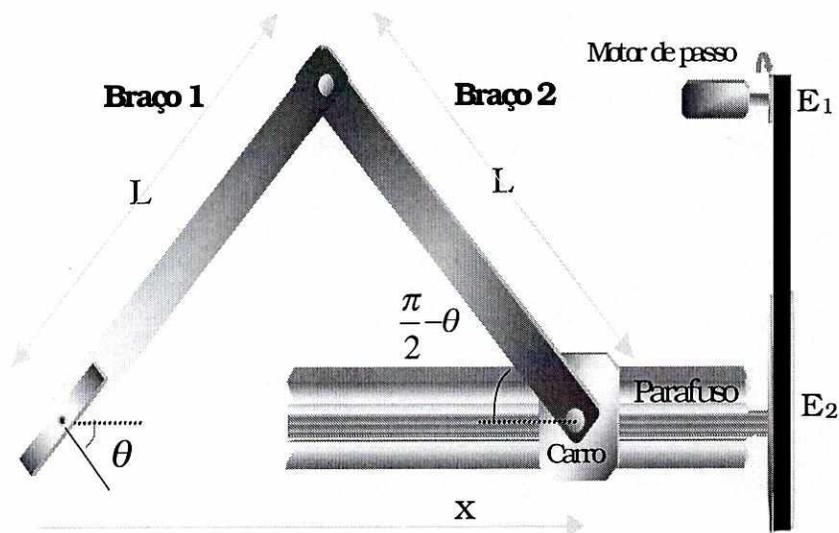


Figura 3.7 - Esquema do braço-seno desenvolvido no laboratório de espectroscopia óptica do IF-UFRJ. Por meio de duas engrenagens ( $E_1$ , com 12 dentes e  $E_2$  com 60 dentes) o motor de passo é acoplado ao parafuso do braço, que uma vez em movimento giratório promove o deslocamento do carro sobre o trilho em  $x$ .

Com o deslocamento do carro em  $x$ , a partir do movimento giratório do parafuso, é imediata a transferência de articulação do braço 2 para o braço 1. Girando sobre o eixo central da rede de difração, o braço 1 promove a rotação e posicionamento da rede no ângulo  $\theta$ .

O deslocamento em  $x$ , definido pelo movimento giratório do parafuso, é  $x = \frac{p \cdot \varphi}{360^\circ}$ , onde  $p$  é o passo do parafuso. Partindo da geometria da construção (figura 3.7), o mesmo deslocamento é dado por  $x = L \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$ . A manipulação algébrica dessas equações associada à consideração de que na montagem Littrow o ângulo de incidência e difração são idênticos conduz a  $\sin \theta = \frac{nm\lambda}{2}$ , onde  $n$  é  $n^\circ$  de linhas da rede/comprimento e  $m$  é a ordem da rede. O incremento diferencial na varredura angular da rotação é dado por  $d\varphi = \frac{360^\circ \cdot d\lambda \cdot Lnm}{p}$ .

A rotação do parafuso é efetuada pelo acoplamento de um motor de passo da Syncro 851-111-7 de 500 passos/volta ( $\delta=0,72^\circ$ ) via um sistema de divisão por engrenagens de 12 e 60 dentes (ver figura 3.7), correspondendo a um fator 5 de redução ( $\delta=\delta_\varphi/5=0,144^\circ$ ).

O gerenciamento deste sistema é feito pelo computador através de interfaces inteligentes - software (operador) e hardware (placa de interface) - desenvolvida para o deslocamento da rede de difração por controle do posicionamento do motor de passo. O braço-seno juntamente com a cavidade ressonante constituem o laser de corante que é mais um desenvolvimento do laboratório de espectroscopia do IF-UFRJ. Este laser propicia uma fonte coerente e continuamente sintonizável na faixa estendida entre 560 a 800nm, com uma resolução de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Uma descrição bastante detalhada pode ser encontrada na referência [Ba96].

A performance do laser de corante foi constantemente monitorada inclusive durante as medidas de excitação e luminescência. O comportamento da intensidade da radiação ressonante em função do comprimento de onda (ou o equivalente a banda laser efetiva) foi obtido com um medidor de micro Joules da Gen Tek modelo Ed-100 e por meio do programa para aquisição de dados. A emissão estimulada, ou ação laser poderia ocorrer numa faixa compreendendo toda a banda de fluorescência do corante, entretanto a região de sintonização do laser é limitada à região em que há superposição com a banda de absorção [Bo91]. A figura 3.8 abaixo mostra a banda laser efetiva que foi obtida com o uso da Rodamina B diluída em metanol.

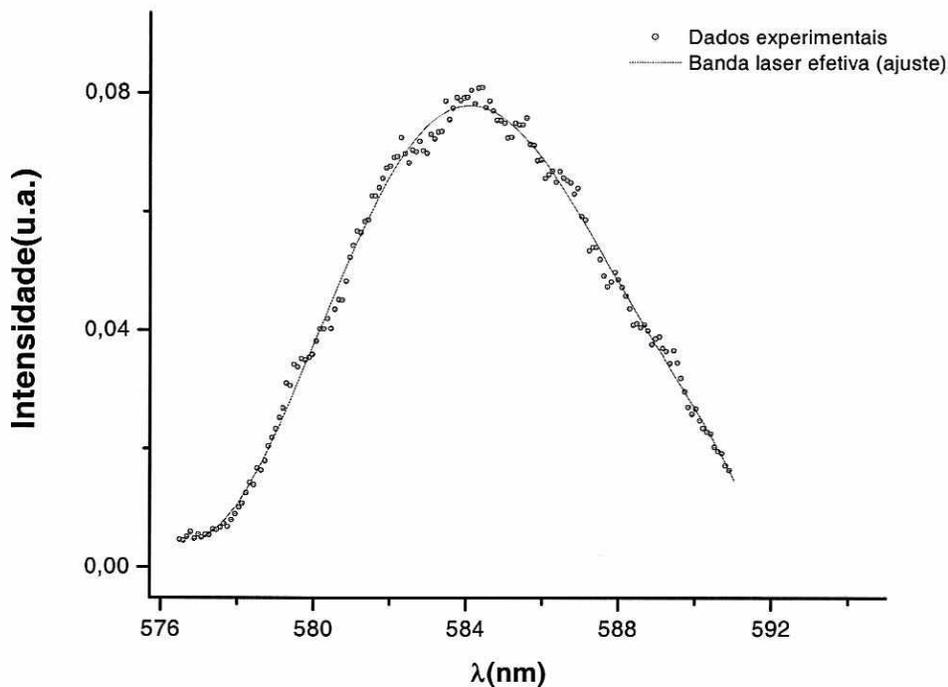


Figura 3.8 - Banda laser efetiva do sistema. Uma curva contínua é ajustada sobre os valores experimentais registrados.

A partir da obtenção de diversas curvas  $I(\lambda)$  por meio de varredura com o espectrômetro, a forma espectral foi exaustivamente investigada em vários pontos desta banda. A obtenção das diferentes curvas  $I(\lambda)$  permitiu inicialmente (além da leitura da largura de linha) a calibração do laser de corante com o espectrômetro e, ao longo das medidas, essas curvas permitiram a obtenção de informações com respeito a qualidade de reprodutibilidade da calibração, considerada muito boa.

Na figura 3.9 é apresentada uma composição envolvendo a banda laser efetiva e a forma espectral laser em três posições distintas e particularmente importantes por coincidir com centros de absorção dos cristais estudados.

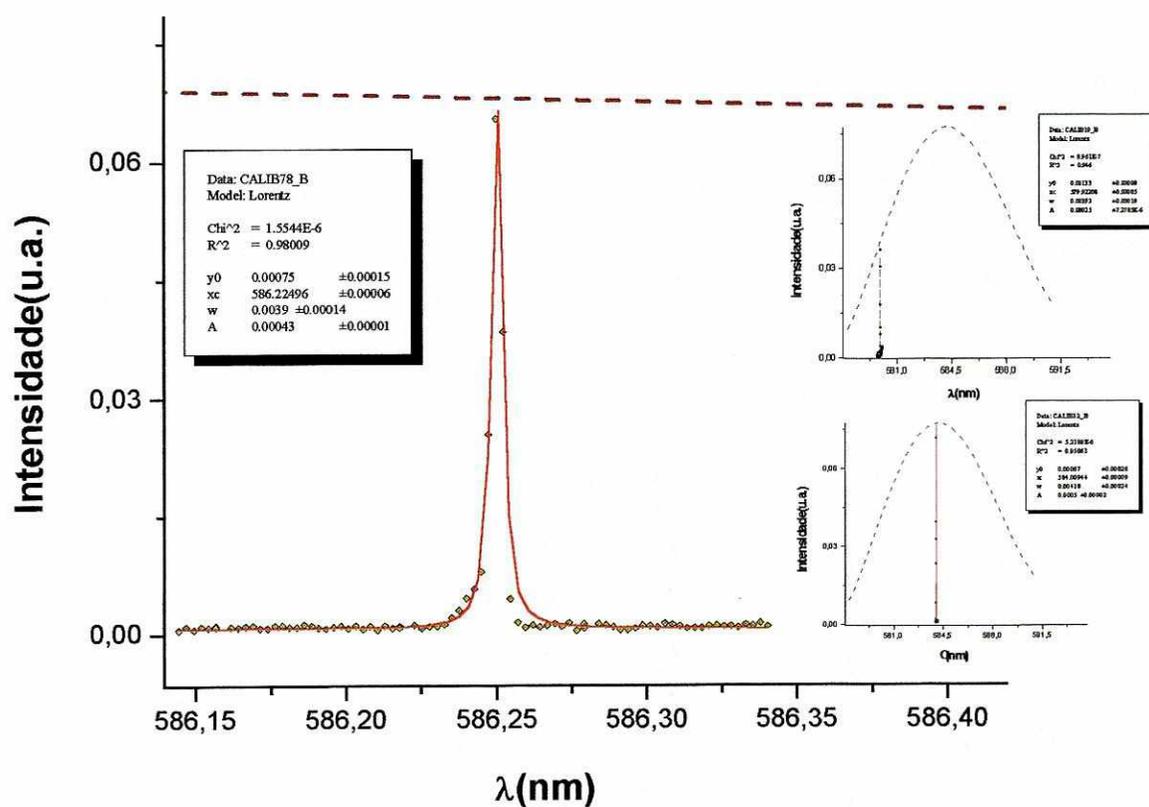


Figura 3.9 - Performance do laser de corante. As composições envolvem as formas espectrais em 579,99nm, 584,00nm e 586,25nm geradas a partir de um ajuste lorentziano sobre os valores experimentais. A largura média destas linhas fica em 0,004nm e é determinada pelo espectrômetro óptico. A banda laser efetiva é indicada em pontilhado e os inserts ilustram a qualidade da reprodução da calibração ao longo de várias séries de medidas.

### 3.2.3 - Espectroscopia Seletiva resolvida no tempo

Com o uso de espelho e lentes o feixe laser oriundo do espelho de saída (do laser de corante) é desviado atingindo a amostra, que tem sua imagem focalizada na fenda de entrada do espectrômetro [acompanhar figura 3.10].

O uso de filtros ópticos (da Corning), fixados a fotomultiplicadora (os de tipo Cs5-56 e Cs7-59) ou mesmo posicionados na fenda de entrada do espectrômetro (os de tipo Cs2-63 e Cs2-64) funciona como elemento seletivo de determinadas faixas de frequências [Co70], cortando a região de excitação e possibilitando a integração sobre a região espectral de luminescência em estudo. Os filtros quando antepostos ao espectrômetro funcionam também como atenuadores do espalhamento lasers no seu interior.

Conforme a montagem de absorção (ver figura 3.1) a foto C31034 é empregada para a detecção do sinal analisado pelo espectrômetro (em geral a luminescência infravermelha). Entretanto, a adição de um canal de detecção junto à janela do criostato é feita na montagem da técnica óptica pulsada visando um aumento da sensibilidade por proximidade detector/amostra quando da detecção de sinais menos intensos, como em geral na emissão por conversão ascendente.

A observação das linhas de excitação da emissão no ultravioleta é dada com a fixação de uma fotomultiplicadora modelo C70114J da RCA (resposta espectral 117) e filtros (tipo Cs5-56 e Cs7-59) juntos a janela óptica do criostato, conforme posição indicada por “foto-Uv” na figura 3.10.

O disparo inicial do sistema de aquisição do sinal eletrônico é feito através de um fotodiodo SGD100A, que captando a luz laser fornece um sinal trigger ao osciloscópio digital de 1Ga/s da Tektronix. Este osciloscópio, através da programação desenvolvida no laboratório, permite a aquisição do sinal transiente puro ou integrado no tempo na faixa temporal desejada, já que a largura da janela de integração temporal é variável e pode ser posicionada com atraso controlável em relação ao laser.

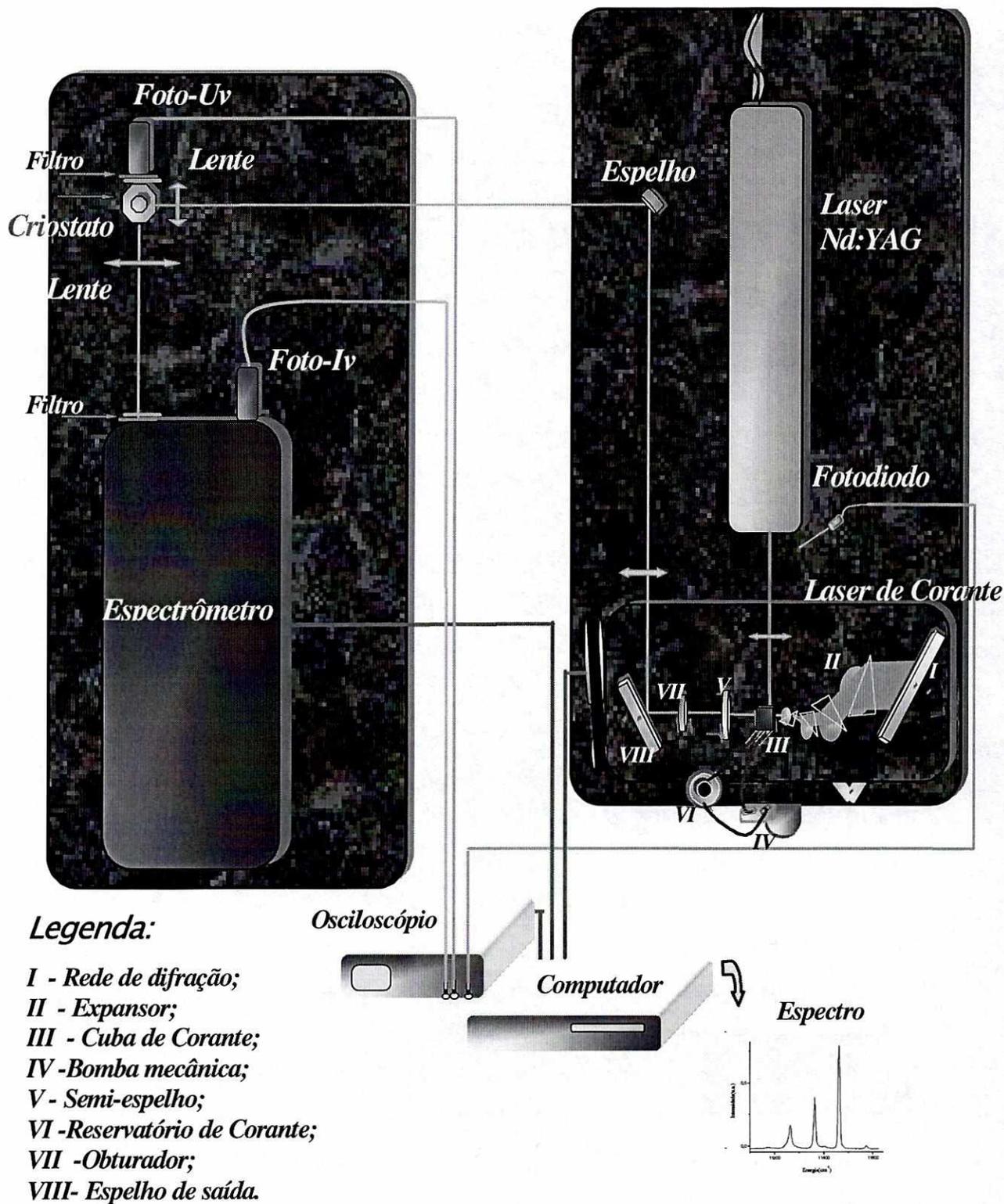


Figura 3.10 - Diagrama da montagem experimental implementada para a técnica da excitação óptica pulsada.

