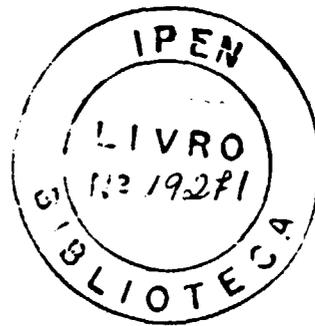


INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE LUMINESCÊNCIA DO
 $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{+3}$ UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

ÉCIO JOSÉ FRANÇA



DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO PARTE
DOS REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRE NA ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO EM TECNOLOGIA NUCLEAR

ORIENTADORA: PROFA. DRA. MARTHA MARQUES FERREIRA VIEIRA

SÃO PAULO

-1989-

AGRADECIMENTOS

Agradeço ã todos que direta ou indiretamente colaboraram com esse trabalho e em especial a:

- Martha pela orientação nesse trabalho.*
- Spero e Nilson pelo estímulo e compreensão.*
- Evely pela cooperação na medida dos espectros de emissão e excitação.*
- Gessê, Vagner e Armando pela realização de diversos trabalhos.*
- Marly pelas discussões.*
- Laura pela datilografia dos originais.*

RESUMO

"DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE LUMINESCÊNCIA DO
 $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA"

ECIO JOSÉ FRANÇA

Foi feito um estudo das propriedades óticas do $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ utilizando técnicas espectroscópicas de absorção, emissão, excitação e espectroscopia fotoacústica. As várias transições do íon Nd^{3+} foram identificadas e as posições dos sub-níveis abertos por efeito Stark foram determinadas para os níveis $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2}$. São também apresentados três métodos para se determinar a eficiência quântica de luminescência, baseados em parâmetros provenientes desses espectros. Esses métodos foram aplicados a quatro bandas centradas em 517, 577, 743 e 792nm. Os valores da eficiência quântica de luminescência obtidos pelo primeiro método são muito altos por assumir que o material tenha apenas um canal luminescente. O segundo método fornece valores altos, mas próximos do esperado. A superestimação pode ser creditada à pouca precisão dos valores das razões de ramificação encontrados na literatura e que são necessários nesse método. O terceiro método, desenvolvido a partir dos dois primeiros, fornece valores mais próximos dos esperados, mas também prejudicados por limitações experimentais, principalmente rela-

tivas à resolução dos espectros de emissão e fotoacústico. Os resultados obtidos mostram que, uma vez superadas essas limitações experimentais, esse método pode ser aprimorado e fornecer valores da eficiência quântica de luminescência bastante precisos.

ABSTRACT

"LUMINESCENCE QUANTUM EFFICIENCY DETERMINATION IN $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$
USING PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY"

ECIO JOSE FRANÇA

Optical properties of $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ were studied using absorption, emission, excitation and photoacoustic spectroscopies. The Nd^{3+} transitions were identified and the Stark sublevels were determined for the $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ and $^4F_{3/2}$ levels. It is also presented and analysed three methods for the luminescence quantum efficiency determination, based on parameters from the spectra mentioned above. These methods were applied to four groups centered on 517, 577, 743 and 792nm. The first method provided values too high due to its assumption that the material has only one luminescent channel. The values obtained from the second one are still somewhat high but closer to the expected ones. The superestimation can be attributed to the imprecision in the existing branching ratios values, needed in this method. The third one, developed from the other two, provided values closer to the expected ones, but also affected by experimental conditions limitations, mainly related to the spectral resolution of the photoacoustic and emission spectra. The obtained results show that this method, once improved and associated to better

experimental conditions, will lead to more accurate luminescence quantum efficiency values.

ÍNDICE

	Pág.
— RESUMO	I
— ABSTRACT	III
1. INTRODUÇÃO	1
2. PARTE TEÓRICA	4
2.1. Espectroscopia fotoacústica	4
2.1.1. Histórico	4
2.1.2. Aspectos gerais da espectroscopia fotoacústica	5
2.1.3. Descrição fenomenológica ("Modelo do pistão a gás")	9
2.2. Os lantanídeos usados como dopantes de cristais iônicos	15
2.3. A eficiência quântica de luminescência	29
2.3.1. Determinação da E.Q.L. por compa- ração entre os espectros fotoacús- tico de absorção e de excitação	30
2.3.2. Determinação da E.Q.L. utilizando os espectros fotoacústico e da ab- sorção e as razões de ramificação	32
2.3.3. Determinação da E.Q.L. utilizando as derivadas $\frac{dI_{FA}}{d\beta}$ e $\frac{dI_{EX}}{d\beta}$ de cada banda	35
2.4. O neodímio usado como dopante do fluore- to de lítio itrio ($LiYF_4:Nd^{+3}$)	39

	Pág.
3. PARTE EXPERIMENTAL	41
3.1. Amostras	41
3.2. Espectro de absorção ótica	42
3.3. Espectro de emissão	42
3.4. Espectro de excitação	44
3.5. Espectro FA de amostras sólidas	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1. Espectros de absorção ótica	49
4.2. Espectro de emissão	58
4.3. Espectros de excitação	67
4.4. Espectros fotoacústicos	72
4.5. Cálculo da E.Q.L.	76
4.5.1. Cálculo da E.Q.L. usando o método da secção 2.3.1	76
4.5.2. Cálculo da E.Q.L. usando o método da secção 2.3.2	78
4.5.3. Cálculo da E.Q.L. usando o método da secção 2.3.3	80
4.6. Conclusões	82
5. PROPOSTAS DE CONTINUIDADE	86
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

1. INTRODUÇÃO

Os cristais iônicos dopados com íons Terras Raras são os materiais mais usados como meio ativo em lasers de estado sólido. Suas propriedades óticas/físicas permitem a construção de lasers com linhas de emissão finas e comprimento de onda da emissão variando entre 0,3 e 4,0 μ m, fato que os caracteriza como materiais muito versáteis.

Dentre esses cristais, o fluoreto de lítio e itrio (LiYF_4 ou YLF), dopado com íons Terras Raras, tem se destacado recentemente como meio laser ativo. A relativa facilidade com que é crescido, dopado e usinado fazem dele o material mais usado atualmente. Variando seus dopantes, obtêm-se transição laser de comprimento de onda entre 0,3 μ m e 4,0 μ m. Quando o Nd^{+3} é usado como seu dopante (impureza mais usada) obtêm-se emissão em 1,0471 μ m (σ polarização) (vide secção 2.4).

As propriedades físicas do Nd^{+3} :YLF são de estudo recente e comparando-se com materiais de uso mais antigo, pode-se dizer que são pouco conhecidas. Assim, existe um esforço dos vários grupos que trabalham com o YLF no sentido de caracterizar o material. Medidas de posições de níveis, secções de choque, tempos de decaimento, etc. do YLF são assuntos frequentes das publicações especializadas.

Este trabalho tenta integrar-se a esse esforço de caracterização do YLF. Dessa forma, apresentamos na secção 2.2 uma descrição sucinta da fenomenologia desses materiais que acreditamos ser útil para a elaboração de uma estratégia de estudo e caracterização.

Um estudo sobre a eficiência quântica de luminescência (E.Q.L.) é apresentado na secção 2.3. O valor absoluto da E.Q.L. é de difícil medida, por isso, várias técnicas foram desenvolvidas para sua obtenção. Em particular, o valor da E.Q.L. de cristais iônicos é pouco conhecido e desconhecido para o $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$. Uma técnica híbrida de se medir a E.Q.L. absoluta é apresentada nessa secção.

Nas técnicas experimentais, a espectroscopia fotoacústica (EFA) recebeu atenção especial. Apesar de ser uma técnica antiga, apenas no início da década de 70 começou a ser usada no estudo de materiais da fase condensada. O trabalho tem como objetivo implantar a técnica da EFA na caracterização de cristais iônicos. Na secção 2.1 é apresentado um estudo de caráter introdutório que abrange: histórico (2.1.1), aspectos gerais (2.1.2) e descrição fenomenológica (2.1.3).

As técnicas das espectroscopias de absorção (secção 3.2), de emissão (secção 3.3) e de excitação (secção 3.4) em conjunto com a espectroscopia fotoacústica (3.5) são usadas, portanto, para um primeiro estudo sobre as transições eletrônicas do $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$ (1% Nd^{+3}) (secção 4.1.4).

Um estudo sobre os três modelos de cálculo da E.Q.L. aplicados aos resultados obtidos nas seções 4.1 a 4.4 é apresentado na seção 4.5.

Enfim, o trabalho tem por objetivo contribuir para a compreensão dos processos óticos/físicos do $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$, além de apresentar uma metodologia para a determinação da eficiência quântica de luminescência desse mesmo material.

2. PARTE TEÓRICA

2.1. ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

2.1.1. Histórico

O fenômeno Fotoacústico é conhecido desde 1880 quando BELL^{1,2} relatou experiências onde observava o efeito. Apesar dos vários trabalhos publicados no período, foi apenas na década de quarenta que a técnica encontrou uma de suas principais aplicações - a detecção de traços de gases em misturas gasosas (p.p.m)³. No final da década de setenta, foi introduzida a técnica pulsada^{3,4,5}, melhorando a sensibilidade dos detectores de gás (p.p.b). Neste período foram realizados os primeiros estudos em materiais condensados^{6,7}. O texto abaixo mostra, resumidamente, alguns dos principais avanços da espectroscopia:

1880-BELL^{1,2}: observou o efeito Fotoacústico pela primeira vez.

1881-RÖNTGEN/TYNDAL^{8,9}: -demonstrou o efeito para a Amônia.
-observou que gases mais absorvedores são melhores produtores de som.

1938-1946-VENGEROV^{10,11,12}: -detectou uma mistura de 0,2% de CO₂ em gás não absorvedor.

1943-LUFT¹³: -desenvolveu um detector de gases capaz de detectar frações de p.p.m de CO₂ em outro gás.

- 1968-KERR/ATWOOD¹⁴: desenvolveram a técnica chamada "Laser Opto-Acoustic Spectroscopy", usando laser de Rubi ou CO₂ e um manômetro capacitivo.
- 1971-KREUZER/PATEL^{3,4}: usaram a técnica para a medição de poluentes atmosféricos (p.p.b)
- 1973-ROSENCWAIG¹⁵: -primeiros estudos sobre fase condensada.
 -usou lâmpada de Xe, chopper, monocromador, microfone de eletreto e lock-in.
 -estudou carbon-black, Rhodamine-B, Cr₂O₃.
 -usou o termo fotoacústica para distinguir de acústico-ótica.
- 1977-BONCH/BRUEVICH¹⁶: usaram um detector piezoelétrico em contacto com o líquido.
- 1979-PATEL/TAM^{11,18,19}: -estudaram absorção linear e não-linear
 -estudaram sólidos, líquido, pós, etc.
 -usaram detector piezoelétrico diretamente acoplado a amostra.
 -usaram laser pulsado, box-car.
 -publicaram o artigo de revisão "Pulsed Opto-Acoustic of Condenser Matter".
 -criaram o termo "opto-acústica".

2.1.2. Aspectos gerais da espectroscopia fotoacústica

Basicamente, o efeito fotoacústico é a transformação da luz absorvida em calor e/ou fônons. Essa transformação acontece, principalmente, via decaimentos não-radiativos, mas pode acontecer por outros processos como os descritos na Figura 1.

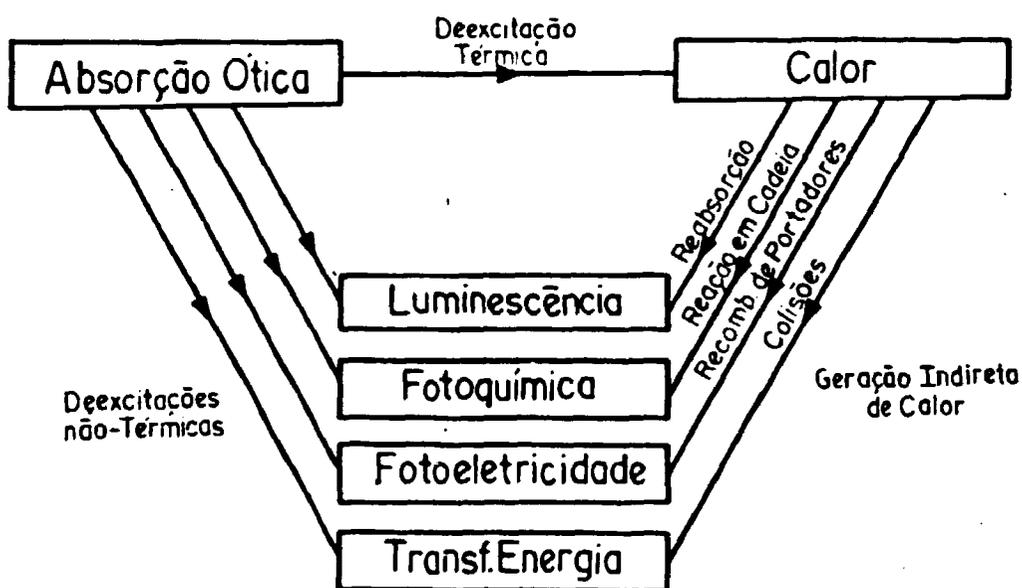


FIGURA 1. Processos de transformação de luz em calor/fonons²⁰.