A montagem experimental para uso da técnica pulsada inclui o tempo como um novo parâmetro e permite o emprego de três diferentes metodologias de investigação dos íons terras raras em cristais.

- i - Espectroscopia de luminescência resolvida no tempo;
- ii - Espectroscopia de excitação seletiva resolvida no tempo;
- iii - Evolução temporal dos sinais luminescentes.

Os espectros de luminescência são gerados mantendo-se constantes as condições de excitação, isto é, registra-se a intensidade da emissão em função do comprimento de onda luminescente. Como a varredura é feita pelo espectrômetro, este instrumento define a resolução máxima em que pode ser dada a aquisição.

De modo inverso, na espectroscopia de excitação seletiva toma-se uma determinada posição emissora por centro fixo de detecção e varia-se o comprimento de onda do laser, ou seja, o registro feito está relacionado exclusivamente a uma transição radiativa ou a um certo conjunto de transições. O espectro correspondente exibe a intensidade da luminescência da posição emissora particular em função do comprimento de onda da excitação.

Tanto no caso da luminescência como no da excitação o sinal registrado corresponde a uma média aritmética envolvendo tipicamente de dez a vinte disparos lasers. Em casos como os da investigação detalhada das linhas de pares na região do amarelo (ver figura 4.14), esta média foi tomada sobre um número maior de pulsos (a saber, 50 pulsos/por intervalo resolvido medidos a uma taxa de 9Hz), melhorando a relação sinal/ruído.

A evolução temporal dos sinais luminescentes é observada mantendo-se simultaneamente fixas as condições de excitação e detecção. Como os fenômenos considerados evoluem em escala de tempo bem maior que a duração do pulso do laser pode-se considerar o disparo do laser como a origem dos tempos.

Levando-se em consideração a capacitância total do sistema de detecção incluindo a fotomultiplicadora e conexões, é colocada, em paralelo ao osciloscópio, uma carga resistiva que compatibiliza a constante RC do sistema de detecção à resolução temporal desejada. A importância da resolução temporal reside no fato de permitir uma melhor análise dos diferentes mecanismos de desexcitação que atuam no íon emissor. A resolução temporal exigida dependerá do nível estudado e dos mecanismos envolvidos. Alguns estados são metaestáveis podendo alcançar tempos de decaimento de alguns milisegundos. A escolha de  $R_c$  é crítica pois afeta a

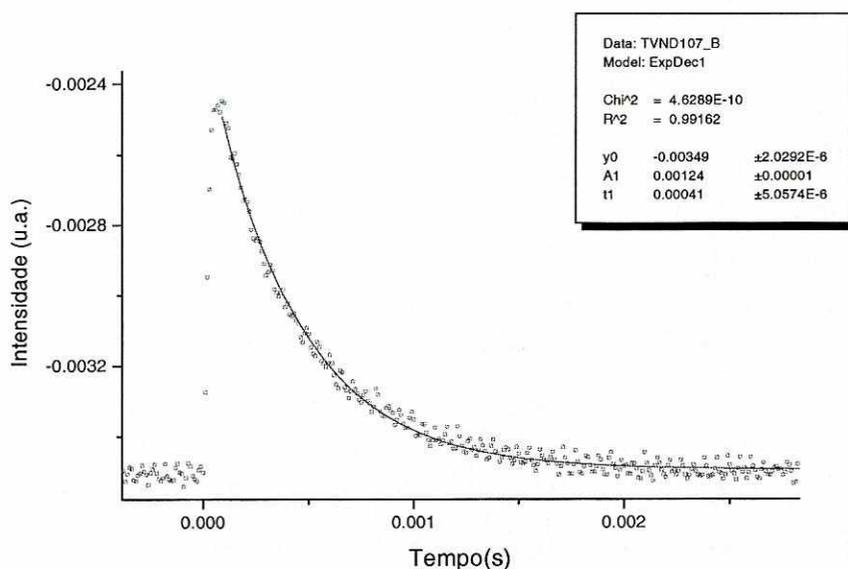
intensidade e a forma do sinal original, entretanto uma escolha adequada permite um aumento da resolução temporal do sistema [Ba82]. Nas medidas de tempo de vidas foram usadas cargas resistivas de  $R_{C_1}=100\text{K}\Omega$  e  $R_{C_2}=47\text{K}\Omega$  proporcionando um tempo de resposta da instrumentação de  $RC_{100\text{K}\Omega} \approx 60\mu\text{s}$   $RC_{47\text{K}\Omega} \approx 28,2\mu\text{s}$ .

A aquisição do sinal transiente com esta técnica envolve um processo de média e amostragem contabilizando, tipicamente neste trabalho, 2048 medidas.

Na figura 3.11 ilustram-se resultados típicos de tomadas de tempo de vida dos decaimentos luminescentes, onde um comportamento exponencial tipo:

$$I(t) = I_o(e^{-t/\tau_d} - e^{-t/\tau_s}),$$

é atribuído a intensidade do sinal quando do ajuste de curva sobre os valores experimentais. A linha de base para o processo de ajuste (“ExpDecay” - Origin 6.0) é vista no canto inferior à esquerda. As constantes  $\tau_s$  e  $\tau_d$  representam respectivamente o tempo de subida, associado a eletrônica do sistema –  $R_cC$ , e o tempo de descida característicos da luminescência.



**Figura 3.11 - Decaimento exponencial ajustado (curva contínua) sobre a intensidade do sinal no tempo, com a obtenção dos tempos de vida e resposta eletrônica.**

## Capítulo 4 – Resultados e Análises

### 4.1 - Identificação dos níveis de energia do $\text{Nd}^{3+}$ na rede $\text{K}_2\text{YF}_5$

As medidas de absorção ópticas foram feitas em amostra com concentração 3,0% at. de  $\text{Nd}^{3+}$  à temperatura de 4K, favorecendo as transições que partem do nível fundamental do  $^4\text{I}_{9/2}$  em direção aos diversos níveis excitados do  $\text{Nd}^{3+}$ . A medida de absorção óptica em torno das transições  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  mostra, na figura 4.1, apenas uma linha de transição centrada em  $23315\text{cm}^{-1}$  que é indexada por  $\text{P}^0$ . Neste espectro, resolvido de  $\Delta E=1,0\text{cm}^{-1}$ , aparece também, a  $32\text{cm}^{-1}$  do baricentro de  $\text{P}^0$  no sentido decrescente da energia, uma pequena formação provavelmente associada à formação de pares de íons ativos na rede.

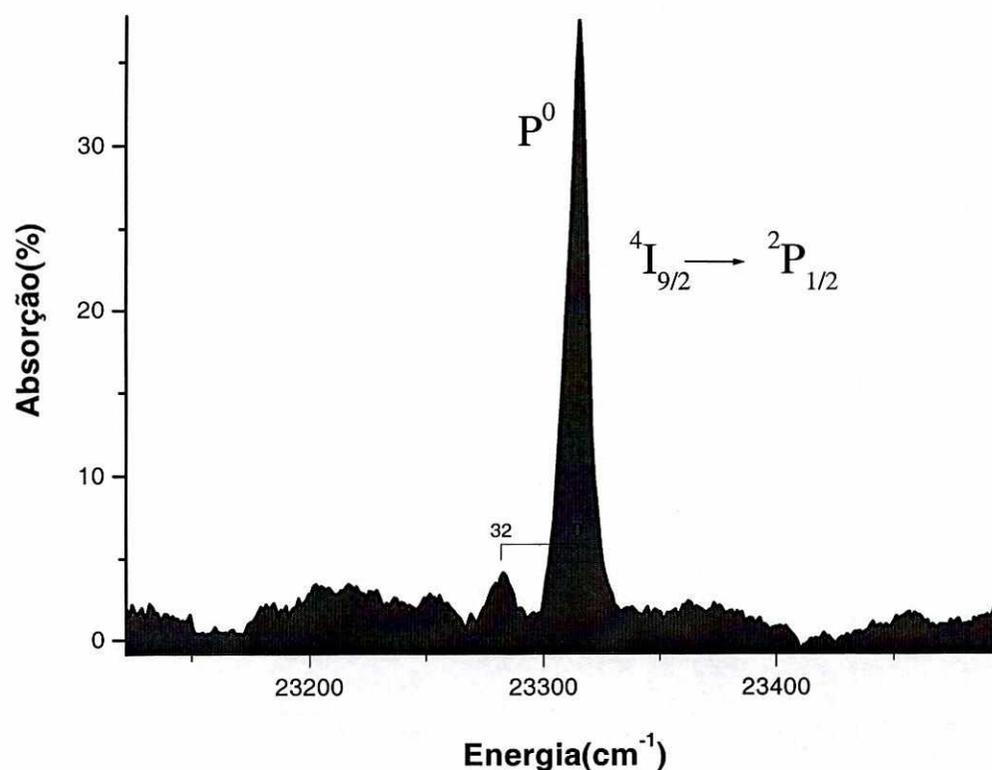


Figura 4.1 - Espectro de absorção óptica do  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+}$  3,0% molar a 4K na região ultravioleta.

O estado  ${}^4F_{3/2}$  é conhecido como um dos principais níveis emissores do  $\text{Nd}^{3+}$ . Intensos picos de absorção a partir do nível  ${}^4I_{9/2}$ , neste cristal varridos na região entre 400nm e 900nm, correspondem às transições  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ . Isto acontece também quando o íon dopa cristais num único tipo de sítio óptico ( $\text{CsCdBr}_3$ ,  $\text{K}_3\text{YF}_{10}$ , e  $\text{YF}_3$ ), em sítios ligeiramente distorcidos ( $\text{KLiGdF}_5$ ,  $\text{KLiYF}_5$ ) ou dopando cristais em vários tipos de sítios ópticos ( $\text{CsGd}_2\text{F}_7$ ). Como resultado da absorção óptica em amostras com concentração de 3,0% molar de  $\text{Nd}^{3+}$  e a 4K, é apresentado na figura 4.2 o correspondente espectro na região do infravermelho próximo, onde aparecem duas significativas linhas indexadas por  $F^0$  e  $F^1$  que situam sub-níveis do multipletto  ${}^4F_{3/2}$  e estando estas relacionadas as transições  ${}^4I_{9/2}^0 \rightarrow {}^4F_{3/2}^i$ ,  $i=0$  e 1. Focalizando a atenção em  $F^0$  vê-se que esta linha apresenta-se mais intensa e cerca de duas vezes mais estreita que  $F^1$ . Outras linhas de menor intensidade (I, II e III) surgem na região de menor energia, uma linha inclusive, centrada a  $31\text{cm}^{-1}$  de  $F^0$  conforme indicado na figura.

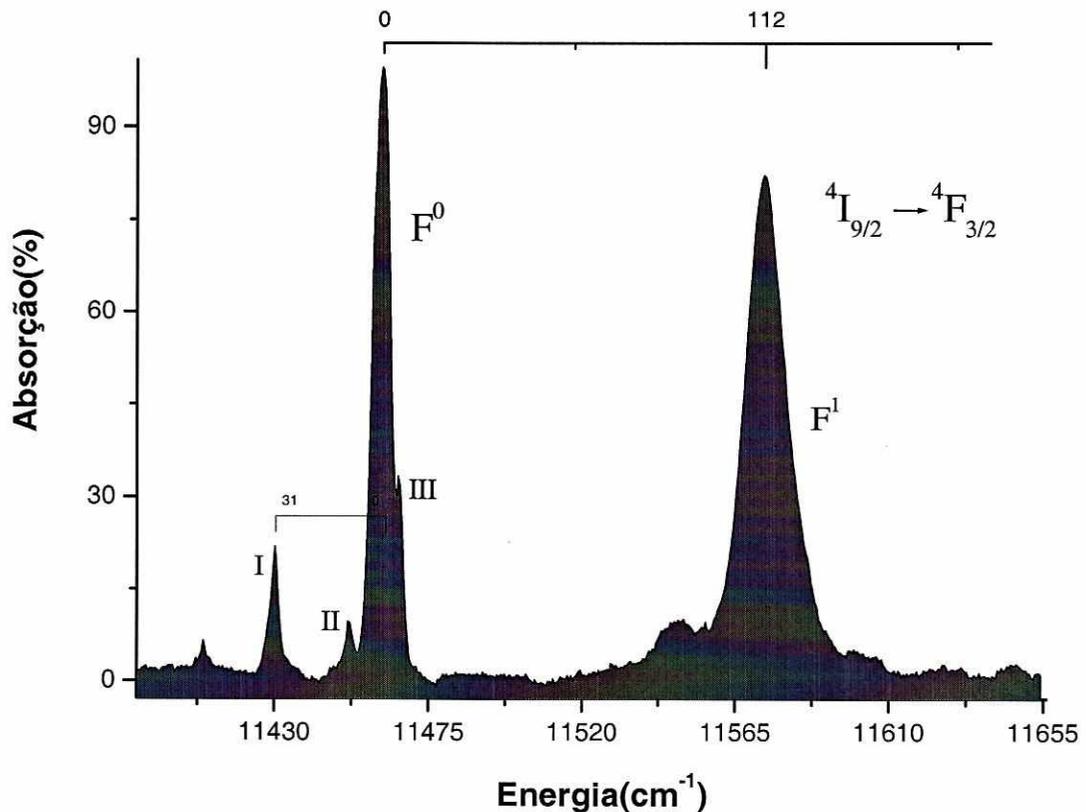


Figura 4.2 - Espectro de absorção óptica do  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+}$  3,0% molar a 4K, resolvido de  $0,5\text{cm}^{-1}$  em torno das energias associadas às transições  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ .