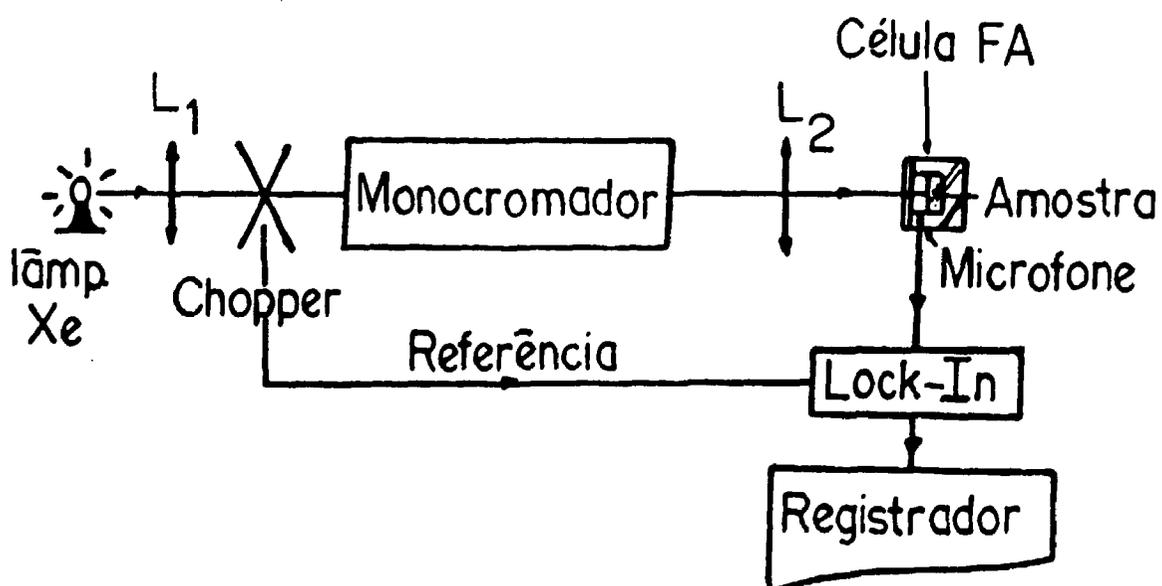


FIGURA 2. Esquema de detecção do sinal fotoacústico.

A Figura 2 mostra o esquema da geração e detecção do sinal fotoacústico. Neste sistema, o sinal gerado na amostra, propaga-se no gás e é detectado por um microfone de eletreto, sendo então amplificado por um lock-in, que usa como referência o sinal gerado pelo chopper. O sinal de saída é monitorado por um registrador.

A intensidade do sinal fotoacústico é dada por:

$$i_{FA}(\lambda) = K \cdot \beta(\lambda) \cdot i_0(\lambda) \cdot f(\lambda)$$

onde:

K - constante de proporcionalidade que depende da geometria da célula e sistema de detecção;

$\beta(\lambda)$ - coeficiente de absorção ótica;

λ - comprimento de onda da radiação incidente;

i_0 - intensidade da radiação incidente;

$f(\lambda)$ - fator de eficiência de conversão da energia luminosa em calor;

$$f(\lambda) = \frac{E_T}{E_0} ;$$

E_T - energia térmica;

E_0 - energia luminosa incidente.

Isso mostra que o sinal fotoacústico é proporcional ao coeficiente de absorção ótica. Esta propriedade permite uma série de aplicações como^{2,20,21}:

- espectroscopia fotoacústica: o espectro de absorção é obtido variando o comprimento de onda de excitação para produzir uma variação correspondente na resposta acústica;

- monitoramento de deexcitações: a eficiência quântica para a deexcitação térmica é variada (mudando concentrações, temperatura, campo elétrico, etc.) para inferir a eficiência quântica de um canal complementar;
- sensoriamento de propriedades físicas: as ondas acústicas ou térmicas geradas na amostra são usadas para sensorar fluxos sub-superfícies, estruturas laminares, composição do material ou cristalinidade, mudança, ou perfil piezoelétrico, velocidades do som, razões de fluxo, temperaturas, etc.
- geração de movimento mecânico: pulsos fotoacústicos ou ondas de choque podem gerar movimento mecânico eficientemente.

Enquanto técnica podemos classificar a espectroscopia fotoacústica de duas formas:

- i. quanto à dependência temporal da fonte de luz de excitação:
 - fontes contínuas moduladas: lâmpadas de Xe, Na, Hg, cw laser, cw dye laser.
 - fontes pulsadas: Xe flash lamp, dye laser pulsado.
- ii. quanto à forma de detecção do sinal:
 - direta^{2,20,21}: quando a onda acústica é detectada por um detector piezoelétrico acoplado a amostra ou imerso nela (líquido).
 - indireta^{21,22}: quando o sinal gerado na amostra (fonons/calor) é transmitido a um gás (ou líquido) onde o sinal é detectado por um microfone ou detector piezoelétrico.

2.1.3. Descrição fenomenológica ("Modelo do pistão a gás")

Nesse modelo²¹, as vibrações mecânicas produzidas no sólido e transmitidas ao gás são consideradas muito menores do que as produzidas no gás pelo calor transmitido do sólido a uma pequena camada ($\sim 1\text{mm}$) de gás próxima à superfície do sólido. O resto do gás comporta-se como sendo comprimido (bombeado) adiabaticamente. A Figura 3 mostra um diagrama esquemático de uma célula fotoacústica.

Material
de fundo

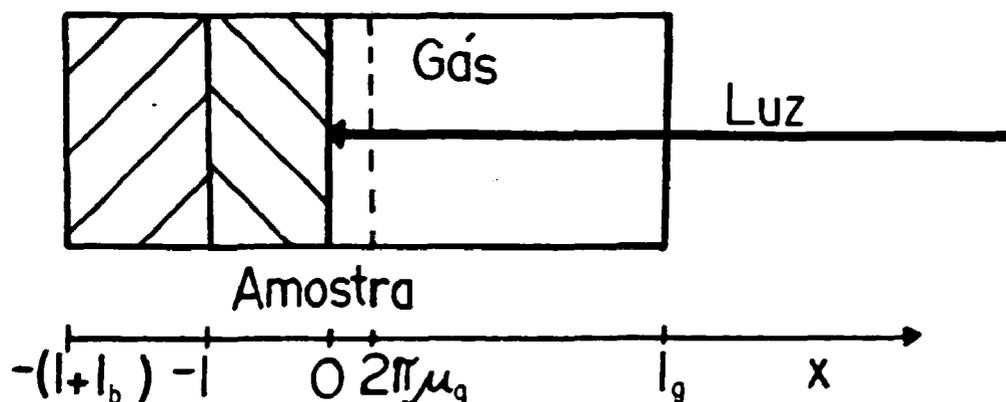


FIGURA 3. Diagrama esquemático da célula fotoacústica.

Definimos os parâmetros:

μ_f = comprimento de difusão térmica (cm)

K_f = condutividade térmica (cal/cm.s. $^{\circ}\text{C}$)

ρ_f = densidade (g/cm 3)

C_f = calor específico (cal/g $^{\circ}\text{C}$)

α_f = difusividade térmica

$$\alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i \cdot c_i} \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

a_i = coeficiente de difusão térmica (cm^{-1})

$$c_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{1/2}$$

= frequência de modulação da luz incidente

ϕ = variação da temperatura.

Os índices i referem-se a s , l , g e b (para sólido, líquido, gás e material de fundo).

Usando a intensidade do campo luminoso na célula como:

$$I(\lambda, x, t) = \frac{1}{2} \cdot I_0(\lambda) \cdot [1 + \cos(\omega \cdot t)] \cdot e^{(-\beta \cdot x)} \quad (\text{W/cm}^3)$$

A densidade de calor produzida em um ponto x da amostra será:

$$S = \frac{\partial I}{\partial x}$$

$$S = \frac{1}{2} \cdot \beta \cdot I_0 \cdot (1 + \cos(\omega \cdot t)) e^{(-\beta \cdot x)}$$

A equação de difusão térmica será:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t} - \beta e^{(-\beta \cdot x)} [1 + e^{i\omega t}], \quad -l \leq x \leq 0$$

$$B = \frac{\beta \cdot I_0 \cdot f}{2 \cdot k_s}$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad 0 \leq x \leq l_g$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad -(\ell + \ell_b) \leq x \leq -\ell$$

Com as seguintes condições de contorno

- temperaturas iguais em $x = 0$ e $x = -\ell$;
- temperaturas tendendo a zero em $x = -(\ell + \ell_b)$ e $x = \ell_g$;
- fluxos de calor iguais em $x = 0$ e $x = -\ell$;

obtemos para o gás

$$\phi_g(x, t) = \left(1 - \frac{x}{\ell_g}\right) \cdot \theta_0 + \theta \cdot e^{(-\sigma_g \cdot x + i \cdot \omega \cdot t)} \quad 0 \leq x \leq \ell_g$$

onde:

$$\sigma_g = (1 + i) \cdot a_g$$

$$\theta = \frac{\beta \cdot I_0}{2 \cdot k_s \cdot (\beta^2 - \sigma_s^2)} \cdot \frac{(r-1) \cdot (b+1) \cdot e^{\sigma_s \cdot \ell} - (r+1) \cdot (b-1) \cdot e^{-\sigma_s \cdot \ell} + 2 \cdot (b-r) \cdot e^{-\alpha \cdot \ell}}{(g+1) \cdot (b+1) \cdot e^{\sigma_s \cdot \ell} - (g-1) \cdot (b-1) \cdot e^{-\sigma_s \cdot \ell}}$$

$$b = \frac{k_b \cdot a_b}{k_s \cdot a_s}$$

$$g = \frac{k_g \cdot a_g}{k_s \cdot a_s}$$

$$r = \frac{(1-i) \cdot \beta}{2 \cdot a_s}$$

Como sō nos interessa a parte alterna-
da, temos:

$$\phi_{AC} = \theta \cdot e^{(-\sigma_g \cdot x + i \cdot \omega \cdot t)}$$

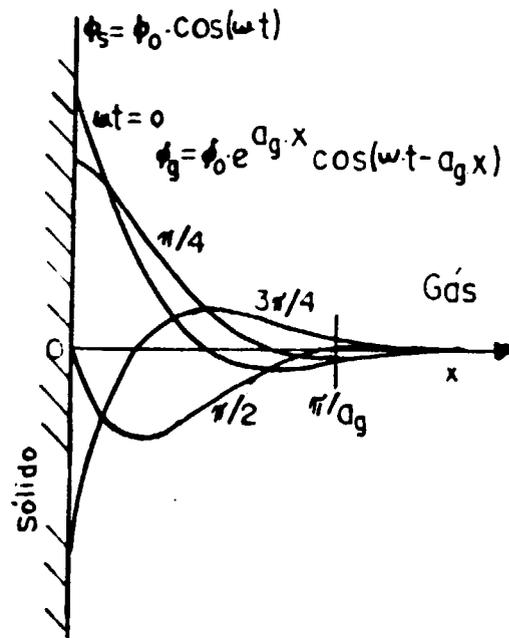


FIGURA 4. Distribuição espacial da temperatura dependente do tempo dentro de uma lâmina de gás adjacente à superfície do sólido²¹.

A Figura 4 mostra que para $x > \frac{\pi}{\sigma_g}$ não há praticamente variação da temperatura do gás.

A temperatura média da lâmina pode ser calculada de:

$$\bar{\phi}(+) = \frac{1}{2\pi \cdot \mu_g} \cdot \int_0^{2\pi \cdot \mu_g} \phi_{AC}(x, t) \cdot dx$$

$$\bar{\phi}(+) = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi} \cdot \theta \cdot e^{(i \cdot \omega \cdot t - \frac{\pi}{4})}$$

A variação da pressão no gás pode ser calculada usando-se a lei do gás ideal

$$\frac{\partial V}{V_0} = \frac{\partial T}{T_0}$$

onde: ∂V - variação do volume da lâmina de gás

V_0 - volume inicial da lâmina de gás

∂T - variação da temperatura da lâmina de gás

T_0 - temperatura inicial da lâmina de gás.

Considerando-se:

$$\partial V = A \cdot \partial x$$

$$\partial T = \bar{\phi}(+)$$

$$V_0 = 2\pi \cdot \mu \cdot A$$

A - área da amostra.

obtêm-se:

$$\partial x = \frac{\theta \cdot \mu_g}{\sqrt{2} \cdot T_0} \cdot e^{(i \cdot \omega \cdot t - \frac{\pi}{4})}$$

Assumindo-se que o resto do gás responde adiabaticamente:

$$P.V = \text{cte}$$

$$\partial P = \gamma \frac{\partial V}{V_0}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$p(t) = \frac{\gamma P_0 \cdot \partial x(t)}{l_g} = Q \cdot e^{(i \cdot \omega \cdot t - \pi/4)}$$

$$Q = \frac{\alpha \cdot I_0 \cdot \gamma \cdot P_0}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot k_s \cdot l_g \cdot a_g \cdot I_0 (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \frac{(r-1) \cdot (b+1) e^{\sigma_s \cdot l} - (r+1)(b-1) e^{-\sigma_s \cdot l} + 2(b-r) e^{-\alpha \cdot l}}{(g+1) \cdot (b+1) \cdot e^{\sigma_s \cdot l} - (g-1)(b-1) e^{-\sigma_s \cdot l}}$$

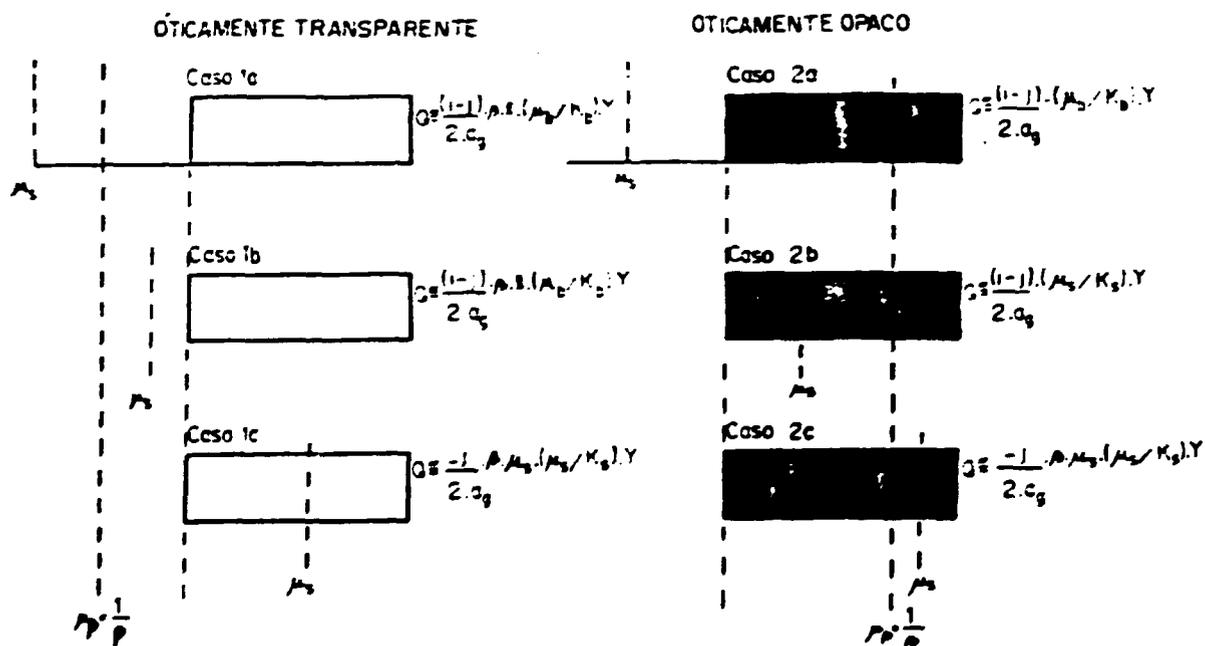


FIGURA 5. Representação esquemática dos casos especiais do efeito fotoacústico em sólidos²¹.