Na região do amarelo identificou-se, do conjunto de linhas encontradas, aquelas associadas às transições  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ . Essas linhas, mostradas no espectro de absorção óptica na figura 4.3 são aqui indexadas por  $G^0$ ,  $G^1$  e  $G^2$  e, apresentam um espaçamento da ordem de dezenas de  $\text{cm}^{-1}$  e largura da ordem de alguns  $\text{cm}^{-1}$ . Estas características são extremamente favoráveis a excitação uma vez que o laser tem resolução de  $0,1\text{cm}^{-1}$  e banda laser efetiva estendo-se por toda a região que compreende estas linhas.

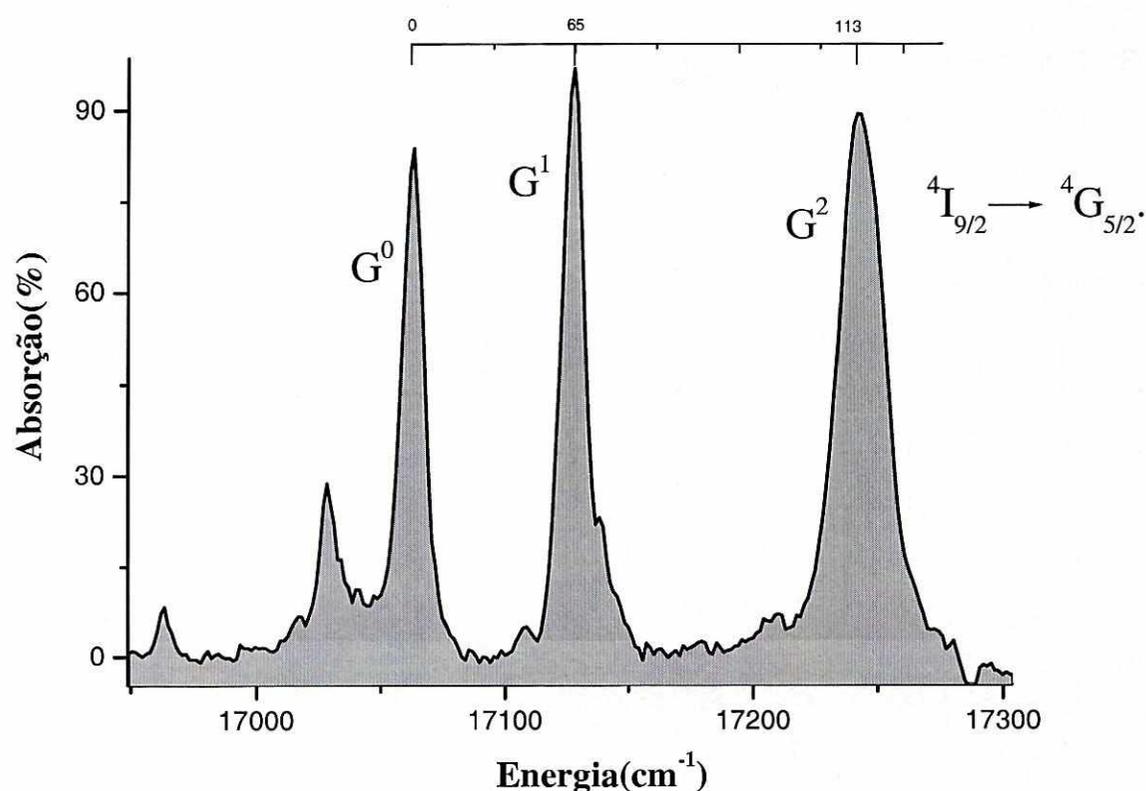


Figura 4.3 - Espectro de absorção óptica do  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+}$  3,0% molar a 4K particularizando as linhas de transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$  com resolução  $\Delta E = 1,5\text{cm}^{-1}$ .

### **Análise I: Um único tipo de sítio óptico para o $\text{Nd}^{3+}$ na rede $\text{K}_2\text{YF}_5$**

Íons em sítios ligeiramente modificados seriam os responsáveis pela presença de linhas com deslocamentos  $\delta E$  da frequência central. Este desvio deve crescer com a perturbação cristalina a qual estariam os íons submetidos.

O multiplete  ${}^4I_{9/2}$  pode apresentar, na quebra de sua degenerescência pelo campo cristalino, até cinco níveis com degenerescência Kramers (ou duplamente degenerados). Espera-se para o primeiro nível excitado do  ${}^4I_{9/2}$  ( ${}^4I_{9/2}^1$ ) um posicionamento em torno de centenas de  $\text{cm}^{-1}$  do fundamental. Portanto, a 4K não se deve esperar absorção partindo de estados do  ${}^4I_{9/2}$  populados termicamente.

O estado  ${}^2P_{1/2}$  apresenta-se bastante distanciado de seus níveis vizinhos e oferece apenas um nível para a transição. *A existência de uma única linha no espectro da figura 4.1 está associada a um único tipo de sítio óptico ocupado pelo  $\text{Nd}^{3+}$  quando da sua diluição na rede  $\text{K}_2\text{YF}_5$ . A análise do espectro de absorção óptica no infravermelho (figura 4.2) também aponta para este resultado uma vez que não se verificam desdobramentos na observação das duas linhas esperadas para as transições  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ .*

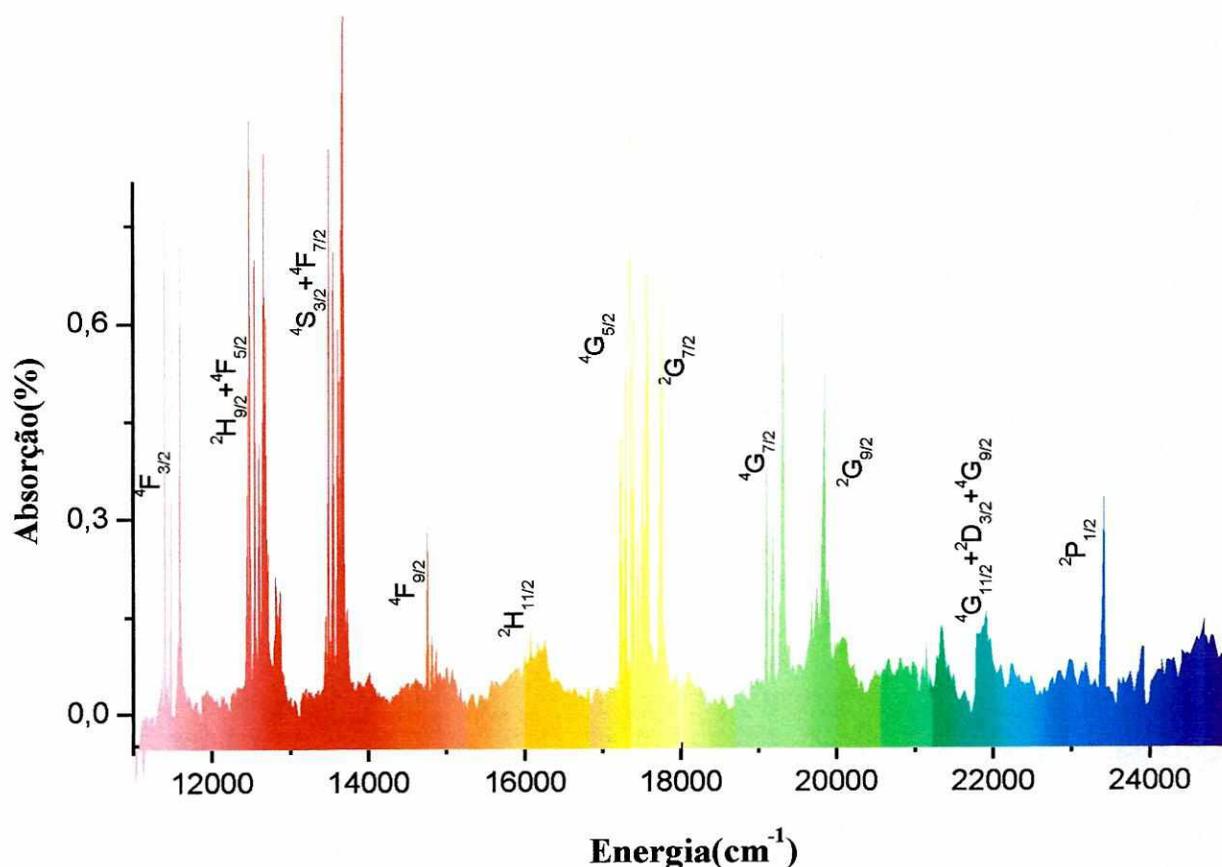
As linhas satélites (I, II e III) que aparecem no espectro de absorção óptica da figura 4.2 devem estar associadas a formação de pares de íons na rede, uma vez que encontram-se centradas apenas a algumas dezenas de  $\text{cm}^{-1}$  das linhas principais e, foram tomadas a temperatura de 4K.

---

*Para uma energia da ordem de  $100\text{cm}^{-1}$ ,  $T=4\text{K}$   $e^{-100/208} \rightarrow 0\%$  já que  $1\text{K} \cong 0,7\text{cm}^{-1}$  em  $e^{-\Delta E/k_B T}$ .*

A aplicação da técnica da absorção óptica ao  $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Nd}^{3+}$  3,0% molar na região compreendida entre 400nm e 900nm e a baixas temperaturas mostrou, como se esperava, um espectro de várias linhas finas, da ordem do  $\text{cm}^{-1}$ .

Na figura 4.4 é apresentado o espectro de absorção óptica sobre toda a região do visível. Este é normalizado com a curva de emissão da lâmpada de tungstênio apresentada na figura 3.2 do capítulo de metodologia experimental.



**Figura 4.4 - Espectro de absorção óptica do  $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Nd}^{3+}$  3,0% molar a 4K, onde identifica-se os principais níveis de energia do  $\text{Nd}^{3+}$  nesta rede.**

Na tabela 4.1 são apresentados os posicionamentos dos picos de absorção referentes aos diversos níveis Starks  $^{2S+1}L_J$  do  $\text{Nd}^{3+}$  na rede  $\text{K}_2\text{YF}_5$ .

<i>Níveis de Energia do Nd<sup>3+</sup> na rede K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub></i>			
Nível Stark $^{2S+1}L_J$	Energia observada (cm <sup>-1</sup> )	Nível Stark $^{2S+1}L_J$	Energia observada (cm <sup>-1</sup> )
$^4F_{3/2}$	11461 11573	$^4G_{7/2}$	18921 18993 19120 -
$^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$	12430 12453 12519 12570 12626 12658 12771 12828	$^2G_{9/2}$	19493 19550 19646 - -
$^4S_{3/2} + ^4F_{7/2}$	13404 13440 13495 13550 13609 13665	$^4G_{11/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{9/2}$	20964* 21208* 21786 22099* . . .
$^4F_{9/2}$	14673 14727 14781* 14903* 14970*	$^2P_{1/2}$	23315
$^2H_{11/2}$	15873* 15948 16038* 16116* - -	$^4D_{3/2}$	27883 27986
$^4G_{5/2}$	17063 17127 17242	$^4D_{5/2}$	28042 28194 28421
$^2G_{7/2}$	17331 17391 17444 17618	* Intensidade próxima ao ruído.	

Tabela 4.1 - Posição dos picos de absorção do Nd<sup>3+</sup> na rede K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub>.

## 4.2 - Evolução das emissões infravermelhas com a temperatura

Os primeiros estudos da emissão do cristal foram realizados por meio da técnica óptica pulsada partindo-se, inicialmente, de medidas com amostras em temperaturas ambiente e em seguida, com amostras em baixas temperaturas. Com excitação no baricentro de  $G^1$  ( $17127\text{cm}^{-1}$ ) a observação da emissão luminescente foi feita no infravermelho.

A figura 4.5 traz o espectro de emissão no infravermelho para a amostra  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+}$  0,1% molar em temperatura ambiente, onde notam-se as linhas relacionadas as transições  ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  e  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ .

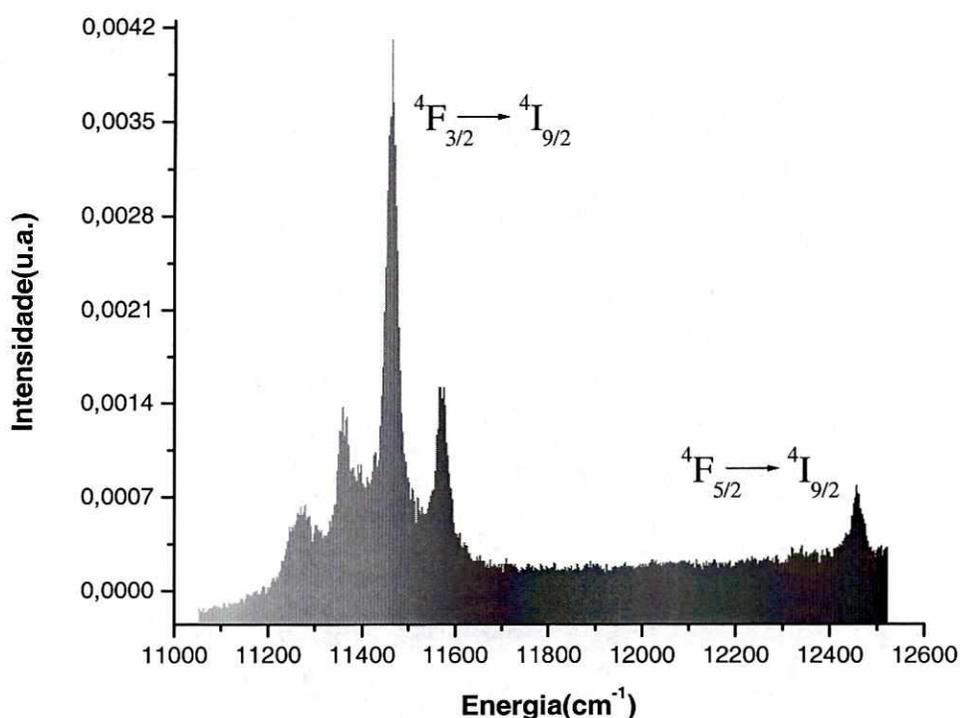


Figura 4.5 - Espectro da emissão no infravermelho para a amostra  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+}$  0,1% molar em temperatura ambiente.

Um conjunto de medidas da emissão do cristal  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+}$  0,1% molar no infravermelho foi realizado variando-se a temperatura da amostra e mantendo-se os demais parâmetros de aquisição constantes. Isto possibilitou o acompanhamento das intensidades das linhas associadas às transições  ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  e  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . Dos resultados obtidos observou-se

para as transições  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , que o decréscimo da energia térmica induz um considerável aumento na intensidade relativa entre as linhas  $F^0$  e  $F^1$ . A 40K esse fator chega a ordem de  $12 \cdot 10^3$  vezes a intensidade integrada em temperatura de 300K, o que deve estar compatível com a distribuição de Boltzman. A evolução da emissão  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  com a temperatura está ilustrada na figura 4.6 com a apresentação dos diferentes espectros de luminescência obtidos. Ao fundo, numa curva contínua, vê-se a evolução da intensidade da emissão com a temperatura para a linha  $F^0$ , o mais baixo nível do multipletto  ${}^4F_{3/2}$ .

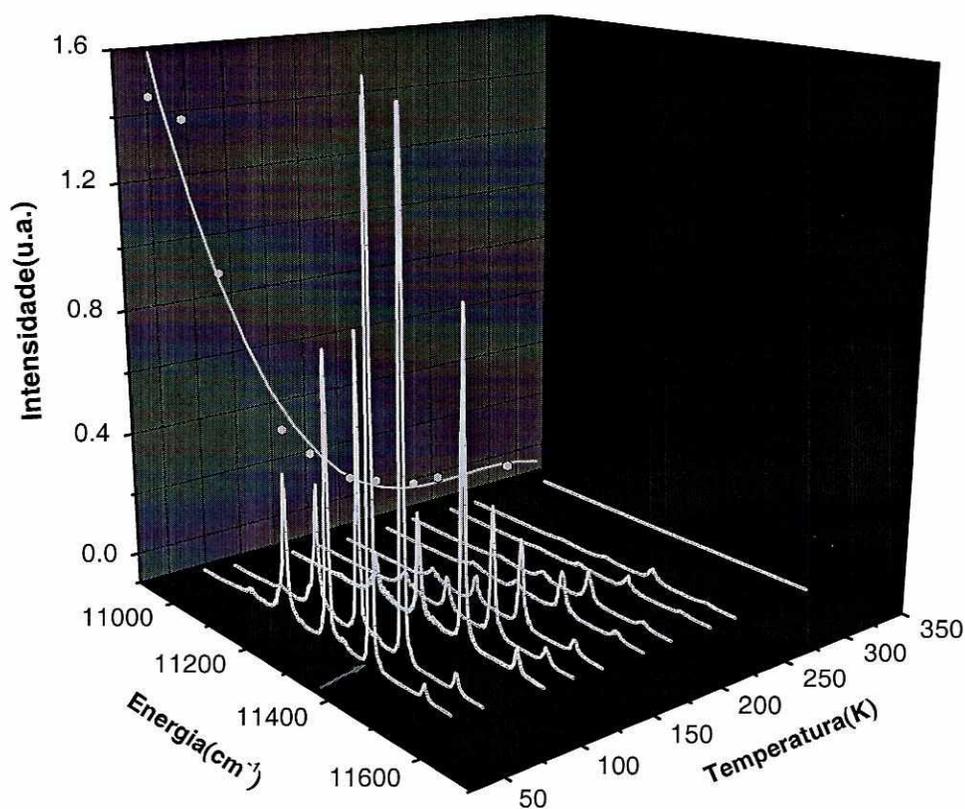


Figura 4.6 - Evolução da emissão  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  com a temperatura para a amostra  $K_2YF_5: Nd^{3+}$  0,1% molar.  $G^1$  foi o centro de excitação para estas emissões que foram integradas numa janela temporal de  $980\mu s$  e detectadas com resolução  $\Delta E = 1,4 cm^{-1}$ . Ao fundo, vê-se o efeito da temperatura na intensificação da linha  $F^0$ . A curva é gerada com base em parâmetros obtidos a partir de ajustes gaussianos sobre os espectros obtidos nas diferentes temperaturas.

A curva de evolução da intensidade com a temperatura foi gerada com base em parâmetros de ajustes gaussianos sobre os dados experimentais, e refere-se a linha de transição entre os multipletos de mais baixa energia (0,0).

Por outro lado a emissão  ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , com o aumento da temperatura, torna-se mais intensa a 300K por um fator 3,6 vezes ao valor detectado a 150K. As medidas foram feitas, à exceção da temperatura, com os parâmetros de aquisição constantes e, dentro destas condições experimentais, a luminescência deste nível foi detectada a partir dos 150K.

Na figura 4.7 apresenta-se o espectro de emissão obtido em temperatura ambiente e os ajustes gaussianos correspondentes. Na composição desta figura, apresenta-se também o contorno em pontilhado do espectro de absorção na mesma região da emissão. A figura 4.8 traz um diagrama indicando os níveis envolvidos na transições de emissão e absorção.

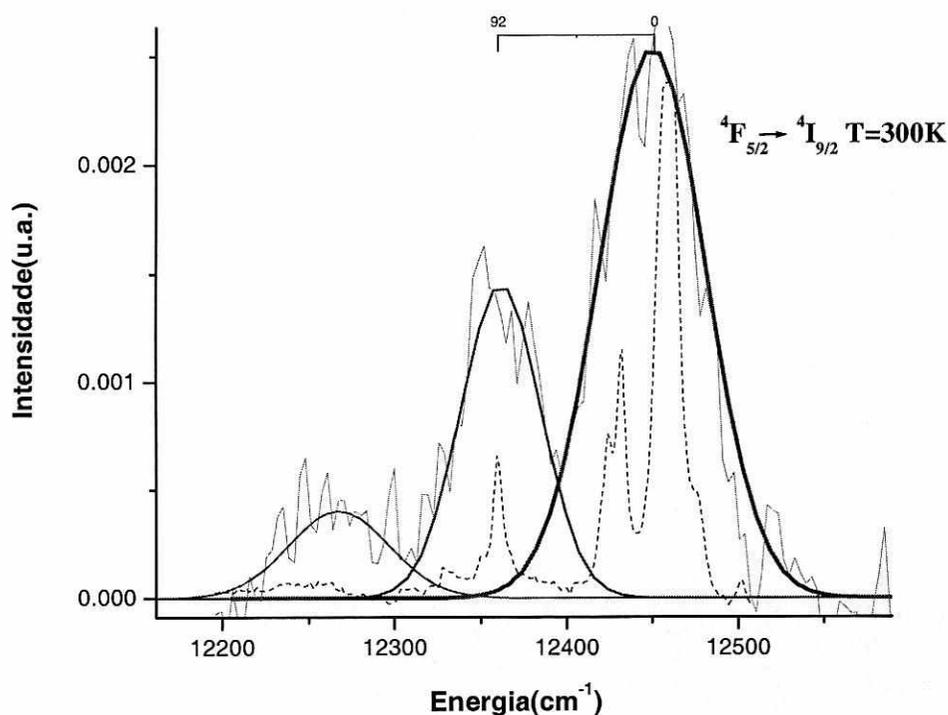


Figura 4.7 - Emissão  ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  da amostra  $K_2YF_5: Nd^{3+}$  0,1% molar a 300K. A curva contínua é um ajuste gaussiano sobre os dados experimentais.  $G^1$  foi o centro de excitação para esta emissão que foi integrada numa janela temporal de  $980\mu s$  e detectadas com resolução  $\Delta E=1,5cm^{-1}$ . Em pontilhado, o espectro de absorção indicando a transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ .

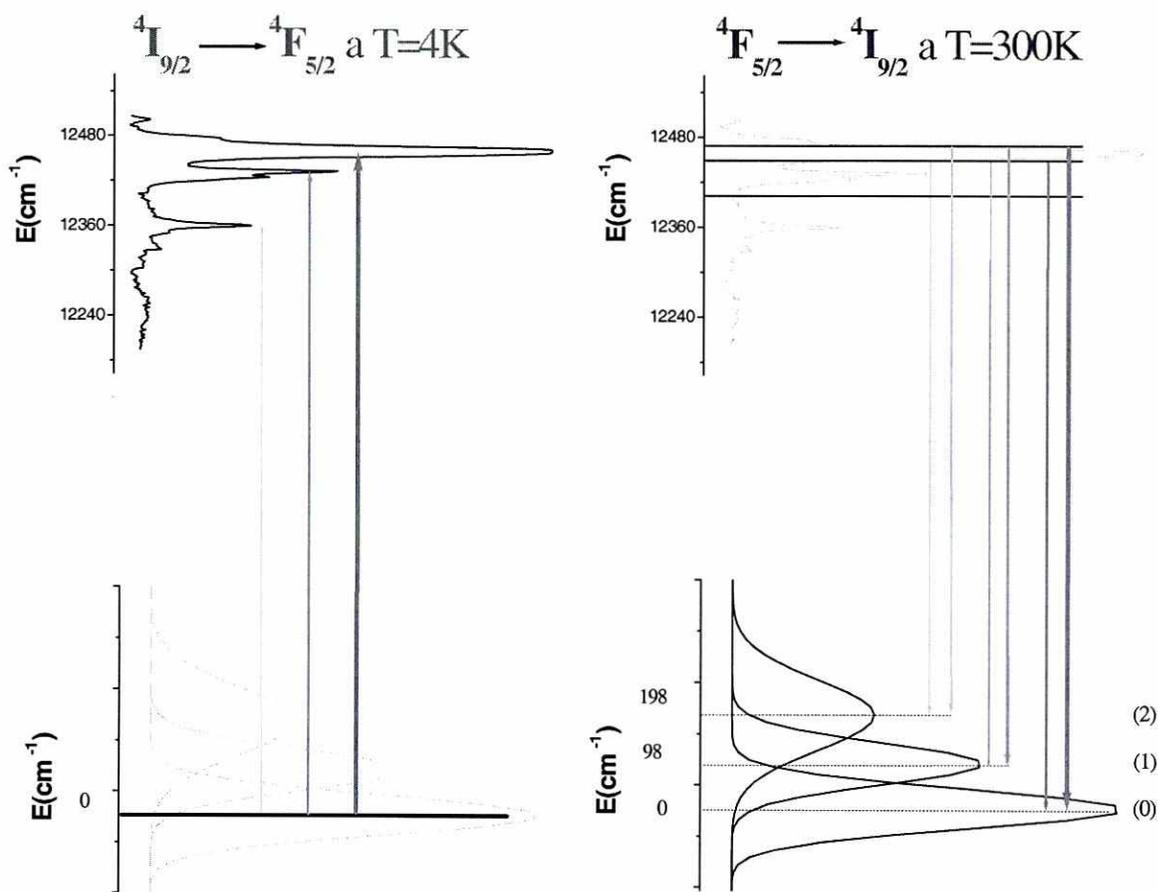


Figura 4.8 – Diagrama ilustrativo da absorção  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$  realizada a temperatura de 4K e da emissão  ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  em temperatura ambiente.

### Análise II: Evolução da emissão IV com a temperatura

Com a diminuição da temperatura observa-se o estreitamento das linhas de transição como já havia sido descrito por J.Bequerel em 1906 para as terras raras.

A 300K o sistema deve encontrar-se num estado tal em que a probabilidade de ocupação torna-se significativa para níveis de energia até  $10^3 \text{cm}^{-1}$  acima do estado metaestável. A distribuição de Boltzman modela esta ocupação como função da energia térmica  $K_B T$  do sistema.

Focalizando a atenção nas emissões  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , pode-se dizer que a variação na intensidade relativa entre as linhas  $F^0$  e  $F^1$  (figuras 4.5 e 4.6) é um efeito da temperatura

associado à metaestabilidade do multiplete  ${}^4F_{3/2}$ . Com o aumento da temperatura uma grande probabilidade de ocupação estará associada ao  ${}^4F^1_{3/2}$  já que os íons podem ser excitados para este nível pela energia térmica. ( $\Delta E=112\text{cm}^{-1}$   $T=300\text{K}$  e  $\frac{112}{208} \rightarrow 58\%$ ).

Voltando a atenção às emissões do  ${}^4F_{5/2}$ , uma forte superposição é observada entre as transições a partir dos níveis  ${}^4F^2_{5/2}$  e  ${}^4F^0_{5/2}$ . Além dos níveis envolvidos nas transições serem fortemente perturbados a 300K, a diferença de energia entre os níveis  ${}^4F^2_{5/2}$  e  ${}^4F^1_{5/2}$ , dos quais se observam os decaimentos, é menor que a diferença de energia entre os níveis do multiplete  ${}^4I_{9/2}$ . As linhas espectrais e mesmos as gaussianas ajustadas sobre estas na figura 4.7 são o resultado de pelo menos duas transições  ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ : (2,0) e (1,0) para a gaussiana mais intensa; (2,1) e (1,1) para a gaussiana de intensidade intermediária e, (2,2) e (1,2) para a gaussiana menos intensa, conforme indicado na figura 4.8.

A eficiência dos mecanismos de relaxação via processos por absorção de fônons e, sobretudo, Orbach e Raman, é aumentada com o acréscimo da energia térmica do sistema. Portanto, a transferência de população do nível  ${}^4F^0_{5/2}$  para o nível  ${}^4F^2_{5/2}$  com o aumento em  $K_B T$  e a respectiva intensificação da luminescência deste último nível são esperados especialmente na situação em que a força de oscilador nas transições  ${}^4F^2_{5/2} \rightarrow {}^4I^i_{9/2}$   $i=0, 1, 2$  é maior que nas transições  ${}^4F^0_{5/2} \rightarrow {}^4I^i_{9/2}$ .

Uma estimativa para a força de oscilador é conseguida considerando, na aproximação de dipolo elétrico [Sa94 pág 338] a proporcionalidade desta grandeza física com o coeficiente de absorção.

O resultado do cálculo do coeficiente de absorção na transição  ${}^4I^0_{9/2} \rightarrow {}^4F^2_{5/2}$ , com a aplicação da Lei de Beer-Lambert\*\* à distribuição espectral transmitida no infravermelho, mostra-se pelo menos 27 vezes mais intenso que na transição  ${}^4I^0_{9/2} \rightarrow {}^4F^0_{5/2}$ .

---

\*\*  $I(v) = I_0(v)e^{-lc\kappa(v)}$ , onde  $l$  é o caminho óptico percorrido,  $c$  é a concentração molar e  $\kappa(v)$  é o coeficiente de absorção neperiano.

Embora com indisponibilidade de resultados de espalhamento Raman nesses cristais, uma estimativa para a energia máxima dos fônons em  $K_2YF_5$  é dada tomando-se por base resultados para o  $LiKYF_5$  no qual a energia para os fônons ópticos pode chegar a  $760\text{cm}^{-1}$  [Ka92b].

Com o uso de baixas temperaturas as transições ópticas podem oferecer larguras, limitadas pela largura inhomogênea, da ordem de  $0,1\text{cm}^{-1}$ . Parte da interação íon-rede, que mascara outras interações mais fracas, é eliminada e, com isso, os mecanismos de desexcitação que atuam no íon emissor podem ser mais bem analisados.

### 4.3 - Luminescência no infravermelho a baixa temperatura

A emissão observada a partir da excitação seletiva das linhas  $G^i$ , aponta imediatamente para uma correlação entre os níveis  ${}^4G_{5/2}$  e  ${}^4F_{3/2}$ . Esta correlação, proclamada nos espectros da figura 4.9, vincula linhas  $F^i$ , transições do  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$  às linhas  $G^i$ , transições do  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ . Os espectros de luminescência apresentados na figura acima citada referem-se a amostras com concentração de 3,0% at. de  $Nd^{3+}$  em temperatura de 4K. Estes espectros foram gerados a partir da excitação no baricentro das linhas  $G^0$ ,  $G^1$  e  $G^2$ , ou seja com energia de excitação equivalentes a  $17063\text{cm}^{-1}$ ,  $17127\text{cm}^{-1}$ , e  $17242\text{cm}^{-1}$  respectivamente sendo lidos na região do infravermelho próximo com larguras de detecção  $\Delta E=0,6\text{cm}^{-1}$ . Por observação direta vê-se que a emissão luminescente exibe um mesmo padrão de linhas para qualquer energia de excitação que corresponda às energias das transições do  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ . A linha mais intensa está centrada em  $11461\text{cm}^{-1}$ , e tem duas linhas como vizinhas, indexadas por  $F^a$  e  $F^b$ , posicionadas respectivamente a  $98\text{cm}^{-1}$  e a  $198\text{cm}^{-1}$  no sentido decrescente da energia. Com menor importância surge, num extremo da região varrida, uma linha mais larga e difusa situada a  $285\text{cm}^{-1}$  da  $F^0$ . Esta linha é indexada por  $F^c$ . Uma outra, no extremo oposto, coincide em posição com a linha  $F^1$  da absorção.