Essa é uma fórmula de difícil interpretação. O quadro da Figura 5 mostra uma série de aproximações da constante Q.

Nos casos 2a e 2b, o sinal fotoacústico é independente do coeficiente de absorção ótica, e diremos que o sinal fotoacústico nessas situações está saturado.

Nos casos 1c e 2c, o sinal fotoacústico é dependente de $\omega^{-3/2}$ enquanto nos outros casos é dependente de ω^{-1} .

O modelo do "pistão a gás" esconde muito dos processos presentes, despreza a geometria (é unidimensional), a onda acústica oriunda da amostra, efeitos de viscosidade, etc. Entretanto, é suficiente para a compreensão dos processos envolvidos.

2.2. OS LANTANÍDEOS USADOS COMO DOPANTES DE CRISTAIS IÔNICOS

Os cristais iônicos dopados com íons Terras Raras (TR) são importantes na construção de Lasers de estado sólido. Com esses cristais constroem-se Lasers de alta potência com linhas de emissão finas e comprimento de onda variando com o dopante.

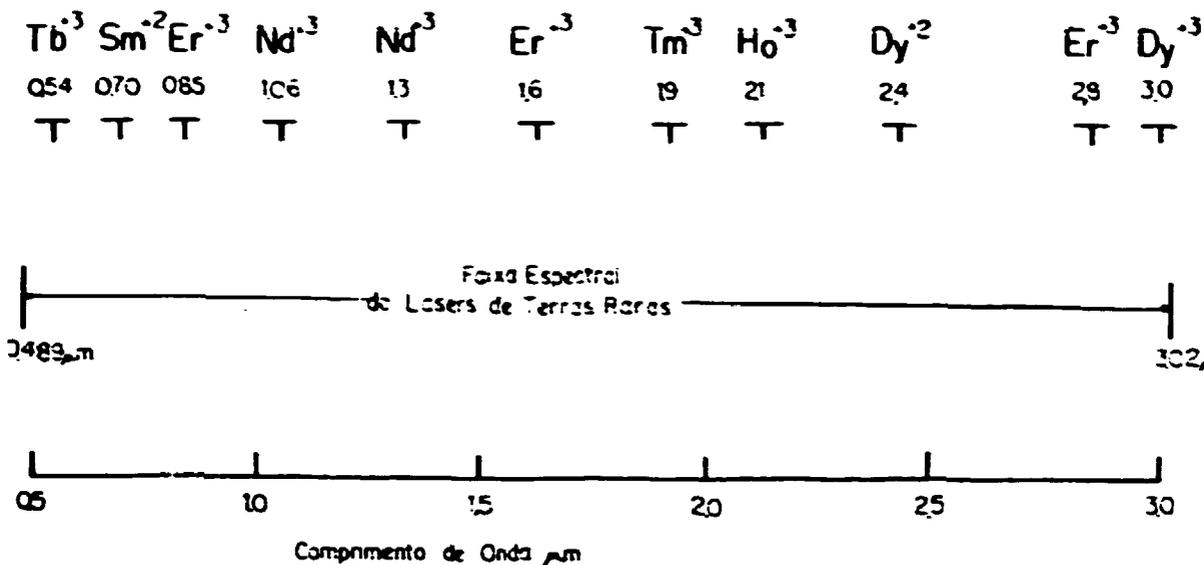


FIGURA 6. Faixa espectral e comprimento de onda de Lasers de Terras Raras²³.

Como podemos observar na Figura 6, variando-se o dopante e o hospedeiro, é possível se obter ação laser entre 0,5 e 3,0 μ m. Isto faz com que esses materiais sejam importantes em aplicações tais como:

- . uso em laboratórios de pesquisa (espectroscopia ótica, ótica não-linear, holografia, interação laser-plasma, fusão por confinamento inercial, medicina);
- . processamento de materiais (corte, solda, furação);
- . comunicação (ótica integrada, transmissão de altas razões de dados, sistemas de comunicação por satélite);
- . militares (mira, telemetria).

Os elementos chamados lantanídeos são quatorze e quando neutros possuem em comum o fato de 54 de seus elétrons preencherem camadas completas como em um átomo

Xe, níveis $4f^n$ (n de 1 a 14) incompletos e 2 ou 3 elétrons preenchendo níveis $6s^2$ ou $5d 6s^2$ externos.

Sob a forma iônica são comuns como trivalentes, mas também são encontrados como bivalentes e monovalentes^{24,25}. As várias distribuições eletrônicas são mostradas na TABELA I.

TABELA I. Configurações eletrônicas normais de átomos (I) e íons (monovalentes-II, bivalentes-III, trivalentes-IV) lantanídeos.

Número Atômico	Lantanídeos	I	II	III	IV
58	Cério	$4f5d6s^2(G_4)$	$4f5d6s^2(G_{7/2})$	$4f^3(^3H_4)$	$4f^2(^3F_{3/2})$
59	Praseodímio	$4f^26s^2(^4I_{3/2})$	$4f^26s^2(I_4)$	$4f^2(^4I_{3/2})$	$4f^2(^3H_4)$
60	Néodímio	$4f^26s^2(^3I_2)$	$4f^26s^2(^3I_{3/2})$	$4f^2(^4I_5)$	$4f^2(^3I_{3/2})$
61	Promécio	$4f^36s^2(^6H_{5/2})$	$4f^36s^2(H_7)$	$4f^3(^6H_{5/2})$	$4f^3(^4I_4)$
62	Samário	$4f^36s^2(^4F_3)$	$4f^36s^2(^4F_{3/2})$	$4f^3(^4F_3)$	$4f^3(^6H_{5/2})$
63	Európio	$4f^36s^2(^6S_{5/2})$	$4f^36s^2(^6S_4)$	$4f^3(^6S_{5/2})$	$4f^3(^4F_3)$
64	Gadolínio	$4f^5d6s^2(^3D_2)$	$4f^5d6s^2(^3D_{5/2})$	$4f^5d(^3D_2)$	$4f^4(^6S_{7/2})$
65	Terbio	$4f^56s^2(^6H_{5/2})$	$4f^56s^2(H_3)$	$4f^5(^6H_{5/2})$	$4f^4(^4F_4)$
66	Disprósio	$4f^66s^2(^4I_8)$	$4f^66s^2(^4I_{7/2})$	$4f^6(^4I_3)$	$4f^5(^6H_{5/2})$
67	Hólmio	$4f^76s^2(^4I_{13/2})$	$4f^76s^2(^4I_2)$	$4f^7(^4I_{13/2})$	$4f^6(^4I_9)$
68	Erbio	$4f^76s^2(^3H_6)$	$4f^76s^2(^3H_{5/2})$	$4f^7(^3H_6)$	$4f^6(^4I_{13/2})$
69	Túlio	$4f^76s^2(^2F_{7/2})$	$4f^76s^2(^2F_4)$	$4f^7(^2F_{7/2})$	$4f^6(^3H_6)$
70	Ítérbio	$4f^86s^2(^1S_0)$	$4f^86s^2(^1S_{1/2})$	$4f^8(^1S_0)$	$4f^7(^2F_{7/2})$
71	Lutécio	$4f^95d6s^2(^2D_{3/2})$	$4f^96s^2(^1S_2)$	$4f^96s^2(^2S_{3/2})$	$4f^8(^1S_0)$

A blindagem imperfeita dos níveis $4f$ causa um aumento da carga nuclear efetiva levando (como forma de compensação) à contração dos níveis $4f$ que irão situar-se internamente aos níveis $5s^2 5p^6$ da estrutura do Xe. Desta

forma, os níveis $5s^2 5p^6$ atuam como cascas que blindam os níveis $4f$ do átomo das perturbações externas a ele. É importante notar que em compostos de Terras Raras trivalentes os níveis $4f$ situam-se, a pelo menos $5eV$ abaixo do topo da banda de valência o que faz com que esses níveis sejam bem definidos, apresentando larguras próximas às de um estado atômico^{24,25}.

No cálculo das energias e auto-funções do íon-livre, a hamiltoniana da interação spin-órbita (H_{SO}) é da mesma ordem da interação elétron-elétron (H_{ee}) da camada $4f$. Portanto, as funções de onda do íon-livre e suas energias são obtidas considerando-se que as camadas completas, como são esfericamente simétricas, provoquem apenas um deslocamento uniforme dos níveis de $4f^N$ e sejam ignoradas na hamiltoniana (a hamiltoniana é resolvida apenas para os N elétrons $4f$). A parte centralmente simétrica é resolvida de forma exata e a hamiltoniana $H_{SO} + H_{ee}$ é tratada como uma perturbação. Os elementos de matriz de $H_{SO} + H_{ee}$ são obtidos usando-se o conjunto de funções de base obtidos pelo acoplamento Russel-Saunders. Felizmente os valores das energias dos estados dos íons livres são conhecidos teórica e experimentalmente.

Quando usados como dopantes, os íons Terras Raras experimentam a ação do campo elétrico dos íons do hospedeiro vizinhos ao sítio onde estão localizados. Dessa forma, a degenerescência $(2J + 1)$ das auto-energias dos íons livres será levantada em algum grau, provocando a abertura dos níveis do íon livre.

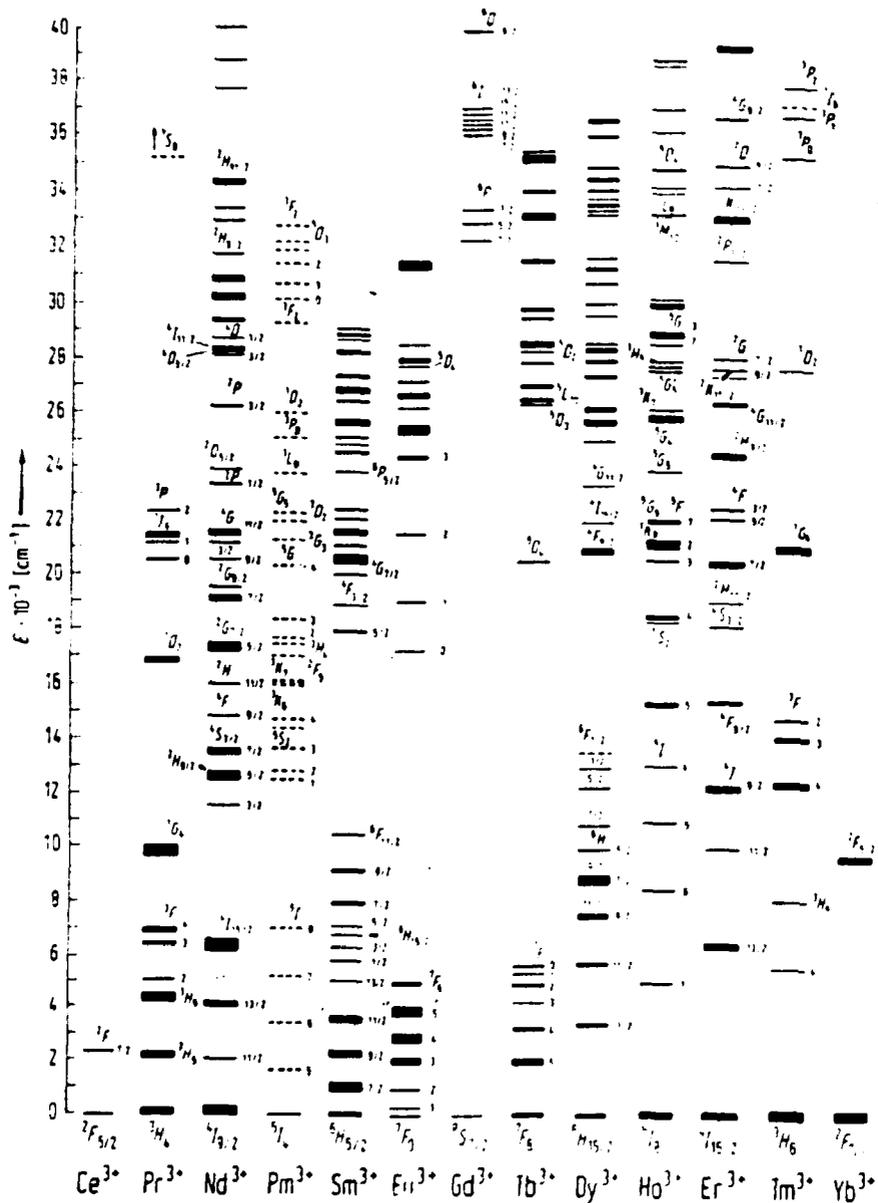


FIGURA 7. Níveis de energia para íons Terras Raras trivalentes.