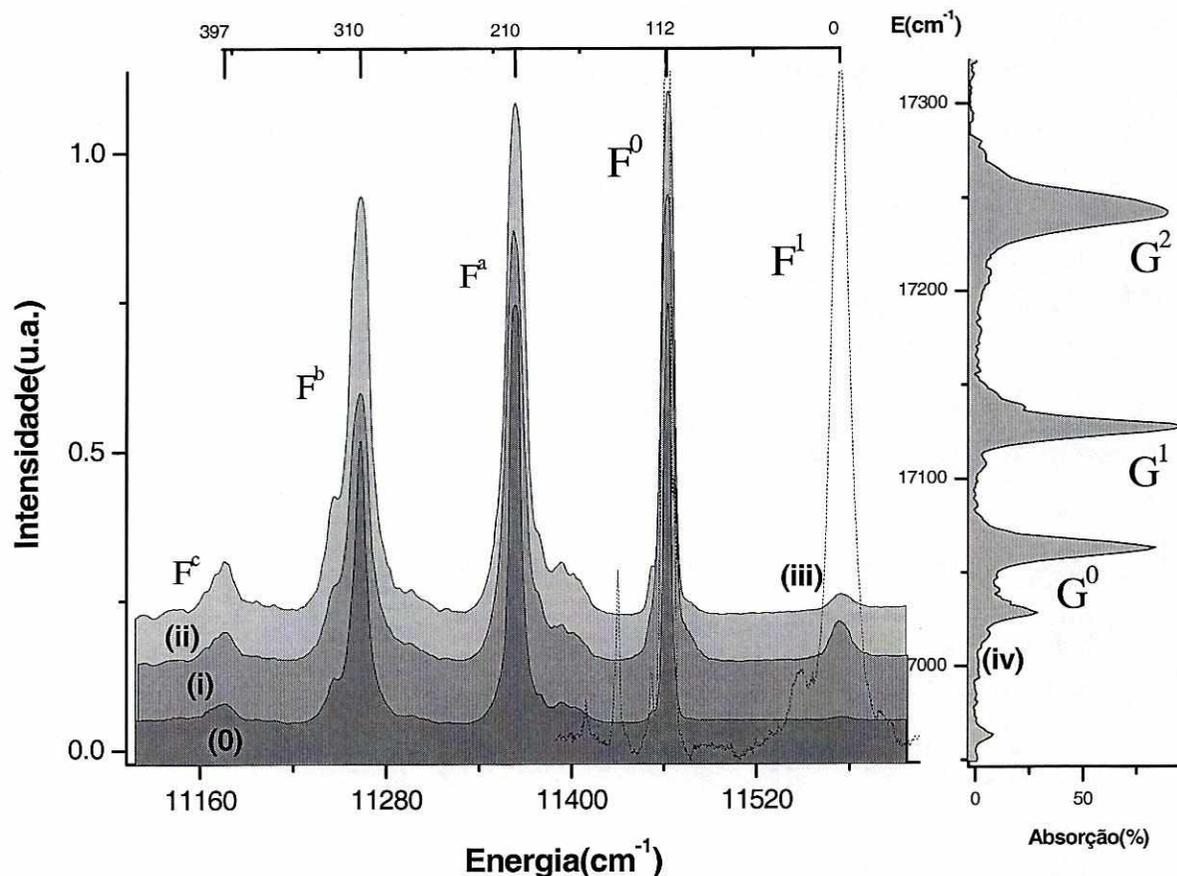


Figura 4.9 - Composição envolvendo espectros de luminescência e de absorção do  $K_2YF_5: Nd^{3+}$  3,0% molar, todos obtidos à temperatura de 4K. Em (0), (i) e (ii) espectros da emissão luminescente a partir da respectiva excitação nos baricentros das linhas  $G^0$ ,  $G^1$  e  $G^2$ , indicando as linhas de transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . Os sinais luminescentes são integrados no tempo e registrados em com resolução  $\Delta E=0,6cm^{-1}$ . Em (iii), contorno em pontilhado do espectro de absorção indicando as transições do  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ , apresentado aqui como referência quando da análise da coincidência das linhas que se evidenciam nos espectros de luminescência. Em (iv), espectro de absorção indicando as linhas de transição do  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$  escolhidas para a excitação.

### Análise III: Componentes Starks do ${}^4I_{9/2}$ do $Nd^{3+}$ e evolução temporal da transição ${}^4F_{3/2}^0 \rightarrow {}^4I_{9/2}^0$ .

Das linhas observadas nos espectros de emissão infravermelha, quatro ( $F^0$ ,  $F^a$ ,  $F^b$  e  $F^c$ ) estão associadas às transições que partem do mais baixo nível do multipletto  ${}^4F_{3/2}$  em direção aos níveis  ${}^4I_{9/2}^i$ ,  $i=0, 1, 2$  e 3.

Embora as transições entre níveis com separação em energia inferiores a  $1000\text{cm}^{-1}$  são, em geral, predominantemente não radiativas, com tempo de decaimento extremamente curto, a linha de mais alta energia observada ( $F^1$ ), está associada a transições que partem do mais alto nível do multiplete  ${}^4F_{3/2}$  em direção ao mais baixo nível do multiplete  ${}^4I_{9/2}$ . A observação desta linha está condicionada às condições experimentais impostas, como no caso da obtenção do espectro em (i) e (ii) na figura 4.9. *A independência das condições experimentais é importante observar que nesta competição ( ${}^4F_{3/2}^0$  e  ${}^4F_{3/2}^1$ ) de decaimentos, os processos de relaxação por emissão de fônons na rede mostram-se preponderantes a baixas temperaturas perdendo importância com o acréscimo de energia térmica.* Não foi possível observar transições do nível  ${}^4F_{3/2}^0$  para o nível  ${}^4I_{9/2}^4$  por se encontrar fora da faixa de sensibilidade da fotomultiplicadora.

Na tabela 4.2 estão apresentados os posicionamentos das componentes Starks do nível fundamental do  $\text{Nd}^{3+}$  na rede  $\text{K}_2\text{YF}_5$ .

${}^4I_{9/2}$	
$\frac{1}{2} \cdot (2J+1)$	Energia ( $\text{cm}^{-1}$ )
${}^4I_{9/2}^0$	0
${}^4I_{9/2}^1$	98
${}^4I_{9/2}^2$	198
${}^4I_{9/2}^3$	285
${}^4I_{9/2}^4$	-

Tabela 4.2 - Componentes Starks do  ${}^4I_{9/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  na rede  $\text{K}_2\text{YF}_5$ .

As medidas do tempo de vida do metaestável  ${}^4F_{3/2}^0$  permitiram calcular as taxas de transferência listadas abaixo.

$$W_{total-3,0\%} = (\tau_{nrad})^{-1} = (20\mu\text{s} \pm 1\mu\text{s})^{-1} = 50 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$W_{Lum-3,0\%} = (\tau_{Lum})^{-1} = (351\mu\text{s} \pm 1\mu\text{s})^{-1} = 3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$W_{Lum-0,1\%} = (\tau_{Lum})^{-1} = (530\mu\text{s} \pm 5\mu\text{s})^{-1} = 2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$W_{total-3,0\%}$  está associada a taxa transferência de decaimento entre os níveis  ${}^4G_{5/2}$  para  ${}^4F_{3/2}$  obtida com a amostra 3,0% at.  $\text{Nd}^{3+}$  e  $W_{Lum-3,0\%}$  é a taxa de emissão obtida com a mesma amostra. Uma estimativa para o processo não radiativo, que pode ser visto como uma média sobre todos os mecanismos de relaxação envolvidos por fônons, é dada considerando-se a

desexcitação não radiativa,  $W_{nrad-3,0\%}$  a partir do estado  ${}^4G_{5/2}$ .  $W_{nrad-3,0\%} > W_{total-3,0\%} - W_{Lum-3,0\%} = 47.10^3 s^{-1}$  que é pelo menos 15 vezes mais eficiente que o processo radiativo. Esta eficiência explica o fato dos níveis intermediários ao  ${}^4G_{5/2}$  e  ${}^4F_{3/2}$  não luminescerem.

### 4.3.1 - Excitação da emissão luminescente no infravermelho

A correlação entre os níveis  ${}^4F_{3/2}$  e  ${}^4G_{5/2}$  é mostrada também com os espectros de excitação da emissão luminescente ilustrados na figura 4.10. As linhas que surgem nestes espectros descrevem a sensibilidade da respectiva emissão  $F^i$  quando a energia de excitação assume valores correspondentes aos das transições  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ . Cada espectro de excitação apresentado na figura foi obtido em posição correspondente a do baricentro de uma linha  $F^i$  particular. Em (i), (ii) e (iii) vê-se espectros de excitação da emissão luminescente respectivamente nas posições centrais das linhas  $F^0$ ,  $F^a$  e  $F^b$  e com a amostra 3,0% at. de  $Nd^{3+}$  a 4K. A resolução da detecção nestes espectros é de  $0,4cm^{-1}$  tendo sido integrados no tempo em intervalos que variaram de 915 a  $1270\mu s$  com  $50\mu s$  de atraso em relação ao pulso laser.

Em (iv), vê-se o espectro de excitação da emissão luminescente centrada em  $F^1$  com a amostra 0,1% molar at. de  $Nd^{3+}$ . A largura de detecção neste espectro é de  $0,5cm^{-1}$ , tendo sido integrado numa janela temporal de  $2260\mu s$  com  $80\mu s$  de atraso em relação ao pulso laser. Em (v), contorno em pontilhado do espectro de absorção na região de excitação, incluído aqui para fins de orientação na identificação das linhas evidenciadas nos espectros de excitação. Em (vi), composição dos contornos em pontilhado dos espectros de luminescência e do espectro de absorção do  $K_2YF_5: Nd^{3+}$  3,0% molar, todos obtidos a 4K.

Por observação direta dos resultados, vê-se mais uma vez a exibição de um mesmo padrão das linhas de excitação para as diferentes posições  $F^i$ . O diferencial mais evidente entre os espectros de excitação está, como no caso da luminescência, na intensidade do sinal variando segundo a  $F^i$  escolhida.

Tomando o espectro de absorção por referência, observa-se a coincidência em posição das linhas de excitação com as linhas  $G^0$ ,  $G^1$  e  $G^2$  da absorção.

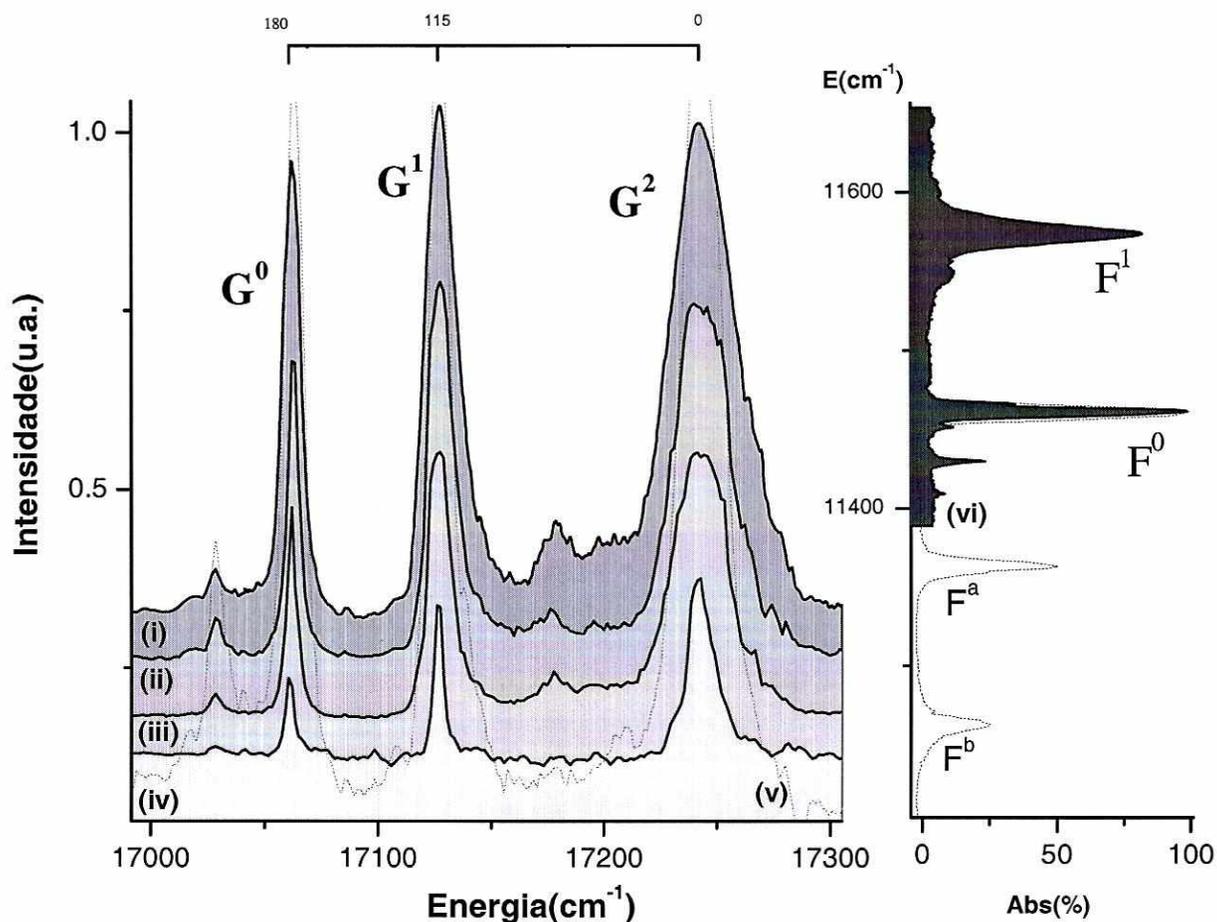


Figura 4.10 - Composição envolvendo espectros de excitação das emissões centradas em  $F^1$ ,  $F^0$ ,  $F^a$  e  $F^b$ , obtidos com o  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+}$  0,1% e 3,0% molar a 4K.

A convergência das atenções numa única linha  $F^1$  ou mesmo numa única  $G^1$  é fortemente favorecida na situação em que um mesmo padrão é repetido tanto para luminescência quanto para a excitação. Esse novo direcionamento conduz a uma investigação detalhada dos fenômenos, da formação de pares de íons na rede, dinâmica dos processos de transferência de energia entre pares de íons e extinção da luminescência. Portanto, uma investigação mais detalhada será tomada daqui por diante com a linha  $F^0$  para a excitação e com as linhas  $G^0$  e  $G^1$  para a luminescência.