A ação do campo cristalino do hospedeiro sobre os auto-estados e auto-funções do dopante é objeto de interesse, uma vez que essa interação determina as propriedades óticas do cristal. Ela é tratada sobre tres aspectos.

O número de sub-níveis em que cada termo será aberto é determinado pelo número quântico J do termo

e pela simetria do sítio onde o íon está localizado, usando-se os métodos da teoria de grupos. Quando colocados nos hospedeiros, os íons experimentam uma redução da simetria R_3 (Grupo das Rotações Tridimensionais) para a simetria do sítio onde estão localizados. Portanto, os estados do íon perturbado são esses correspondentes às representações irredutíveis do grupo de simetria do sítio nas quais o grupo R_3 é agora expandido. Esta técnica é bem conhecida e a TABELA II mostra o número de níveis em que cada termo é aberto para diferentes J e simetrias de sítio.

TABELA II. Abertura dos níveis dos íons TR^{+3} em campos cristalinos de uma dada simetria.

Simetria local	Designação Schönflies	J=0	1	2	3	4	5	6	7	8
		$2J+1=1$	3	5	7	9	11	13	15	17
Cúbica	O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal	$D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Ortorrômbico	D_{2h}, C_{2v}, D_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclínico	C_{2h}, C_3, C_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclínica	C_i, C_1	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		$J=1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$
		$2J+1=2$	4	6	8	10	12	14	16	18
Cúbica	O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Outras		1	2	3	4	5	6	7	8	9

Devido à blindagem parcial dos níveis $5s^2 5p^6$ sobre os $4f^N$, a abertura por efeito Stark dos níveis do íon livre é pequena ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$). Os potenciais da intera

ção elétron-elétron e spin-órbita são da mesma ordem de grandeza ($V_{SO} = V_{ee}$), mas muito maiores do que o potencial do campo cristalino ($V_{SO}, V_{ee} \gg V_{CR}$). Assim, o potencial do campo cristalino é tratado com uma perturbação dos estados do íon livre, o número quântico J é considerado um bom número quântico e os estados do íon perturbado serão combinações lineares das (L, S, J, J_z) auto-funções do momento total $J = L + S$ ²⁶. A Figura 8 ilustra o processo de abertura do nível 4I do Nd^{+3} em $Y_3Al_5O_{12}$.

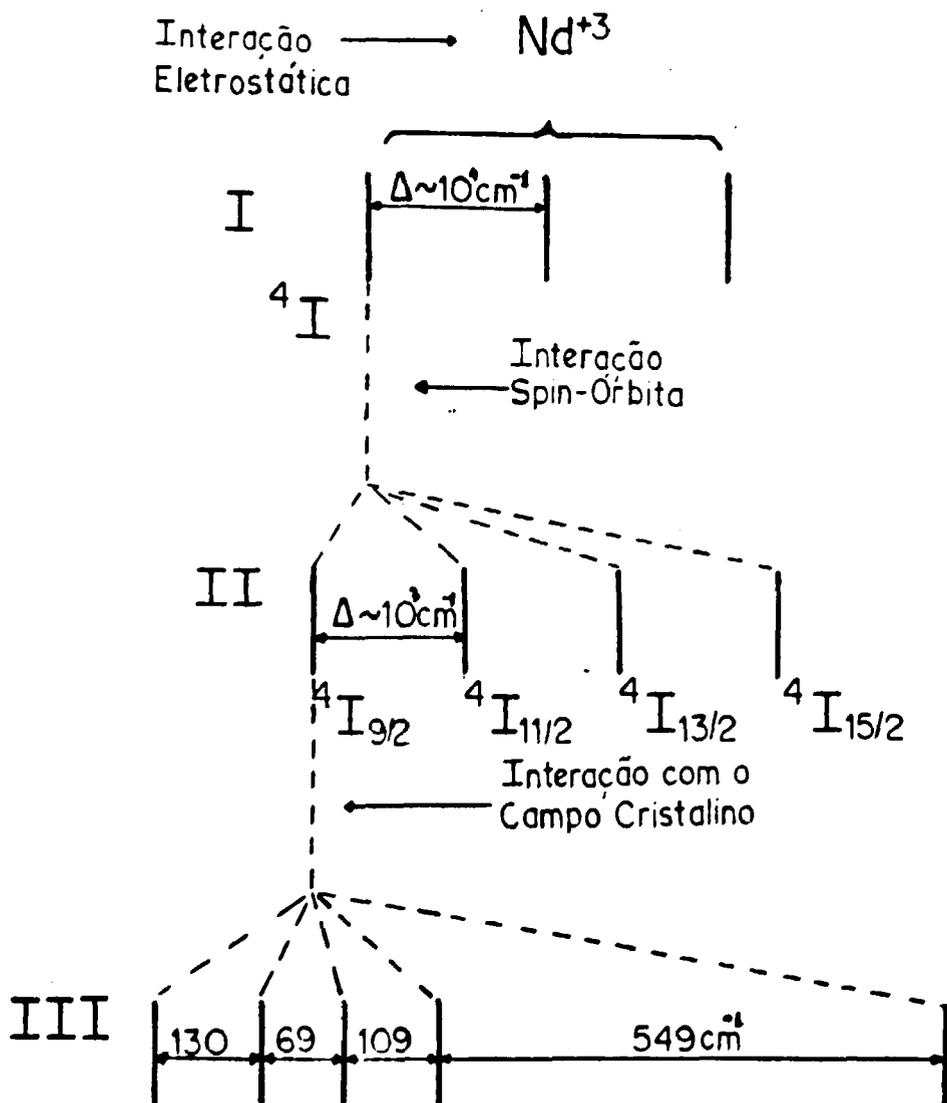


FIGURA 8. Esquema de abertura de níveis dos íons Nd^{+3} em um cristal de $Y_3Al_5O_{12}$ ²⁶.

Como o campo \bar{e} fraco, os centros de gravidade das configurações de um mesmo íon em diferentes hospedeiros diferem apenas por uns poucos cm^{-1} . Na Figura 9 temos o espectro de fluorescência da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em diferentes hospedeiros. Nos dois óxidos é possível observar as diferentes linhas que aparecem por efeito Stark. Nos vidros observamos uma banda larga que é devida aos diferentes sítios (intensidades do campo cristalino) e simetrias nos quais o íon pode estar localizado.

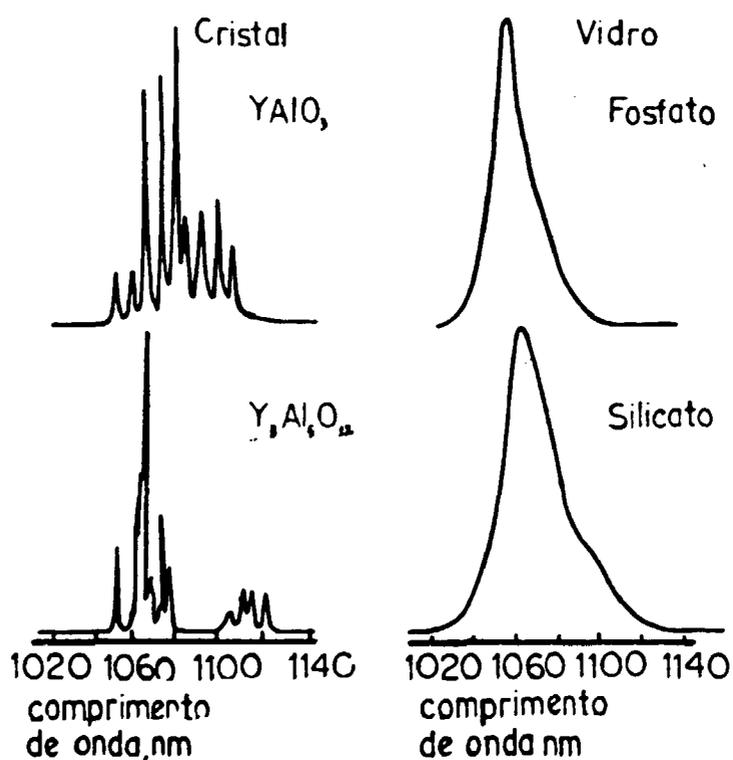


FIGURA 9. Comparação do espectro de fluorescência do Nd^{+3} em diferentes cristais de óxidos e vidros a 300K^{27} .

O tamanho da abertura por efeito Stark dos níveis do íon Terra Rara em cada hospedeiro irá depender da simetria e intensidade do campo no sítio onde o íon está localizado. O cálculo exato dessa abertura é dificultado pela complexidade dos processos envolvidos e utiliza-se um es-

quema de parametrização como forma de absorver a intensidade do campo em parâmetros experimentais que são usados para comparação com os modelos teóricos propostos. HUFFNER²⁴ propõe um modelo, no qual:

- . os íons estão estáticos em suas posições cristalográficas;
- . as cargas dos íons do cristal são tratadas como distribuições de carga;
- . os elétrons 4f são tratados como independentes.

O campo cristalino é então escrito como:

$$V = \sum \int \frac{e_j \cdot \rho(R) \cdot d\tau}{|R - r_j|}$$

onde: . o somatório é sobre os $4f^n$ elétrons

- . $\rho(R)$ - densidade eletrônica dos íons do cristal
- . R - vetor posição dos íons do cristal construído usando a impureza como referência
- . e_j - elétrons da impureza
- τ - volume da impureza.

Expandindo $\frac{1}{|R - r_j|}$ em polinômios de Legendre, temos:

$$\frac{1}{|R - r_j|} = \sum \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} P_K(\cos(R, r_j))$$

com: $r_{<}$ - menor raio dos i elétrons

$r_{>}$ - maior raio dos i elétrons

$\cos(R, r_j)$ - cosseno do ângulo entre R e r_j

$P_K(\cos(R, r_i))$ - polinômios de Legendre

$$P_K(\cos \omega_{1,2}) = \frac{4\pi}{2K+1} \cdot \sum_q Y_{Kq}^*(\theta_1, \psi_1) \cdot Y_{Kq}(\theta_2, \psi_2)$$

Y_{Kq} - harmônicos esféricos

Assim:

$$V = -\sum_{K,i} e_i \cdot \int \rho(R) \cdot P_K(\cos(R, r_i)) \cdot \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} \cdot d\tau$$

$$V = -\sum_{K,q,i} e_i \cdot \int \rho(R) \cdot \frac{4\pi}{2K+1} \cdot (-1)^q \cdot Y_{Kq}(\theta_i, \psi_i) \cdot Y_{K,q}(\theta, \psi) \cdot \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} \cdot d\tau$$

$$\text{Usando: } C_{Kq} = \left(\frac{4\pi}{2K+1}\right)^{1/2} Y_{Kq}$$

$$V = \sum_{K,q,i} e_i \cdot \int (-1)^q \cdot \rho(R) \cdot C_{K,q}(\theta_i, \psi_i) \cdot C_{K,q}(\theta, \psi) \cdot \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} \cdot d\tau$$

θ_i, ψ_i - coordenadas angulares do i -ésimo elétron $4f^n$

θ, ψ - coordenadas angulares dos íons vizinhos.

Reescrevendo V , temos:

$$V = \sum_{K,q,i} B_{K,q} \cdot C_{K,q}(\theta_i, \psi_i)$$

$$B_{K,q} = -e_i \int (-1)^q \rho(R) C_{K,-q}(\theta, \psi) \cdot \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} \cdot d\tau$$

É importante notar que a integral é calculada nas coordenadas dos íons do hospedeiro. Assim, os parâmetros B_{Kq} são dependentes da estrutura cristalina e distribuição eletrônica do hospedeiro.

Os termos $C_{K,q}(\theta_i, \psi_i)$ são dependentes do dopante. Numa outra notação, expande-se V como:

$$V = \sum_{K,q,i} A_{K,q} \cdot P_{K,q}(x_i, y_i, z_i)$$

Onde os $A_{K,q}$ relacionam-se com os $B_{K,q}$ ²⁴ e os $P_{K,q}$ com os $Y(\theta_i, \psi_i)$.

Os elementos de matriz serão do tipo:

$$\langle f^{N,S,L,J,M_J} | V | f^{N,S',L',J',M_{J'}} \rangle = \sum_{K,q} B_{K,q} \langle f^{N,S,L,J,M_J} | U_{Kq} | f^{N,S',L',J',M_{J'}} \rangle \cdot \langle f | C_K | f \rangle$$

$\langle f | C_K | f \rangle \rightarrow$ fator de normalização

Dessa forma, os B_{Kq} são tratados como parâmetros ajustáveis e os $\langle || \rangle$ são calculados usando-se as funções de onda do íon-livre. Esses últimos são calculados por métodos computacionais e são encontrados facilmente em tabelas.

As transições formadas por dipolo elétrico, para íon isolado, seguem as seguintes regras de seleção:

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$|\Delta L| \leq 2l$$

$$|\Delta J| \leq 2l \quad (|\Delta J| \leq 6 \text{ para } f^N)$$

A regra de seleção $\Delta l = \pm 1$ diz que para configurações $4f^N$ s \bar{o} existem transi \tilde{c} o \tilde{e} s para n'd ou n'g. As regras para $\Delta S = 0$ e $|\Delta L| \leq 2l$ ser \tilde{a} o violadas pela intera \tilde{c} o \tilde{e} Spin- \tilde{O} rbita e $|\Delta J| \leq 2l$ valer \tilde{a} enquanto J permanecer como um bom n \tilde{u} mero qu \tilde{a} ntico, o que \tilde{e} usual para \tilde{i} ons TR^{+3} .