#### 4.4 - Investigação Experimental da Formação de pares de íons $\text{Nd}^{3+}$

O par apresenta-se como um estado próprio, diferindo de estados provenientes de combinações de íons isolados. A formação deste estado é devida a um aumento da interação íon-íon quando da proximidade entre os participantes do par. A evidência da formação de pares na rede se dá em medidas mais detalhadas da excitação, com surgimento de novas linhas ópticas denominadas linhas satélites, ao lado daquelas associadas aos íons quase isolados.

Uma série de medidas foi feita buscando a maximização das condições experimentais que, com a adequada combinação de parâmetros como a estabilidade laser, região, largura e sensibilidade da detecção, conduziram a observação das linhas de pares de íons  $\text{Nd}^{3+}$  na rede.

Na figura 4.11 é apresentado o resultado de medida de excitação, iniciada com amostra com concentração 3% at de  $\text{Nd}^{3+}$  à temperatura de 4K, tendo  $F^0$  por centro fixo de detecção e varrida a região em torno das linhas  $G^0$  e  $G^1$  com resolução  $\Delta E=0,7\text{cm}^{-1}$ . Em (i), vê-se o espectro de excitação da emissão centrada em  $F^0$  integrado no tempo numa janela de  $815\mu\text{s}$  com  $70\mu\text{s}$  de atraso em relação ao pulso laser. Em (ii), contorno em pontilhado do espectro de absorção na região de excitação (referência), e em (iii), o espectro de absorção indicando a linha  $F^0$ , centro fixo de detecção para a obtenção do espectro em (i).

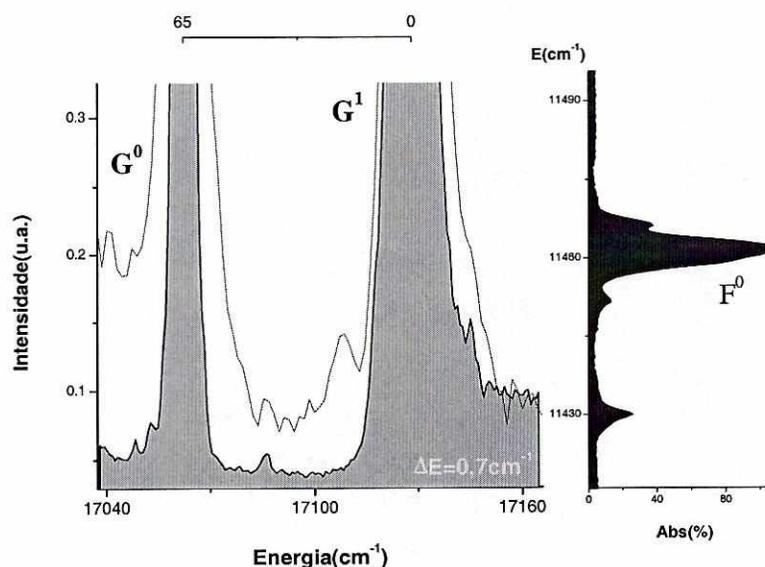


Figura 4.11 - Composição envolvendo espectros de excitação detalhando a região em torno das linhas  $G^0$  e  $G^1$ , o espectro de absorção indicando a posição emissora onde a detecção foi centrada e, o contorno em pontilhado do espectro de absorção na região de excitação. Todos os espectros foram obtidos com o  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+}$  3,0% molar à temperatura de 4K.

Como resultado de medidas de excitação da emissão  $F^0$  detalhando a linha  $G^0$ , é apresentado, na figura 4.12, uma composição envolvendo duas diferentes aquisições da excitação em torno desta linha, onde o parâmetro de variação foi a largura da detecção espectral. Os espectros de excitação com respectivamente  $\Delta E=0,2\text{cm}^{-1}$  e  $\Delta E=0,3\text{cm}^{-1}$  em torno da linha  $G^0$  estão indicados por (i) e (ii). A integração do sinal no tempo foi feita nos dois casos em intervalos de  $1170\mu\text{s}$  com atraso de  $35\mu\text{s}$  em relação ao pulso laser. Em (iii), espectro de absorção explicitando a linha de emissão  $F^0$ , centro fixo de detecção para medidas de excitação em (i) e (ii). Estas medidas permitiram a identificação de pelo menos quatro bem definidas linhas satélites, aqui identificadas como  $H^1$ ,  $H^2$ ,  $H^3$  e  $H^4$ .

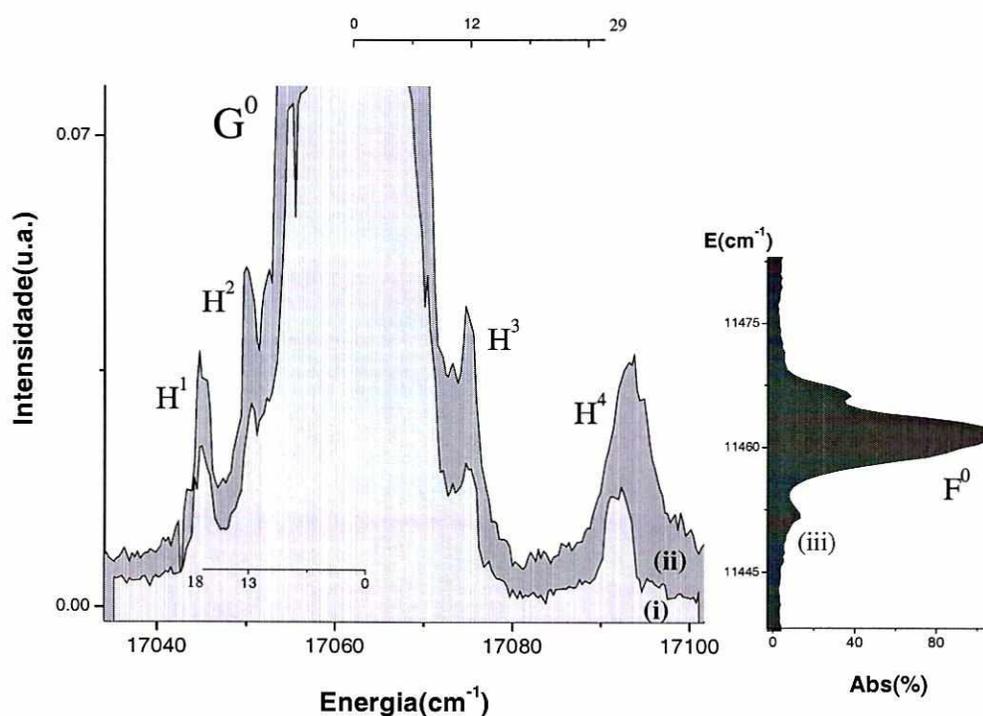


Figura 4.12 - Composição envolvendo espectros de excitação em torno de  $G^0$  e espectro de absorção indicando a posição emissora onde a detecção foi centrada. Todos obtidos com o  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+} 3,0\%$  molar a  $T=4\text{K}$ .

De modo inverso, detalhes da luminescência  $F^0$  a partir da excitação em  $G^0$  e  $G^1$  estão ilustrados na figura 4.13.

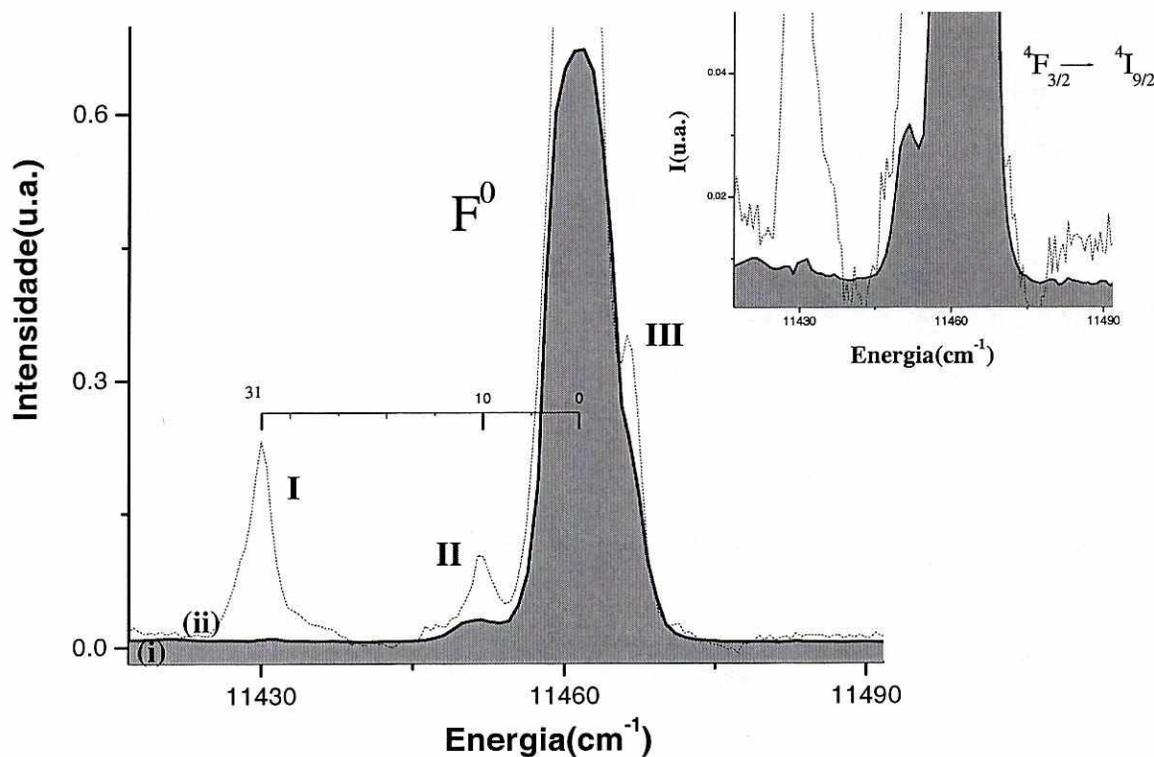


Figura 4.13 - Espectro de luminescência do  $K_2YF_5: Nd^{3+}$  3,0% molar a 4K obtido, a partir da excitação em  $G^0$ , com largura da detecção  $\Delta E=0,9cm^{-1}$  em torno da linha  $F^0$ . A integração no tempo é feita numa janela de  $338\mu s$  com atraso de  $10\mu s$  em relação ao pulso laser. O insert apresenta o mesmo espectro amplificado de 7 vezes.

#### Análise IV: Formação de pares I

A análise espectral da emissão infravermelha, a partir da excitação centrada em  $G^0$  (figura 4.13) confirma a suposição inicial da *associação das linhas satélites I, II e III* (presentes no espectro de absorção IV – fig 4.2) com a formação de pares de íons  $Nd^{3+}$  na rede. Como este espectro é obtido com a excitação de um nível de íon isolado (na linha  $G^0$ ), é observado uma atenuação das intensidades das linhas satélites crescendo com o nível de perturbação entre os participantes do par, ou seja, com o deslocamento da linha satélite em relação ao baricentro de  $G^0$ . A análise das intensidades relativas entre as linhas satélites e a linha do íon isolado, no espectro de absorção e no espectro de emissão, dá uma estimativa do nível de perturbação e acoplamento entre os íons em pares em função da separação entre os mesmos.

A maximização das linhas de pares identificadas no infravermelho é conseguida partindo-se de excitação centrada numa linha de par na região do amarelo. A evolução da intensidade relativa entre linhas de pares e de íons isolados nos espectros de emissão permite uma análise mais detalhada da interação íon-íon predominante e dos mecanismos de transferência de energia entre íons em pares, o que é sugerido como trabalho futuro para esses cristais

Os mesmos caminhos foram seguidos para o  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+}$  0,1% molar quando da investigação experimental da formação de pares de íons  $\text{Nd}^{3+}$  no cristal. Nesta seqüência, a reunião das condições experimentais para a aquisição otimizada foram alcançadas e detalhes em torno da linha  $G^0$  puderam ser apropriadamente observados. Segue apresentado na figura 4.14 o espectro de excitação da emissão  $F^0$  integrado no tempo num intervalo de  $1320\mu\text{s}$  com atraso de  $10\mu\text{s}$  em relação ao pulso laser e resolvido de  $\Delta E=0,1\text{cm}^{-1}$  em torno das linhas  $G^0$  e  $G^1$ . Compondo a figura tem-se também o espectro de absorção no infravermelho indicando a posição fixa de detecção.

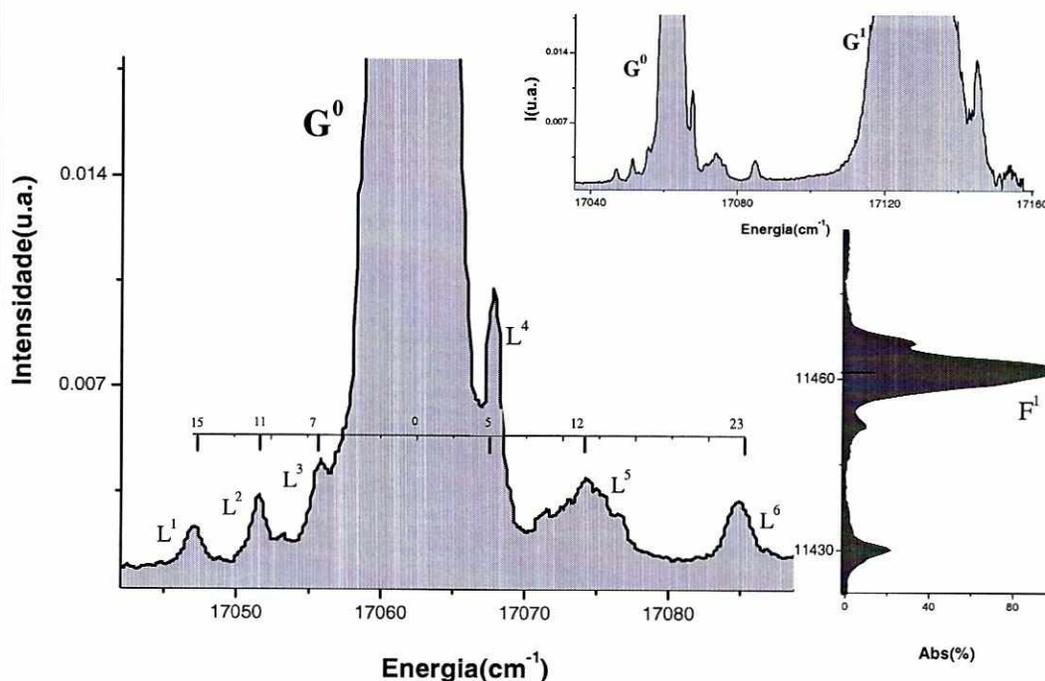


Figura 4.14 - Espectro de excitação da emissão centrada em  $F^0$  com resolução  $\Delta E=0,1\text{cm}^{-1}$  em torno das linhas  $G^0$  e  $G^1$ . Espectro obtido com o  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+}$  0,1% molar a 4K. A integração no tempo é feita numa janela de  $1320\mu\text{s}$  com atraso de  $10\mu\text{s}$  em relação ao pulso laser.

A varredura em torno da linha  $G^0$ , mostrou a existência de pelo menos seis linhas satélites bem definidas aqui indexadas por  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $L^4$ ,  $L^5$  e  $L^6$  apresentando respectivamente deslocamentos de  $\Delta E_{L^1}=15\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta E_{L^2}=10\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta E_{L^3}=7\text{cm}^{-1}$ ,  $\Delta E_{L^4}=6\text{cm}^{-1}$  e  $\Delta E_{L^5}=12\text{cm}^{-1}$  e  $\Delta E_{L^6}=232\text{cm}^{-1}$  em relação ao baricentro de  $G^0$ . Em princípio essas linhas podem ser classificadas segundo características semelhantes entre elas como, por exemplo mais imediato, a evolução que seus respectivos sinais apresentam no tempo.

Medidas do tempo de vida em posições correspondentes ao máximo dessas linhas mostram que:  $L^5$  e  $L^6$  apresentam valores bastante próximos para o tempo de decaimento desses sinais  $\tau_d=520\mu\text{s} \pm 5\mu\text{s}$  ( $L^6$ ) e  $\tau_d=590\mu\text{s} \pm 5\mu\text{s}$  ( $L^5$ ). Um encurtamento do sinal em relação aos demais linhas é visto quando a medida é centrada no máximo de  $L^4$ , ficando o tempo de decaimento em  $\tau_d=270\mu\text{s} \pm 2\mu\text{s}$ ;  $L^3$  apresenta um tempo de decaimento intermediário entre os dois grupos apresentados ( $L^6$ ,  $L^5$  e  $L^4$ ) com valor ajustado em  $\tau_d=390\mu\text{s} \pm 4\mu\text{s}$ .

### **Análise V: Formação de pares II**

A tomada do tempo de vida em posições correspondentes as dos máximos das linhas satélites permite a obtenção da taxa de transferência radiativa entre os íons em pares e, com isso, uma estimativa da extinção da emissão  ${}^4F^0_{3/2} \rightarrow {}^4I^0_{9/2}$ .

Da análise dos resultados obtidos, pode-se considerar  $L^4$  como o tipo de par mais fortemente acoplado uma vez apresenta a mais alta taxa de transferência entre íons em pares na região em estudo (sistema isolado num raio de  $\sim 24\text{cm}^{-1}$  em torno de  $G^0$ ), mesmo estando posicionado com menor deslocamento da frequência central que os pares das demais linhas. O fato das linhas  $L^5$  e  $L^6$  apresentarem tempos de vida bastante próximos ao de  $G^0$  já descaracteriza a associação dessas linhas com a formação de pares na rede. Observa-se também que a forma espectral destas linhas embute um largura comparável a dos íons isolados. Portanto, estas linhas devem estar associadas a interações existentes entre íons  $\text{Nd}^{3+}$  e a deformação na rede causada pela adição acidental de impurezas. A linha  $L^3$  apresenta-se como associada a um par menos perturbado que o par associado a  $L^4$ . Ainda não se dispõe de medidas do tempo de vida para  $L^1$  e  $L^2$ .

Na tabela 2.3 são apresentados as taxas de transferência de energia entre íons nos dois tipos de pares estudados ( $L^3$  e  $L^4$ ) e a taxa de extinção da luminescência  ${}^4F^0_{3/2} \rightarrow {}^4I^0_{9/2}$  devida a transferência em cada par.

$W_{L^i} = (\tau_{L^i})^{-1}$  é a taxa de transferência entre os íons de um par específico;

$W_I = (\tau_I)^{-1} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  é a taxa de emissão  ${}^4F^0_{3/2} \rightarrow {}^4I^0_{9/2}$  acionada pela excitação em  ${}^4G^0_{5/2}$ ;

$W_q = W_{L^i} - W_I$  é a taxa de extinção da emissão referente ao par considerado.

<i>Pares de Íons <math>Nd^{3+}</math> Estudados</i>			
Tipo	$\delta E(\text{cm}^{-1})$	$W_{L^i}(\text{s}^{-1})$	$W_q(\text{s}^{-1})$
$L^3$	7	$2,4 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^2$
$L^4$	5	$3,7 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$

Tabela 2.3 – Características dos pares de íons  $Nd^{3+}$  identificados no cristak  $K_2YF_5: Nd^{3+}$  0,1% molar. Estimativa do “quenching” do infravermelho devida aos dois tipos de pares identificados.

Na figura 4.15 está apresentado os ajustes de tempo de vida obtidos sobre as linhas de pares  $L^3$  e  $L^4$ .

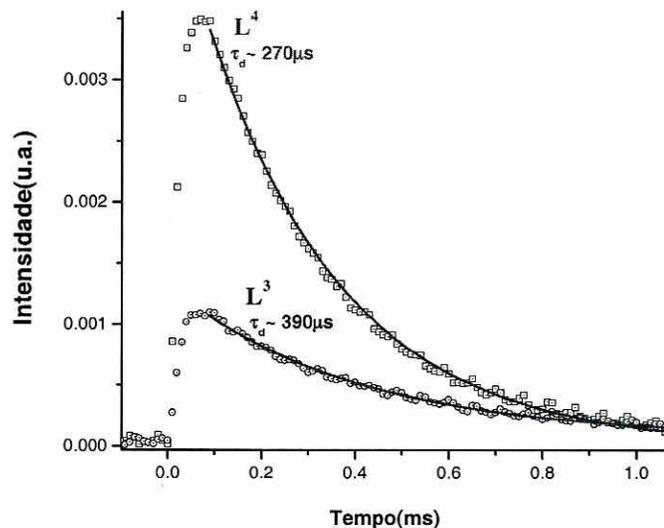


Figura 4.15 - Evolução temporal das linhas de pares  $L^3$  e  $L^4$  no infravermelho para o  $K_2YF_5: Nd^{3+}$  3,0% molar a  $T=4K$ .

#### 4.5 - Transferência e conversão ascendente de energia

As medidas de excitação da emissão ultravioleta foram tomadas num registro imediatamente seguido aos das medidas de excitação da emissão no infravermelho, ao que corresponderia detecção “simultânea” nas duas regiões espectrais. A detecção nestas medidas, conforme exposto no capítulo de metodologia experimental, é direta junto a janela do criostato. Isto torna o método de detecção mais sensível ao sinal anti-Stokes. Os espectros são resolvidos com diferentes constantes de tempo e largura de detecção espectral.

Resultados com as amostras 3,0% molar à temperatura de 4K foram obtidos num primeiro conjunto de experiências e são apresentados na figura 4.16, numa composição envolvendo espectros de excitação das emissões no infravermelho, no ultravioleta e espectro de absorção na região de excitação.

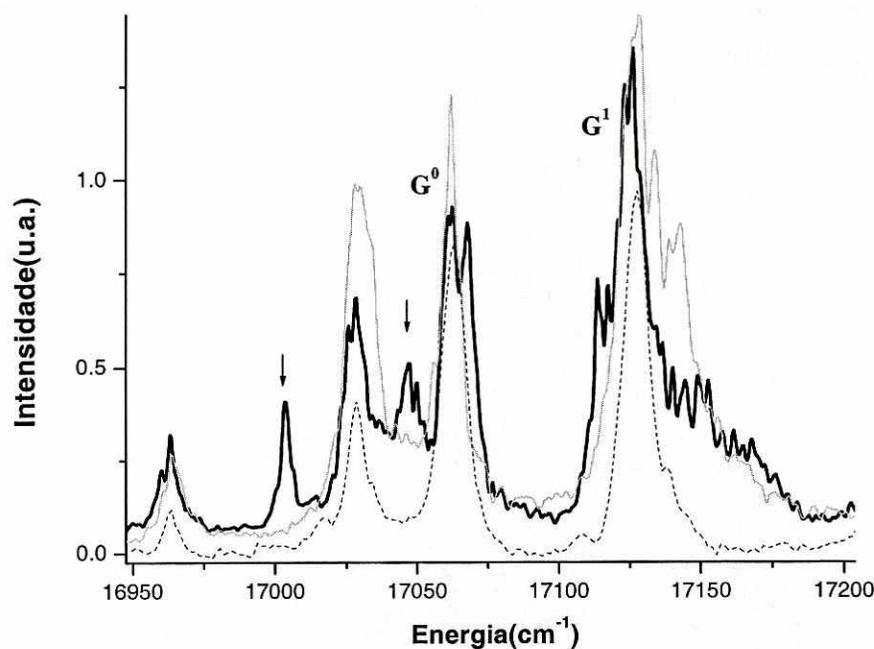


Figura 4.16 - Composição envolvendo espectros de excitação das emissões no infravermelho, no ultravioleta e o espectro de absorção na região de excitação. Resultados para o cristal  $K_2YF_5: Nd^{3+}$  3,0% à temperatura de 4K.

Numa linha escura, vê-se o espectro de excitação da emissão ultravioleta integrado num intervalo de  $241\mu\text{s}$  com  $10\mu\text{s}$  de atraso em relação ao pulso laser e registrado com largura da detecção  $\Delta E=0,4\text{cm}^{-1}$  em torno das linhas  $G^0$  e  $G^1$ . Numa linha mais clara e fina vê-se o espectro de excitação da emissão infravermelha resolvido de  $\Delta E=0,4\text{cm}^{-1}$  em torno das linhas  $G^0$  e  $G^1$ . Em pontilhado, vê-se o contorno do espectro de absorção na região de excitação (amarelo) apresentado para fins de referência e orientação.

Os mesmos procedimentos foram tomados para a amostra com concentração 0,1% at. de  $\text{Nd}^{3+}$  à temperatura de 4K, isto é, foram feitas medidas de excitação da emissão ultravioleta imediatamente seguidas as de excitação da emissão infravermelha, valorizando também neste caso detalhes em torno das linhas  $G^0$  e  $G^1$ .

A figura 4.17 mostra os espectros de excitação das emissões no ultravioleta e no infravermelho. Em (i), vê-se o espectro de excitação da emissão infravermelha  $F^0$  integrado no tempo numa janela de  $1045\mu\text{s}$  com atraso de  $95\mu\text{s}$  em relação ao pulso laser. A resolução da detecção espectral é  $\Delta E=0,2\text{cm}^{-1}$ . Em (ii), vê-se o espectro de excitação da emissão no ultravioleta integrado no tempo num intervalo de  $1070\mu\text{s}$  com  $80\mu\text{s}$  de atraso em relação ao pulso laser e registrado com resolução espectral  $\Delta E=0,2\text{cm}^{-1}$  em torno das linhas  $G^0$  e  $G^1$ . O insert em (iii) apresenta espectros de excitação no infravermelho e no ultravioleta com largura de detecção  $\Delta E=0,5\text{cm}^{-1}$  em torno das linhas  $G^0$ ,  $G^1$  e  $G^2$ .

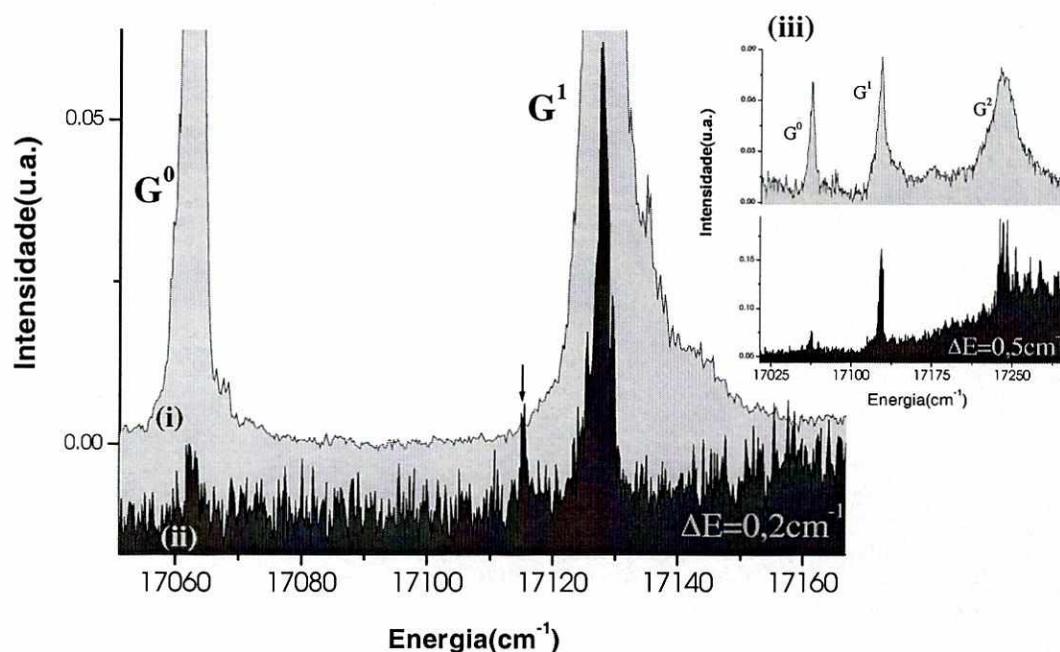


Figura 4.17 - Composição envolvendo espectros de excitação das emissões no infravermelho e no ultravioleta para a amostra  $K_2YF_5:Nd^{3+}$  0,1% molar à temperatura de 4K.

### Análise VI: Conversão ascendente

Nas medidas de excitação da emissão ultravioleta é observado uma relação ruído/sinal maior que nas medidas no infravermelho. Entretanto, as condições experimentais foram favoráveis à observação de linhas satélites na região em torno de  $G^0$  e de  $G^1$ .

O espectro de excitação da emissão ultravioleta, obtido com a amostra 3,0% at.  $Nd^{3+}$ , reproduz uma estrutura de linhas muito semelhante a do infravermelho, onde o diferencial fica por conta de duas linhas extras, indicadas por setas, no espectro da figura 4.16. Em função do fato de que o espectro da figura 4.17 é obtido com a amostra cuja concentração é trinta vezes inferior à concentração da amostra que gerou o espectro na figura 4.16, a emissão UV é atenuada considerando que a intensidade do sinal anti-Stokes, proveniente da transferência de energia entre íons em pares, tem dependência quadrada com a concentração. Este resultado é reforçado com a análise do tempo de vida do metaestável  ${}^4F_{3/2}^0$ .

Se por um lado a interação existente entre íons em pares é mais bem analisada numa situação de par isolado, por outro, uma perda significativa do sinal anti-Stokes é observada nas amostras de menor concentração.

Em função da região de transmissão dos filtros antepostos a fotomultiplicadora, as linhas de excitação observadas nos espectros das figuras 4.16, 4.17 e 4.18 correspondem às transições que partem do nível  ${}^4D_{3/2}$  para os níveis  ${}^4I_{9/2}$  e  ${}^4I_{11/2}$ .

Com o objetivo de mapear a emissão ultravioleta na região em torno de  $G^0$ , uma vez que duas linhas de pares com emissão UV foram identificadas em torno desta linha, uma série de medidas foram feitas na tentativa de observar as linhas de pares de emissão UV.