Para cristais biaxiais, uma regra de sele \tilde{c} o \tilde{e} adicional \tilde{e} necess \tilde{a} ria. Nela, s \tilde{a} o primeiro calculadas as representa \tilde{c} o \tilde{e} s irredut \tilde{i} veis correspondentes a cada n \tilde{u} mero qu \tilde{a} ntico J e a simetria do s \tilde{i} tio. Das tabelas de caracteres da simetria obtem-se as representa \tilde{c} o \tilde{e} s irredut \tilde{i} veis correspondentes ao operador dipolo el \tilde{e} trico P para as polariza \tilde{c} o \tilde{e} s σ e π .

Assim, se Γ_1 e Γ_2 s \tilde{a} o as representa \tilde{c} o \tilde{e} s irredut \tilde{i} veis correspondentes \tilde{a} s polariza \tilde{c} o \tilde{e} s σ e π , para uma transi \tilde{c} o \tilde{e} $\Gamma_i \rightarrow \Gamma_j$, teremos, por argumentos da teoria de grupos, a seguinte regra de sele \tilde{c} o \tilde{e} (Γ_i, Γ_j s \tilde{a} o representa \tilde{c} o \tilde{e} s irredut \tilde{i} veis correspondentes a J e J').

$$\Gamma_i \times \Gamma_j = \sum_n A_n \Gamma_n \quad (\text{produto das representa \tilde{c} o \tilde{e} s irredut \tilde{i} veis correspondentes aos n \tilde{i} veis i e j})$$

E teremos: transi \tilde{c} o \tilde{e} - π polarizada - $A_1 = 0, A_2 \neq 0$
 - σ polarizada - $A_1 \neq 0, A_2 = 0$
 - π, σ polarizada - $A_1 \neq 0, A_2 \neq 0$
 proibida - $A_1 = A_2 = 0$.

As transi \tilde{c} o \tilde{e} s formadas por dipolo el \tilde{e} trico observadas nos materiais dopados com TR^{+3} s \tilde{a} o intra-camadas $4f^N$ do \tilde{i} on TR^{+3} e portanto, proibidas j \tilde{a} que s \tilde{a} o transi

ções entre estados de mesma paridade. Entretanto, a ação do campo cristalino do hospedeiro provoca uma mistura dos estados das outras configurações (n'd ou n'g). Assim, os estados do íon perturbado serão escritos como:

$$\langle A | = \langle 4f^N, \Psi, J, J_z | - \frac{\sum_B \langle 4f^N, \Psi, J, J_z | V_{CR}^{impar} | B \rangle \langle B |}{E(4f^N, \Psi, J, J_z) - E(B)}$$

$$| A' \rangle = | 4f^N, \Psi', J', J_z' \rangle - \frac{\sum_B | B \rangle \langle B | V_{CR}^{impar} | 4f^N, \Psi', J', J_z' \rangle}{E(4f^N, \Psi', J', J_z') - E(B)}$$

e

$$\langle A | P | A' \rangle = \frac{-\sum_B \langle 4f^N, \Psi, J, J_z | V_{CR}^{impar} | B \rangle \langle B | P | 4f^N, \Psi', J', J_z' \rangle}{E(4f^N, \Psi, J, J_z) - E(B)}$$

$$- \frac{\sum_B \langle 4f^N, \Psi, J, J_z | P | B \rangle \langle B | V_{CR}^{impar} | 4f^N, \Psi', J', J_z' \rangle}{E(4f^N, \Psi', J', J_z') - E(B)}$$

Onde a soma é sobre todos os estados da configuração B de paridade oposta.

$E(4f^N, \Psi, J, J_z)$, $E(4f^N, \Psi', J', J_z')$ são as energias das configurações dos elétrons nos estados fundamental e excitado. No entanto, o cálculo de $\langle | | \rangle$ é difícil visto que é necessário conhecer $E(B)$ e $| B \rangle$ bem como a parte impar do campo cristalino que é responsável pela mistura dos estados de paridade oposta.

Considerando-se que a abertura dos níveis é desprezível comparada com o intervalo energético en-

tre os níveis²⁸ os termos $E(4f^N, \Psi, J, J_z) - E(\beta)$ e $E(4f^N, \Psi', J', J_z') - E(\beta)$ serão tratados como um constante que pode ser colocada fora do somatório. A intensidade do oscilador será escrita como:

$$S_{AA'} = e^2 \sum_{J_z - J_z'} |\langle A | P | A' \rangle|^2$$

$S_{AA'}$ - intensidade do oscilador

$$S_{AA'} = e^2 \sum_{\Delta=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle 4f^N, J || U_\lambda || 4f^N, J' \rangle|^2$$

onde: Ω_λ - parâmetro de Judd-Ofelt. Absorve as diferenças de energia ΔE e os termos do campo cristalino responsáveis pela mistura de estados.

$\langle 4f^N, J || U_\lambda || 4f^N, J' \rangle$ - elemento de matriz reduzido.

Portanto, as intensidades das transições são tratadas como o somatório do produto de dois termos:

- um experimental que absorve a mistura de estados das configurações;
- outro teórico e tabelado;

Obtidos os espectros de absorção de um determinado material, os parâmetros são obtidos por um ajuste com as áreas dos diversos picos observados.

2.3. A EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE LUMINESCÊNCIA

A eficiência quântica de luminescência (η) é definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos por um determinado material.

$$\eta = \frac{\text{Nº de fótons emitidos}}{\text{Nº de fótons absorvidos}} = \frac{N_e}{N_o}$$

Por isso, é parâmetro importante na caracterização de materiais luminescentes. A medida do seu valor absoluto, no entanto, é dificultada por fatores tais como a geometria do sistema de detecção do sinal ótico e sistema de processamento do sinal eletrônico.

Definindo a eficiência de conversão F da energia luminosa absorvida (E_o) em energia térmica (E_T), como:

$$F(\lambda_o) = \frac{E_T}{E_o}$$

onde: $E_o = h \cdot N_o \cdot \nu_o$

$$E_T = h(N_o \cdot \nu_o - N_e \cdot \nu_e)$$

Dessa forma:

$$N_e = \frac{E_o - E_T}{h \cdot \nu_e}$$

$$N_o = \frac{E_o}{h \cdot \nu_o}$$

$$\eta = \left(1 - \frac{E_T}{E_0}\right) \cdot \frac{v_0}{v_e} \quad \text{ou} \quad \eta = 1 - F(\lambda_0) \cdot \frac{v_0}{v_e}$$

$$\therefore F(\lambda_0) = 1 - \eta(\lambda_0, \lambda_e) \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_e}$$

O sinal Fotoacústico pode ser escrito como:

$$i_{FA}(\lambda_0) = K \cdot \beta(\lambda_0) \cdot i_0(\lambda_0) \cdot F(\lambda_0)$$

$$i_{FA}(\lambda_0) = K \cdot \beta(\lambda_0) \cdot \left\{ i_0(\lambda_0) \cdot \left[1 - \eta(\lambda_0, \lambda_e) \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_e} \right] \right\}$$

E portanto, $i_{FA} \propto \eta(\lambda_0, \lambda_e)$.

As dificuldades experimentais para a medida da E.Q.L. absoluta fizeram aparecer vários métodos^{34,35,36,37} para a sua determinação. Dois destes métodos são descritos nas secções 2.3.1³⁴ e 2.3.2³⁵. Um terceiro método híbrido dos dois primeiros é apresentado na secção 2.3.3.

2.3.1. Determinação da E.Q.L. por comparação entre os espectros fotoacústico de absorção e de excitação³⁴

Os espectros fotoacústico e de excitação são complementares com relação ao espectro de absorção. Assim, se escrevemos:

$$I_{FA}(\lambda_0) = K_{FA} \cdot \beta(\lambda_0) \cdot \left\{ 1 - \eta(\lambda_0, \lambda_e) \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_e} \right\}$$

$$I_{EX}(\lambda_0) = K_{EX} \cdot \beta(\lambda_0) \cdot \left\{ \eta(\lambda_0, \lambda_e) \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_e} \right\}$$

teremos:

$$\frac{I_{FA}(\lambda_0)}{K_{FA}} + \frac{I_{EX}(\lambda_0)}{K_{EX}} = B(\lambda_0)$$

ou

$$\frac{I_{FA}(\lambda_0)}{B(\lambda_0) \cdot K_{FA}} = 1 - \frac{I_{EX}(\lambda_0)}{B(\lambda_0) \cdot K_{EX}}$$

Portanto, os valores das ctes K_{FA} e K_{EX} podem ser obtidos de um ajuste de dados dos tres espectros com a equação acima, tratando esses parâmetros como ajustáveis.

Esses espectros apresentarão erros devidos aos sinais de fundo (B.G.) que irão deslocar a linha base desses espectros. Isso pode ser resolvido, subtraindo de cada espectro o seu sinal de fundo, o que é feito quando se usa a equação:

$$\{I_{FA}(\lambda_0^1) - I_{FA}(\lambda_0^2)\}/K_{FA} + \{I_{EX}(\lambda_0^1) - I_{EX}(\lambda_0^2)\}/K_{EX} = B(\lambda_0^1) - B(\lambda_0^2)$$

onde os superscritos 1 e 2 referem-se a diferentes comprimentos de onda de absorção dentro de uma mesma banda.

Usando-se os valores de K_{FA} e K_{EX} , assim obtidos, determina-se o valor de η com a equação:

$$\eta(\lambda_0, \lambda_e) = \left(\frac{\lambda_e}{\lambda_0}\right) \cdot \frac{\{I_{EX}/K_{EX}\}}{\left\{\frac{I_{FA}}{K_{FA}} + \frac{I_{EX}}{K_{EX}}\right\}}$$

A dependência de η com os comprimentos de onda de absorção (λ_0) e emissão (λ_e) é evidente e a E.Q.L. (η) deve variar de valor dentro da banda de absorção, entre

bandas de absorção e para cada banda e comprimento de emissão.

Se integrarmos a E.Q.L. dentro de uma banda de absorção "A", obteremos:

$$\eta_A(\lambda_e) = \int_A \eta(\lambda_e, \lambda_o) d\lambda_o \quad A - \text{banda de absorção}$$

Teremos então a E.Q.L. da banda "A" ($\eta_A(\lambda_e)$) para um determinado valor do comprimento de onda da emissão.

2.3.2. Determinação da E.Q.L. utilizando os espectros fotoacústico e da absorção e as razões de ramificação³⁵

Vamos escrever o sinal FA como:

$$I_{FA}(\lambda_o) = K_{FA} \cdot \beta(\lambda_o) \cdot \{1 - \eta(\lambda_o, \lambda_e) \cdot \frac{\lambda_o}{\lambda_e}\}$$

A razão $\frac{I_{FA}}{\beta}$ será:

$$\frac{I_{FA}(\lambda_o)}{\beta(\lambda_o)} = K_{FA} \cdot \{1 - \eta(\lambda_o, \lambda_e) \cdot \frac{\lambda_o}{\lambda_e}\}$$

Supondo que para uma determinada banda de absorção A, $\eta(\lambda_o)$ varie muito pouco de forma que possa ser aproximado a uma constante η_A^* com relação a λ_o e definindo-se a grandeza λ^* :

$$\frac{1}{\lambda^*} = \sum_i \frac{b_i}{\lambda_i^e}$$

onde: λ^* - comprimento de onda da luminescência efetivo

λ_e^{\dagger} - comprimento de onda da luminescência dos diversos canais luminescentes

b_i - razões de ramificação dos diversos canais luminescentes.

podemos escrever I_{FA}/β como:

$$\frac{I_{FA}(\lambda_0)}{\beta(\lambda_0)} = K_{FA} \cdot \left\{ 1 - \eta_A^* \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda^*} \right\}$$

e de um ajuste de dados experimentais de $\frac{I_{FA}}{\beta}$ com a equação acima pode-se obter os valores de K_{FA} (quando $\lambda_0 = 0$, $\frac{I_{FA}(\lambda_0=0)}{\beta(\lambda_0=0)} = K_{FA}$), $\frac{K_{FA}}{\lambda^*} \cdot \eta_A^*$ (igual ao coeficiente angular) e

$$\eta_A^* \text{ (qdo } \frac{I_{FA}(\lambda_0=\lambda^1)}{\beta(\lambda_0=\lambda^1)} = C, \quad \eta_A^* = \frac{\lambda^*}{\lambda^1})$$

A correção para sinais de fundo pode ser feita usando a equação:

$$\frac{I_{FA}(\lambda_0^1)}{\beta} - \frac{I_{FA}(\lambda_0^2)}{\beta} = K_{FA} \cdot \left\{ 1 - \frac{\eta_A^*}{\lambda^*} (\lambda_0^1 - \lambda_0^2) \right\}$$

O valor de η_A^* assim obtido representa uma E.Q.L. efetiva para cada banda de absorção com relação a todos os canais luminescentes, ou seja, é uma eficiência de conversão de todos os fótons absorvidos na banda em todos os fótons emitidos nos vários canais luminescentes.