A figura 4.18 traz uma composição envolvendo os espectros de excitação da emissão ultravioleta mais bem resolvidos e também o espectro de excitação da emissão infravermelha apresentado na figura 4.14. Em (i), vê-se o espectro de excitação da emissão infravermelha  $F^0$  com largura de detecção  $\Delta E = 0,1 \text{ cm}^{-1}$  em torno da linha  $G^0$ . Este espectro foi integrado numa janela temporal de  $1310 \mu\text{s}$  registrados a partir de  $10 \mu\text{s}$  após o pulso laser. Em (ii), vê-se o espectro de excitação da emissão ultravioleta integrado no tempo num intervalo de  $670 \mu\text{s}$  e registrado com largura da detecção espectral  $\Delta E = 0,1 \text{ cm}^{-1}$  em torno da linha  $G^0$ . E em (iii), espectro de excitação da emissão ultravioleta integrado no tempo num intervalo de  $635 \mu\text{s}$  e registrado com largura da detecção espectral  $\Delta E = 0,1 \text{ cm}^{-1}$  em torno da linha  $G^0$ .

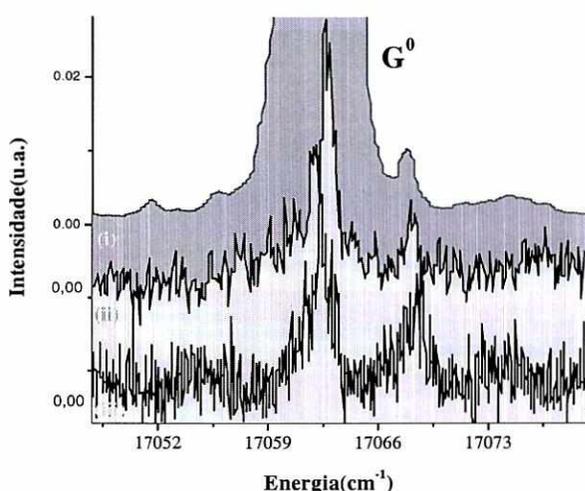


Figura 4.18 - Composição envolvendo espectros de excitação das emissões no infravermelho e no ultravioleta obtidos com o cristal  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+} 0,1\%$  molar à temperatura de 4K.

A medida do tempo de vida do sinal ultravioleta, obtido com o  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+}$  0,1% molar mostrou ser da ordem de  $1\mu\text{s} \pm 0,1\mu\text{s}$  ao que corresponde uma taxa de desexcitação de  $W_{\text{UV}}=1.10^6 \text{ s}^{-1}$ .

### **Análise VII: Conversão ascendente de energia (caracterização do processo)**

O sistema  $\text{K}_2\text{YF}_5: \text{Nd}^{3+}$  estudado, quanto ao processo de conversão ascendente observado a partir do  ${}^4\text{D}_{3/2}$ , se enquadra no mecanismo [Au66] em que há absorção de dois fótons idênticos, do mesmo pulso laser, por dois íons  $\text{Nd}^{3+}$  vizinhos, seguido por uma transferência assistida por fônons (relaxação cruzada) entre eles, e uma subsequente relaxação não radiativa [Au73], [Vi79].

Três possibilidades para o processo de conversão ascendente com a emissão  ${}^4\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  são:

$$[{}^4\text{G}_{5/2}, {}^4\text{F}_{3/2}] \rightarrow [{}^4\text{D}_{5/2}, {}^4\text{I}_{9/2}] + \hbar\omega_{\text{f\u00f4non}}$$

$$[{}^4\text{G}_{5/2}, {}^4\text{G}_{5/2}] \rightarrow [{}^2\text{L}_{17/2}, {}^4\text{I}_{11/2}] + \hbar\omega_{\text{f\u00f4non}}$$

$$[{}^4\text{G}_{5/2}, {}^4\text{G}_{5/2}] \rightarrow [{}^2\text{L}_{15/2}, {}^4\text{I}_{13/2}] + \hbar\omega_{\text{f\u00f4non}}$$

A absorção sequencial de dois fótons por um mesmo íon é pouco provável uma vez que o sistema é excitado a pulsos lasers de largura espectral muito pequena ( $0,1\text{cm}^{-1}$ ) com duração de 5ns separados numa taxa de repetição de 9Hz. O modelo para a caracterização da conversão ascendente implica na absorção de dois fótons idênticos pelo par de íons, e estes devem possuir níveis de energia idênticos. Portanto, a condição de ocorrência da conversão ascendente é que os pares de íons envolvidos estejam em sítios idênticos, exatamente como o que acontece com o  $\text{Nd}^{3+}$  quando diluído na rede  $\text{K}_2\text{YF}_5$ .

## Conclusões

---

A técnica da absorção óptica foi aplicada ao  $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Nd}^{3+}$  a 4K permitindo a determinação dos principais níveis de energia do íon ativo na rede. Como se esperava, o espectro é apresentado de várias linhas finas da ordem do  $\text{cm}^{-1}$ . A análise dessas linhas aponta para um único tipo de sítio óptico ocupado pelo  $\text{Nd}^{3+}$  quando da sua diluição na rede  $\text{K}_2\text{YF}_5$ .

O acréscimo na temperatura do sistema provoca um alargamento das linhas espectrais e uma redistribuição da população eletrônica que, em temperatura ambiente, permite a observação de emissão no infravermelho com as transições  ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  e  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ .

A análise da evolução temporal da emissão  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  mostra que o processo de decaimento não radiativo apresenta-se pelo menos 15 vezes mais eficiente que o processo radiativo, o que explica o fato dos níveis situados entre o  ${}^4\text{G}_{5/2}$  e o  ${}^4\text{F}_{3/2}$  não luminescerem. O espectro da emissão  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  permitiu, além da determinação dos níveis do multiplete fundamental do  $\text{Nd}^{3+}$ , a identificação de pares com emissão infravermelha (linhas I, II e III no espectro de absorção da figura 4.13). A análise das intensidades relativas entre as linhas de pares e a linha do íon isolado, no espectro de absorção e no espectro de emissão, dá uma estimativa do nível de perturbação e acoplamento entre os íons em pares em função da separação entre os íons, o que é sugerido como trabalho futuro para esse sistema.

Com o sistema isolado num raio de  $\sim 24\text{cm}^{-1}$  em torno de  ${}^4\text{G}_{5/2}^0$ , foram identificados dois tipos de pares ( $\text{L}^3$  e  $\text{L}^4$ ) e classificados quanto a intensidade do acoplamento entre seus íons ( $\text{L}^4$  é o par mais fortemente acoplado).

A transferência de energia entre íons  $\text{Nd}^{3+}$  próximos possibilita a extinção infravermelha da emissão a partir do  ${}^4\text{F}_{3/2}$  e um processo de conversão ascendente de energia.

O sistema  $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Nd}^{3+}$  estudado apresenta potencial para a geração de luz ultravioleta a partir do nível  ${}^4\text{D}_{3/2}$  num esquema de absorção de dois fótons idênticos, do mesmo pulso laser, por dois íons  $\text{Nd}^{3+}$  vizinhos, seguido por uma transferência assistida por fônons (relaxação cruzada) entre eles, e uma subsequente relaxação não radiativa.

O modelo para a caracterização da conversão ascendente implica na absorção de dois fótons idênticos pelo par de íons, e estes devem possuir níveis de energia idênticos. Portanto, a condição de ocorrência da conversão ascendente é que os pares de íons envolvidos estejam em sítios idênticos, que é o que acontece com o  $\text{Nd}^{3+}$  quando diluído na rede  $\text{K}_2\text{YF}_5$ .

## Referências Bibliográficas

---

[Al81] – A. J. Alfrey, J. Phys. 49 (1981);

[An94] - F. G. Anderson, H. Weidner, P. L. Summers, R. E. Peale, X. X. Zhang, B. H. T. Chai, Journal of Luminescence 60-61 (1994) 150-153;

[Ap68] - J. Appel, F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich, Solid State Physics 21, 193, Editors Academic Press, 1968;

[As86] - “Conversão Ascendente de Energia Aplicada ao Estudo dos Grupos de Íons Terras Raras em Cristais Isolantes”, A. A. L. Astigarrara, Tese de Doutorado – UFPE (1986);

[Au73] – “Materials and Devices Using Double-Pumped Phosphors with Energy Transfer”, F. Auzel. Proc. IEEE 61 758 (1973);

[Ba80] - "Propriedades Luminescentes de Rubis com alta Concentração de Cromo"; R.B. Barthem, Tese de Mestrado - UFRJ (1980);

[Ba85] - R. B. Barthem, R. Buisson, J. C. Vial, J. P. Chaminade, Journal de Physique, v.C7, p.113 - 117, (1985);

[Ba85b] - R. B. Barthem, R. Buisson, J. C. Vial, Journal de Physique França: , v.C7, p.483 - 487, (1985);

[Ba86] - R. B. Barthem, R. Buisson, J. C. Vial, H. Harmand, Journal of luminescence v.34, p.295 - 305, (1986);

[Ba87] - R. B. Barthem, R. Buisson, F. Madeore, J. C. Chaminade, Journal de Physique, 48 387, (1987);

- [Ba87] - "Mécanismes d'interaction et Processus de Transfert d'excitation optique entre ions terre rare dans CsCdBr<sub>3</sub> et LiYF<sub>4</sub>", R. B. Barthem, Tese de Doutorado, Université Scientifique, Technologique et Médicale de Grenoble, (1987);
- [Ba88] - R.B.Barthem, R.Buisson, Journal of Luminescence 40/41 (1988) 637-638;
- [Ba89] - R.B.Barthem, R.Buisson e R.L.Cone, J.Chem.Phys. 91 (1989) 627-632;
- [Ba96] - "Braço-Seno Para Um Laser de Corante" - Desenvolvimento técnico - R. B. Barthem, M. A. Oliveira, (1996);
- [Bo97] - P. Boutinaud, R. Mahiou, J.C. Cousseins, Journal of Luminescence 72-74 (1997) 318-320;
- [Bo91] - "Análise do Er<sup>3+</sup> na Matriz CsCdBr<sub>3</sub> com Técnicas de Laser Pulsado", H.N. Bordallo, Tese de Mestrado - UFRJ (1991);
- [Bu84] - R. Buisson, J. Q. Liu, Journal de Physique 45 (1984) 1523;
- [Co70] - Catálogos de filtros ópticos da Corning, (1970);
- [Co99] - "Sítios Opticamente Ativos e Processos de Transferência de Energia em Pares de Nd<sup>3+</sup> na Matriz CsGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub>", C.L.M. Costa, Tese de Doutorado - UFRJ (1999);
- [Di68] - G. H. "Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth in Crystals", Ed. John Willey & Sons, Interscience, New York (1968);
- [Ex83] - Exciton Chemical Company, INC. Catálogo de laser de corantes, (1983);

- [Fl95] – A. Florez, Y. Messaddeq, O. L. Malta, M. A. Aegerter, J. Alloys Comp 227, 135 (1995);
- [Fo90] - "Transições Vibrônicas do  $\text{LiGa}_5\text{O}_8: \text{Mn}^{4+}$ ", R. J. da S. C. M. da Fonseca, Tese de Mestrado - UFRJ (1990);
- [Hä99] - T. W. Hänsch, H. Walther, Reviews of Modern Physics, vol. 71 n°. 2 (1999);
- [Hu81] – “Laser Spectroscopy of Solids”, Topics in Applied Physics, volume 49, capítulo 3. Editores W. M. Yen e P. M. Selzer. Springer Verlag, Berlim, 1981;
- [Ka87] - A. A. Kaminskii, S.É Sarkisov, K. A. Kurbanov et al., Izv. Akad. Nauk SSR, Neorg. Mater. 23 (1987) 2049;
- [Ka92] – A. A. Kaminskii and N. M. Khaidukov, Phys. Status Solid (A) (1992) 21;
- [Ka92b] – A. A. Kaminskii and N. M. Khaidukov, Sov. J. Quantum Electron 22 (3) 1992;
- [Ka93] - A. A. Kaminskii, H. R. Verdun, N. M. Khaidukov, Phys Dokl, 38 (1), (1993);
- [Ka94] - A. A. Kaminskii, V. S. Mironov, S. N. Bagaev, G. Boulon, N. Djeu, Phys. Stat. Sol. (b) 185, 487-504 (1994);
- [Ka95] - A. A. Kaminskii, Phys. Stat. Sol. (a) 148. 9 (1995);
- [Ko98] - “On the  $4f^{25}d \rightarrow 4f^3$  interconfigurational transitions of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in  $\text{K}_2\text{YF}_5$  and  $\text{LiYF}_4$  crystal hosts”; Z. Kollia, E. Sarantopoulou, A. C. Cefalas, A. K. Naumov, V. V. Semashko, R. Y. Abdulsabirov, S. L. Korableva; Optics Communications 149: 386-392 (1998);
- [La33] - L.D. Landau, Phys. Z. Sowjetunion 3, 664 (1933);

- [La70] - "The growth of single crystals", R. A. Laudisse, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliff, New Jersey, 1970;
- [Ma01] - N. Martin, P. Boutinaud, J.C. Cousseins, Journal of Alloys and Compounds 323-324 (2001) 303-307;
- [MaJo01] - I. R. Martín, Y. Guyot, M. F. Joubert, R. Yu. Abdulsabirov, S. L. Korableva, V. V. Semashko, Journal of Alloys and Compound 323-324 (2001) 763-767;
- [Ma89]- R. Mahiou, J. Metin, M. T. Fournier and J. C. Cousseins; Journal of Luminescence 43: 51-58 (1989);
- [Mc91] - McPherson Instruments, Instruction manual model 2061, (1991);
- [Me82] - G. Meyer, Prog. Solid St.Chem.14 (1982) 141-219;
- [Me96] – "Conversão Ascendente de Energia em Vidros Fluoroidatos Dopados com Neodímeo", L.de S. Menezes, Tese de Mestrado - UFPE (1996)
- [Ph70] - "Photomultiplier manual", technical serie PT -61, Ed. RCA corporation, (1970);
- [Re86] – I. S. Rez, Sov J. Quantum Electron, 16 (10) (1986) 1364;
- [Sa01] - Sangeeta, S.C. Sabharwal, J.Y. Gesland, Journal of Luminescence 93 (2001) 167-172;
- [Sa94] – Modern Quantum Mechanics, J. J. Sakurai, Addison Wesley, New York, 1994;
- [Sc96] – R.Scheps, Prog. Quant. Electr. 20 (1996) 271;
- [Su94] - J. Appl. Phys. 75 (4), (1994);

[Te01] - “Teoria do Campo Ligante”, Notas de aula do curso de Teoria de grupos aplicada à Física da Matéria Condensada ministrado pelo prof<sup>o</sup>. Ricardo Borges Barthem, (2001);

[Te97] - “Técnicas Instrumentais”, Notas de aula do curso de Física Moderna Experimental, ministrado pelo prof<sup>o</sup>. Ricardo Borges Barthem, (1997);

[Vi79] - J. C. Vial, R. Buisson, F. Madeore, M. Poirier, Journal de Physique 40 (1979) 913;

[Vi85] - J. C Vial, R. B.Barthem, F. Madeore, Journal de Physique, v.C7, p.555 - 559, (1985);

[Vi93] - R. Vissert, P. Dorenbost, C. W. E. van Eijk, A. Meijerink, H. W. den Hartog, J. Phys. Condens. Matter 5 (1993) 8437-8460;

[Ya89] – Quantum Electronics, A. Yariv, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1989;

[Za98] - B. Zandi, J. B. Gruber, J. Phys. Chem. Solids Vol 59, n<sup>o</sup> 9 pp 1453-1457 (1998).