O valor K_{FA} obtido pode ser usado posteriormente para o cálculo de $\eta^*(\lambda_0)$ usando:

$$\frac{I_{FA}(\lambda_0)}{B(\lambda_0)} = K_{FA} \cdot \left\{ 1 - \eta^*(\lambda_0) \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda^*} \right\}$$

ou

$$\eta^*(\lambda_0) = \frac{\lambda^*}{\lambda_0} \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{K_{FA}} \cdot \frac{I_{FA}}{B} \right\}$$

O valor de $\eta^*(\lambda_0)$, assim calculado, significará a eficiência da conversão da luz absorvida em λ_0 em fótons luminescentes emitidos nas transições. Dessa forma:

$$\eta_A^* = \int_A \eta^*(\lambda_0) \cdot d\lambda_0$$

$$\eta_A^* = \int_A \lambda^* \cdot \frac{1}{\lambda_0} \left\{ 1 - \frac{1}{K_{FA}} \cdot \frac{I_{FA}(\lambda_0)}{B(\lambda_0)} \right\} d\lambda_0$$

A E.Q.L. para uma emissão em um comprimento de onda λ_e devido a excitação em λ_0 pode ser calculada de:

$$\eta(\lambda_0, \lambda_e) = b_i(\lambda_e) \cdot \eta^*(\lambda_0)$$

$b_i(\lambda_e)$ = é razão de ramificação calculada dentro da transição luminescente

$$b_i = \int_i b_i(\lambda_e) d\lambda_e$$

$$b_i = \sum_{\lambda_e}^i b_i(\lambda_e)$$

2.3.3. Determinação da E.Q.L. utilizando as derivadas $\frac{dI_{FA}}{d\beta}$ e $\frac{dI_{EX}}{d\beta}$ de cada banda

A derivada $\frac{dI_{FA}}{d\beta}$ é:

$$\frac{dI_{FA}}{d\beta} = \frac{dI_{FA}}{d\lambda_0} \cdot \frac{1}{\frac{d\beta}{d\lambda_0}}$$

com:

$$\frac{dI_{FA}}{d\lambda_0} = K_{FA} \cdot \frac{d\beta}{d\lambda_0} \cdot \left\{ 1 - \eta(\lambda_0) \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_e} \right\} + K_{FA} \cdot \beta \cdot \frac{d}{d\lambda_0} \left\{ 1 - \eta(\lambda_0) \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_e} \right\}$$

e portanto:

$$\frac{dI_{FA}}{d\beta} = K_{FA} \cdot \left\{ 1 - \eta(\lambda_0) \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_e} \right\} + K_{FA} \cdot \beta \cdot \frac{1}{d\beta/d\lambda_0} \cdot \frac{d}{d\lambda_0} \left\{ 1 - \eta(\lambda_0) \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_e} \right\}$$

Em cada banda consideraremos que a E.Q.L. varia muito pouco de forma que pode ser considerada constante:

$$\eta(\lambda_0) \sim \text{cte}$$

$$\eta(\lambda_0) = \eta_A$$

A razão $\frac{\lambda_0}{\lambda_e}$ varia muito pouco dentro da banda e será aproximada à razão $\frac{\lambda_A}{\lambda_e}$ (λ_A - comprimento de onda médio da banda)

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_e} = \frac{\lambda_A}{\lambda_e}$$

de forma que:

$$1 - \eta(\lambda_0) \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_e} = 1 - \eta_A \cdot \frac{\lambda_A}{\lambda_e} \sim \text{cte}$$

$$\frac{dI_{FA}}{d\beta} = K_{FA} \cdot \left\{ 1 - \eta_A \cdot \frac{\lambda_A}{\lambda_e} \right\}$$

Ou seja a derivada $\frac{dI_{FA}}{d\beta}$ é constante para cada banda mas varia de banda para banda.

Da mesma forma, $dI_{EX}/d\beta$ será:

$$\frac{dI_{EX}}{d\beta} = K_{EX} \cdot \eta_A \cdot \frac{\lambda_A}{\lambda_e}$$

e a soma das razões $\frac{1}{K_{FA}} \cdot \frac{dI_{FA}}{d\beta}$ e $\frac{1}{K_{EX}} \cdot \frac{dI_{EX}}{d\beta}$ deve ser sempre igual a 1:

$$\frac{1}{K_{FA}} \cdot \frac{dI_{FA}}{d\beta} + \frac{1}{K_{EX}} \cdot \frac{dI_{EX}}{d\beta} = 1$$

o que é uma lei de conservação.

Assim, para cada banda são plotados os gráficos I_{FA}/β x I_{EX}/β , que são retas com coeficientes angulares $\frac{dI_{FA}}{d\beta}$ e $\frac{dI_{EX}}{d\beta}$. Com esses valores plota-se um gráfico $\frac{dI_{FA}}{d\beta}$ x $\frac{dI_{EX}}{d\beta}$. As constantes K_{FA} e K_{EX} serão os cruzamentos da reta com $\frac{dI_{FA}}{d\beta}$ e $\frac{dI_{EX}}{d\beta}$.

A E.Q.L. $\bar{\eta}$ finalmente calculada usando-se:

do-se:

$$\eta_A = \frac{1}{K_{EX}} \frac{dI_{EX}}{dB} \frac{\lambda_e}{\lambda_0}$$

A metodologia descrita $\bar{\eta}$ adequada a materiais que possuem apenas um canal de emissão luminescente. Em materiais com vários canais luminescentes $\bar{\eta}$ necessário uma metodologia mais elaborada.

Definiremos:

I_{EX}^j - sinal de excitação do canal j , que tem comprimento de onda da emissão λ_j .

$$I_{EX}^j = K_{EX} \cdot \beta \cdot \eta_j \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_j}$$

$\eta_j(\lambda_0)$ - E.Q.L. do canal luminescente j

O sinal FA será:

$$I_{FA} = K_{FA} \cdot \beta \cdot \left\{ 1 - \sum_i \eta_i \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_i} \right\}$$

e as derivadas com relação a β serão:

$$\frac{dI_{EX}^j}{dB} = K_{EX} \eta_j \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_j}$$

$$\frac{dI_{FA}}{dB} = K_{FA} \cdot \left\{ 1 - \sum_i \eta_i \cdot \frac{\lambda_0}{\lambda_i} \right\}$$

que obedecerão a lei de conservação:

$$\frac{1}{K_{FA}} \frac{dI_{FA}}{dB} + \frac{1}{K_{EX}} \frac{dI_{EX}^j}{dB} = 1 - \sum_{i \neq j} \eta_i \frac{\lambda_0}{\lambda_i} = 1 - Q_j(\lambda_0)$$

$$\frac{1}{K_{FA}} \frac{dI_{FA}}{dB} \cdot \frac{1}{(1-Q_j)} + \frac{1}{K_{EX}} \frac{dI_{EX}}{dB} \cdot \frac{1}{(1-Q_j)} = 1$$

onde

$$Q_j = \sum_{i \neq j} \eta_i \frac{\lambda_0}{\lambda_i}$$

A E.Q.L. do canal i será escrita como:

$$\eta_i = b_i \cdot \eta$$

com:

η = E.Q.L. total

b_i = razão de ramificação

λ_A = comprimento de onda do centro da banda de absorção A

η_j^A = E.Q.L. do canal luminescente j para absorção na banda A .

E Q_j pode ser escrito como:

$$Q_j = \eta \cdot \lambda_A \cdot \sum_{i \neq j} \frac{b_i}{\lambda_i}$$

Assim, calculadas as derivadas $\frac{dI_{FA}}{dB}$ e $\frac{dI_{EX}}{dB}$, as constantes K_{FA} e K_{EX} são obtidas do gráfico

$\frac{dI_{FA}}{dB} \cdot \frac{1}{(1-Q_j)} \times \frac{dI_{EX}}{dB} \cdot \frac{1}{(1-Q_j)}$. E a E.Q.L. é obtida da fórmula:

$$\eta_j^A = \frac{1}{K_{EX}} \frac{dI_{EX}^j}{dB} \cdot \frac{\lambda_j}{\lambda_A}$$

2.4. O NEODÍMIO USADO COMO DOPANTE DO FLUORETO DE LÍTIO ITRÍO ($\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{+3}$)

O LiYF_4 é um cristal hospedeiro de uso recente (fins da década de 60). Tem estrutura do tipo "Scheelita" (simetria C_{4h}^6) com o dopante ocupando substitucionalmente a posição do itrio, (Y^{+3}) que tem simetria S_4^{26} . Seus parâmetros de rede são $a = 5,171 \text{ \AA}$ e $c = 10,741 \text{ \AA}$. É portanto, um cristal biaxial.

A estrutura cristalina do YLF é mostrada na Figura 9'.

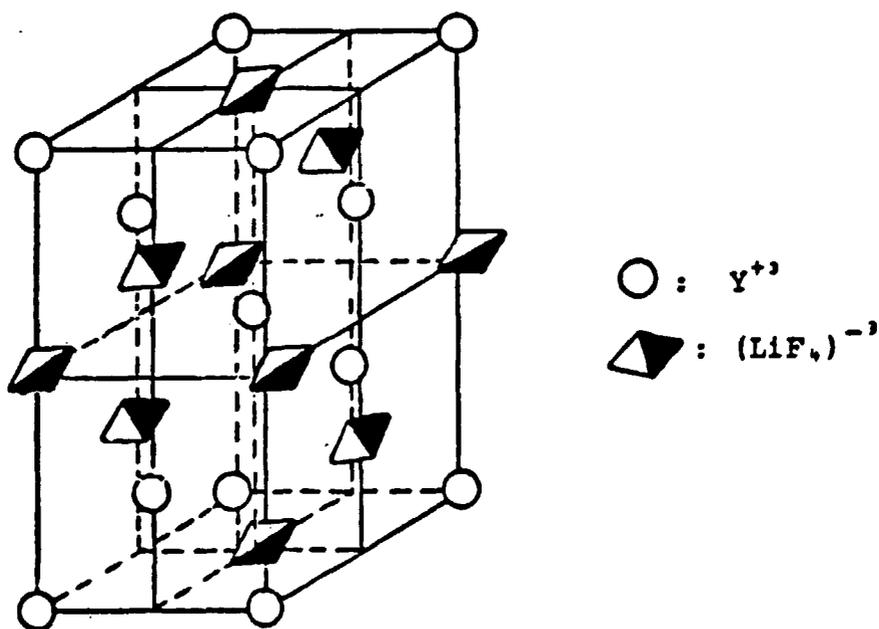


FIGURA 9'. Estrutura "Scheelita" - (simetria tetragonal).

Apresentou atividade laser com copantes tais como Ce^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Tb^{+3} , Ho^{+3} , Er^{+3} e Tm^{+3} , com comprimentos de onda de emissão laser entre $0,3225 \mu\text{m}$ ($5d \rightarrow 2F_{7/2}$ do Ce^{+3}) e $3,914 \mu\text{m}$ ($5I_5 \rightarrow 5I_6$ do Ho^{+3}).

O neodímio (Nd^{+3}) é seu principal do-
pante em concentrações menores do que 2% e emissões laser em
1,0471 μm (polarização π) e 1,053 μm (polarização σ) (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow$
 ${}^4\text{I}_{11/2}$), nos modos pulsado e contínuo. O campo cristalino
do hospedeiro abre os níveis do íon livre em $(\frac{2J+1}{2})$ sub-
níveis Stark (dobletos de Kramers) que são bem conhecidos
teórica e experimentalmente^{29,30,31,32}. O cristal dopado ab
sorve luz com comprimentos de onda entre 0,4 μm e 0,9 μm e pos
sue tres canais luminescentes principais²³.

$$0,9 \mu\text{m} \quad ({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}, \quad \beta = 0,328)$$

$$1,06 \mu\text{m} \quad ({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}, \quad \beta = 0,525)$$

$$1,35 \mu\text{m} \quad ({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}, \quad \beta = 0,143)$$

Devido ao fato do YLF ser um cristal
biaxial, as transições por dipolo elétrico obedecem às re-
gras de seleção para polarizações σ e π .

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. AMOSTRAS

A amostra utilizada é de $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$ e foi crescida pelo método Czochralski pelo grupo de crescimento de cristais do Dr. Jenssen (MIT). Foi cortada, lapidada e polida em nossos laboratórios e a orientação verificada oticamente. As dimensões da amostra são mostradas na Figura 10.

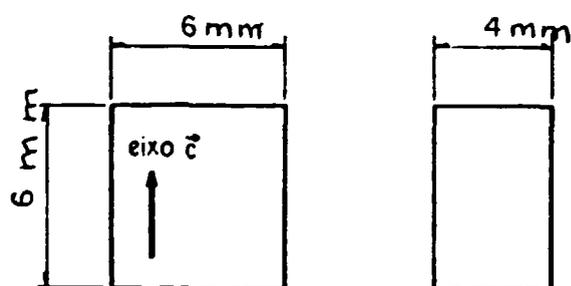


FIGURA 10. Amostra de $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$ (1% de Nd^{+3}).

A concentração de Nd^{+3} é da ordem de 1%.

3.2. ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓTICA

O espectro de absorção ótica do Nd^{+3} :YLF foi levantado utilizando-se espectrofotômetro Cary modelo 17D. Quando foram realizadas medidas polarizadas, os polarizadores foram colocados entre o feixe incidente e a amostra, e diante do feixe de referência.

O comprimento de onda da radiação incidente foi variado entre 400 e 900nm, que é a região de absorção ótica do Nd^{+3} :YLF. O espectro na região entre 700 e 900 nm foi levantado com mais detalhe visto que essa é a região onde situam-se os grupos de absorção mais intensa e visando a identificação das transições inter-níveis Stark.

3.3. ESPECTRO DE EMISSÃO

No levantamento do espectro de emissão do Nd^{+3} :YLF foi utilizado um aparato onde a luz emitida pela amostra é detectada colinearmente com a luz de excitação. Como forma de se obter maior intensidade de luz emitida, o bombeamento ótico foi feito com luz branca.

Uma lâmpada de Xe de 150W da Bausch & Lomb foi utilizada como fonte de excitação. A amostra foi colocada em uma câmara criogênica para espectroscopia (construída no IPEN), a qual permite manter a temperatura da amostra na temperatura do nitrogênio líquido (77K). A monitoração da temperatura da amostra foi feita com um termopar de Chromel-Alumel e um multímetro digital.

A luz emitida foi analisada com um monocromador SPEX de 1/2m, modelo 1870 com grade de difração com 1200gr/mm. A medida da luz monocromatizada foi feita com um detector de PbS, um amplificador lock-in EG & G, modelo 5209 e um registrador HP modelo 7100BM. Um chopper PAR, modelo 192 foi usado para modular a luz de excitação.

A Figura 11 mostra o diagrama esquemático do arranjo experimental usado para medir o espectro de emissão luminescente.

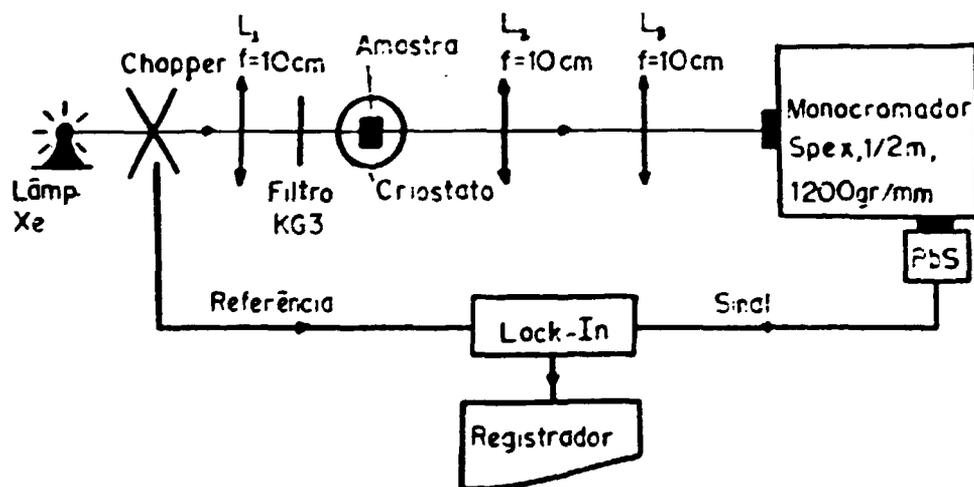


FIGURA 11. Diagrama esquemático do arranjo experimental usado para a medida do espectro de emissão luminescente.

Um filtro KG3 da Oriel foi colocado anteriormente à amostra de forma a evitar que luz de comprimentos de onda na região da emissão incidisse no monocromador e fosse detectada junto com a luz emitida pela amostra.

O espectro de emissão do $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$ foi levantado na região entre 1023nm e 1073nm, correspondente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, nas polarizações σ e π e nas temperaturas $T = 300\text{K}$ e $T = 77\text{K}$.

3.4. ESPECTRO DE EXCITAÇÃO

O espectro de excitação foi levantado usando-se um aparato semelhante ao usado no levantamento do espectro de emissão.

Foram utilizados uma lâmpada de Xe de 150W da Bausch & Lomb como fonte de excitação e um monocromador Jarrell-Ash de 1/4m, com grade de difração de 1180gr/mm, para monocromatizar a luz de excitação.

A monitoração da luz emitida pela amostra foi feita com um monocromador SPEX 1m com grade de difração com 600gr/mm e medida por um detector de PbS, um amplificador lock-in EG & G, modelo 5209. A modulação da luz foi feita com um chopper PAR, modelo 192.

A Figura 12 mostra um diagrama esquemático do arranjo experimental usado para medir o espectro de excitação.

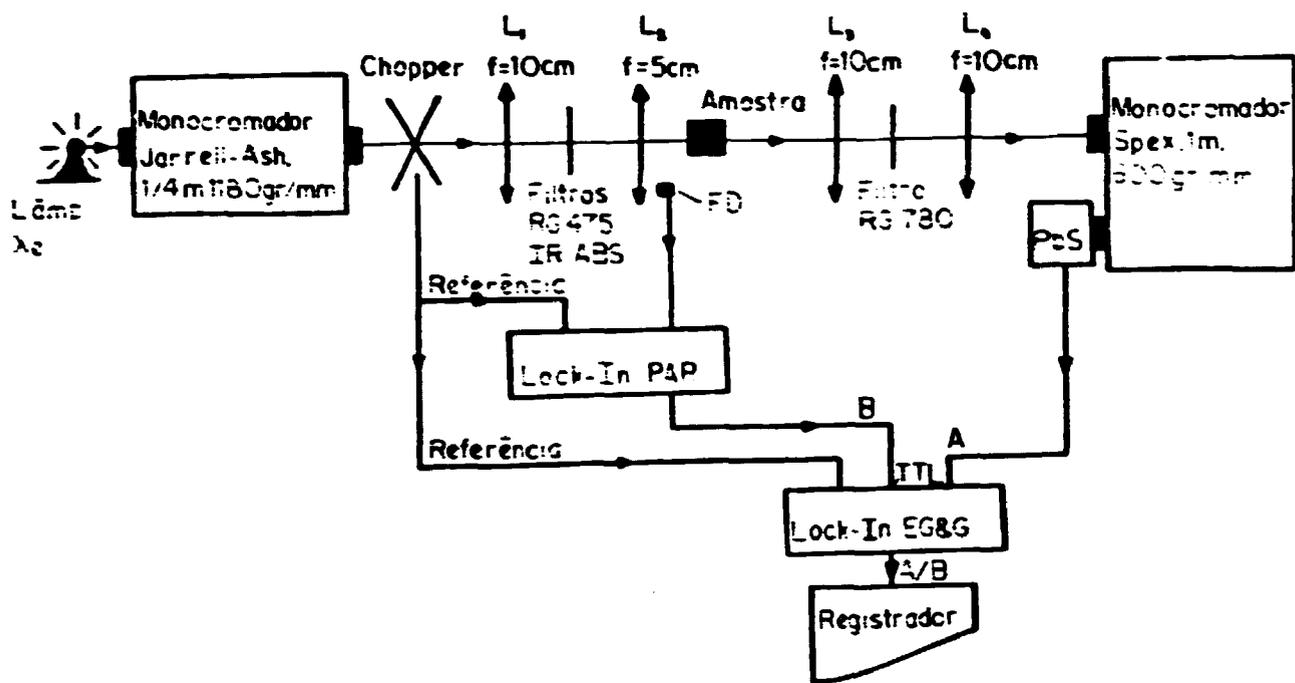


FIGURA 12. Diagrama esquemático do arranjo experimental para a medida do espectro de excitação.

A normalização do sinal de excitação é necessária devido à distribuição espectral da lâmpada de Xe, a eficiência da grade de difração e flutuações de intensidade da lâmpada. Dessa forma, foi utilizado um fotodiodo Centronic BPX65 como detector de luz. O sinal foi amplificado por um lock-in PAR, modelo 186A. O sinal de saída do lock-in PAR foi injetado na entrada TTL do lock-in EG & G, a qual permite a realização de razões entre sinais.

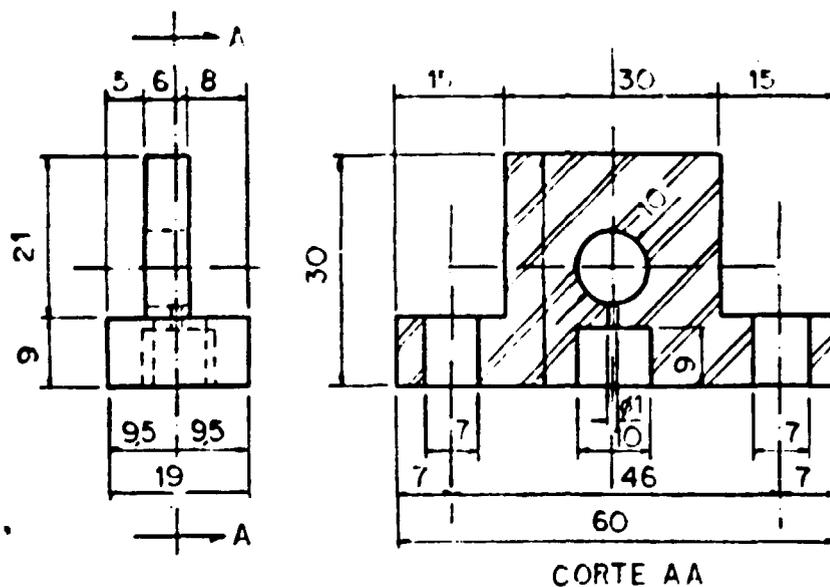
O sinal foi monitorado em $\lambda_1 = 1048,6\text{nm}$ e $\lambda_2 = 1054,8\text{nm}$ correspondentes às transições inter-multipletos $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (do $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$) mais intensas, nas polarizações σ e π , e temperatura ambiente. O comprimento de onda da luz de excitação foi variado entre 450 e 900nm.

3.5. ESPECTRO FA DE AMOSTRAS SÓLIDAS

Na obtenção do espectro FA de amostras sólidas foi utilizada uma célula FA projetada e construída em nossos laboratórios, conforme mostra a Figura 13. Assim, o volume da célula foi minimizado de forma a aumentar a sensibilidade da célula (o $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$ é muito transparente). Devido à dificuldade de se construir cavidades de forma retangular e a diversidade de dimensões da amostra, foi construída uma cavidade cilíndrica e a amostra fixada com parafina fundida. A parafina traz como vantagens a possibilidade de se esculpir cavidades FA adequadas a cada amostra, ser translúcida (diminua o sinal de fundo) e má condutora de calor. A parte de trás da célula foi construída transparente de forma a diminuir o sinal de fundo e permitir uma medida simultânea do sinal de excitação.

Foi utilizado um microfone de eletreto comercial e um pré-amplificador fez o casamento de impedâncias com um lock-in PAR, modelo 186A.

A excitação da amostra foi feita com uma lâmpada de Xe 700W da Oriel, cuja radiação era monocromática.



Material: aço inox.

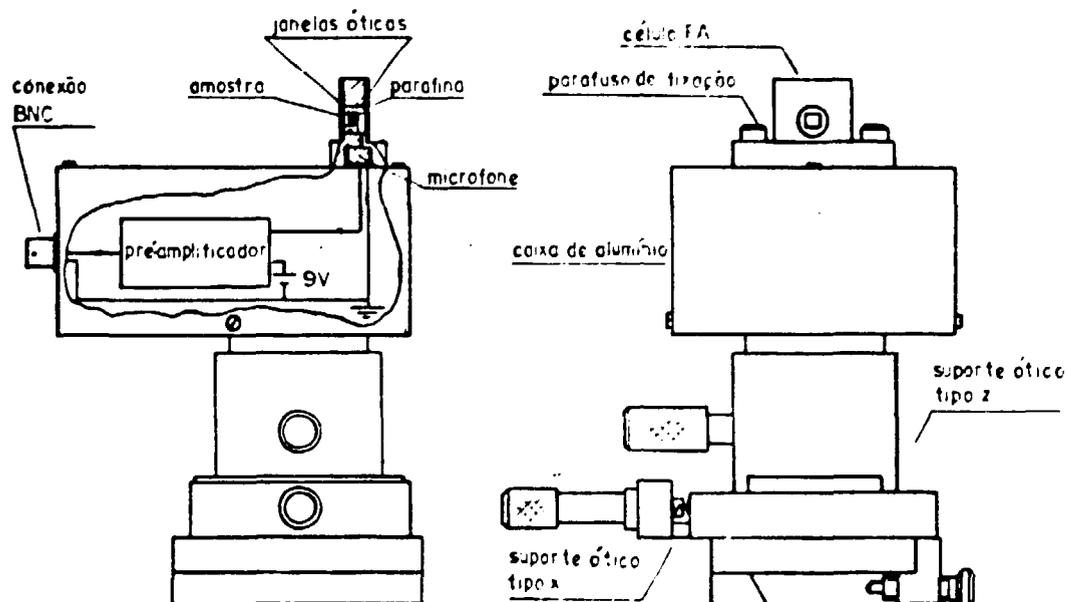


FIGURA 13. Célula fotoacústica usada para a medida do espectro de amostras sólidas.

tizada por um monocromador Jarrell-Ash de 1/4m, modelo 82462, com grade de difração de 1180gr/mm. A modulação foi feita por um chopper PAR, modelo 192.

A Figura 14 mostra o diagrama esquemático do aparato experimental utilizado.

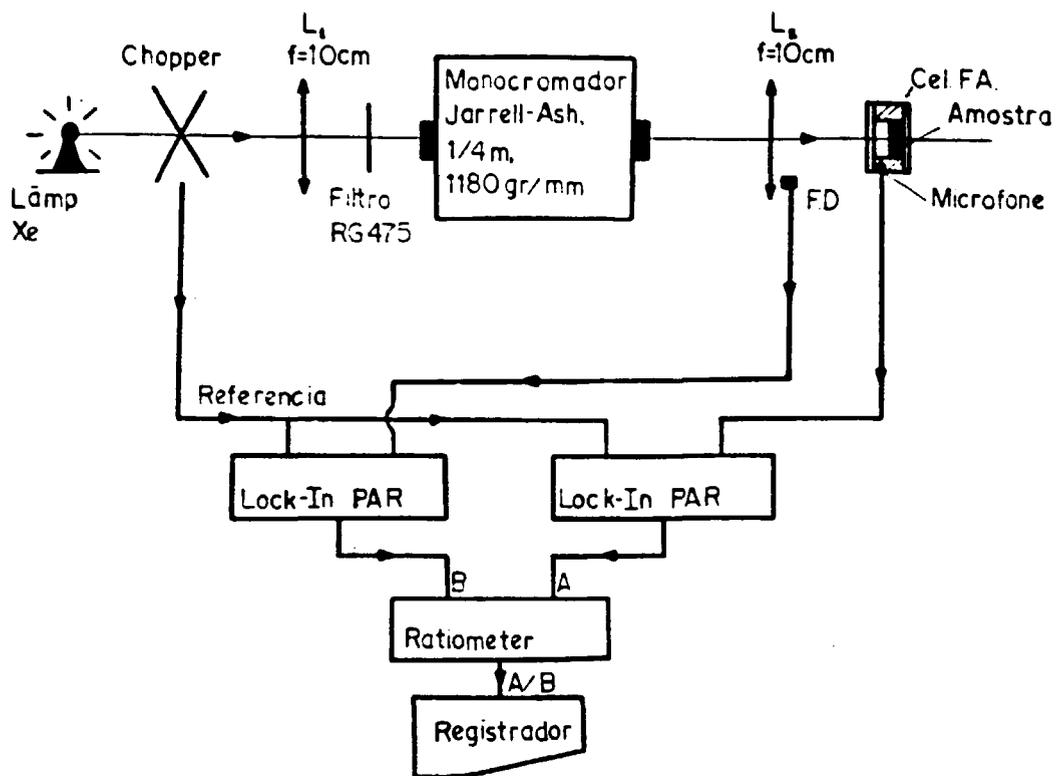


FIGURA 14. Diagrama esquemático para a medida do espectro fotoacústico de amostras sólidas.

A normalização do sinal foi feita utilizando-se um fotodiodo Centronic BPX65 e um lock-in PAR, modelo 186A, e a razão dos dois sinais foi feita para um ratio meter PAR, modelo 188. A monitoração da razão dos sinais A/B foi feita com um registrador HP, modelo 7100BM. Um filtro RG 475 da Oriel foi utilizado para evitar que a luz difratada em segunda ordem atingisse a amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓTICA

O espectro de absorção ótica do Nd^{+3} :YLF (1% de Nd^{+3}) entre 400 e 900nm é mostrado na Figura 15.

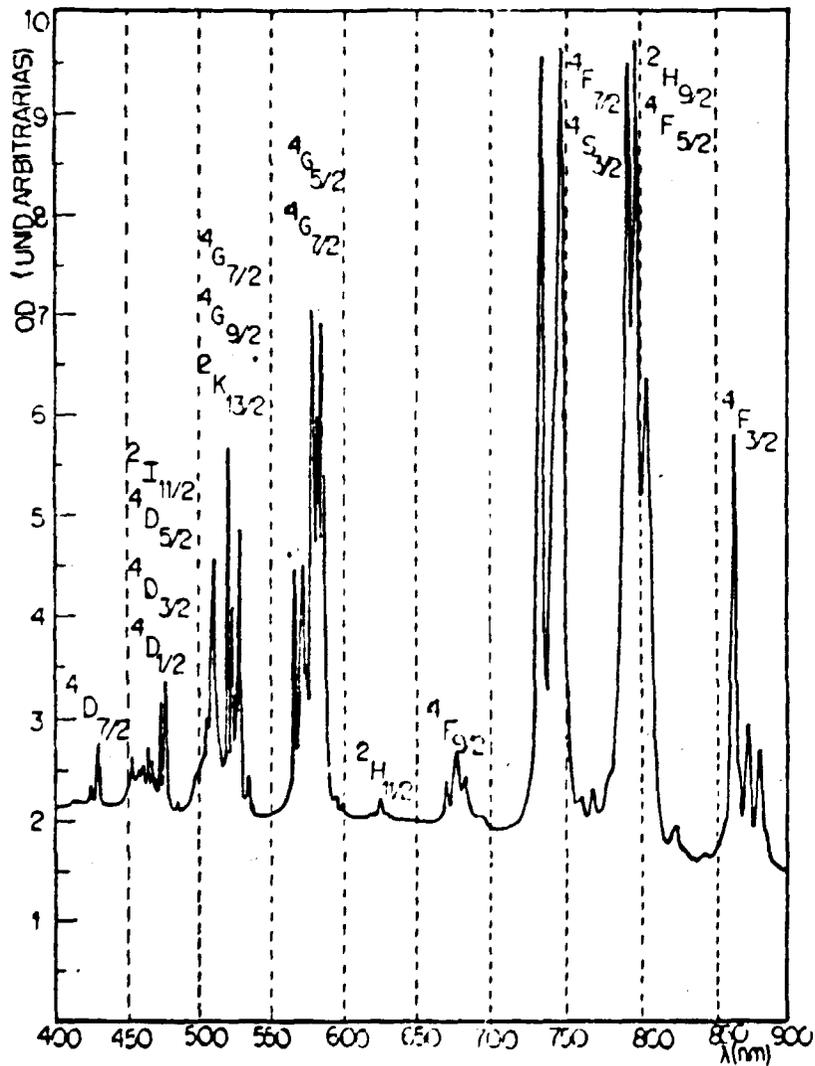


FIGURA 15. Espectro de absorção ótica do Nd^{+3} :YLF (1% de Nd), com resolução espectral maior que 1,5nm, T = 300K, face que contém o eixo \tilde{c} .

Nesse espectro, a luz incide na face do cristal que contém o eixo cristalino assimétrico \vec{c} . Os vários grupos foram identificados pela posição dos níveis do íon livre (Figura 7) (o centro de gravidade dos grupos deve coincidir com a posição do nível do íon livre) e por comparação com os valores teóricos e experimentais da literatura^{26, 29,30,31}.

As Figuras 16 e 17 mostram o espectro de absorção ótica do $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$ para comprimentos de onda entre 400 e 700nm e entre 700 a 900nm, para luz incidindo na face do cristal que contém o eixo \vec{c} , e nas polarizações σ e π . Podemos observar que os espectros são diferentes para as diferentes polarizações da luz incidente, o que é esperado para cristais biaxiais (tetraédrico)³¹.

A Figura 18 mostra o espectro de absorção ótica do $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$ para comprimentos de onda entre 700 e 900nm e nas polarizações σ e π , para luz incidindo na face do cristal perpendicular ao eixo \vec{c} . Nesse caso, a polarização da luz incidente não influencia a estrutura dos grupos (os espectros para as polarizações σ e π são iguais). Assim, a polarização da luz incidente só influenciará a estrutura do espectro quando a luz incidir em uma face do cristal que contenha um eixo assimétrico. Nessas faces a absorção ótica obedecerá regras de seleção para cada uma das polarizações da luz incidente.

O espectro de absorção ótica da transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ (para comprimentos de onda entre 850 e 900nm) é mostrado na Figura 19.

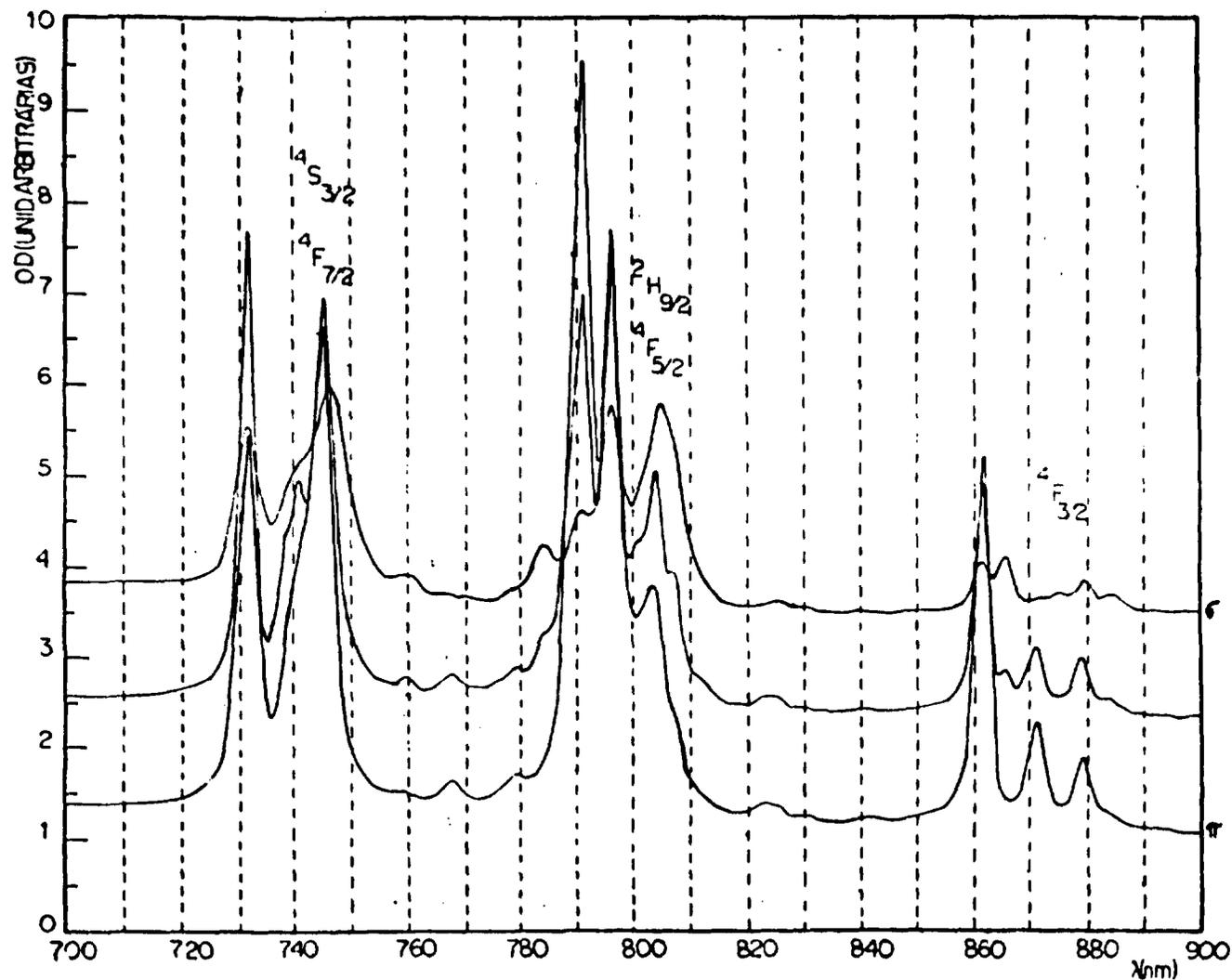


FIGURA 17. Espectro de absorção ótica do Nd³⁺:YLF (1% de Nd³⁺), nas polarizações σ e π, resolução espectral maior que 2nm, T = 300K, face do cristal que contém o eixo \vec{c} .

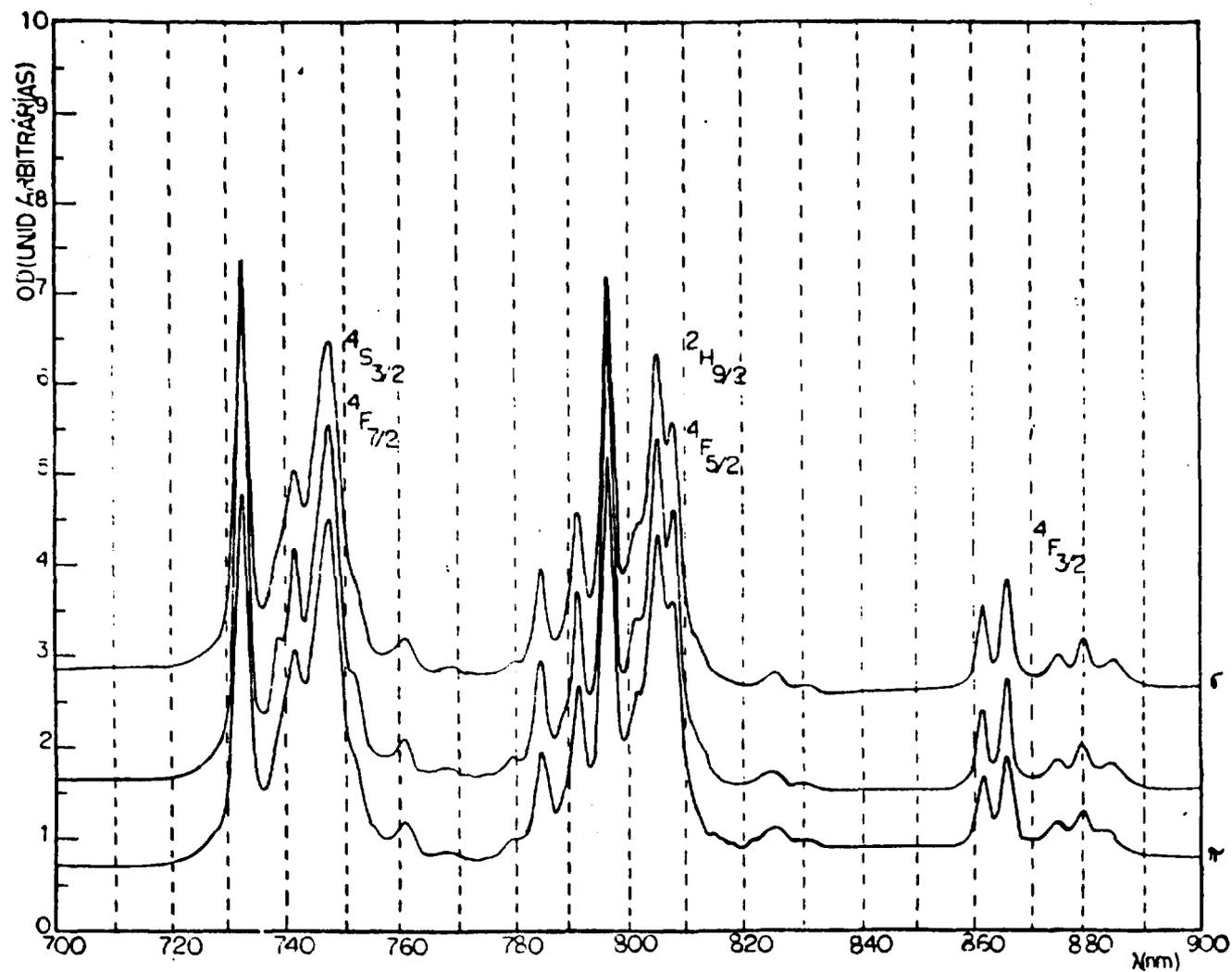


FIGURA 18. Espectro de absorção ótica do Nd³⁺:YLF (1% de Nd³⁺), nas polarizações σ e π , resolução espectral maior que 1,5nm, $T = 300K$, face do cristal perpendicular ao eixo \bar{c} .

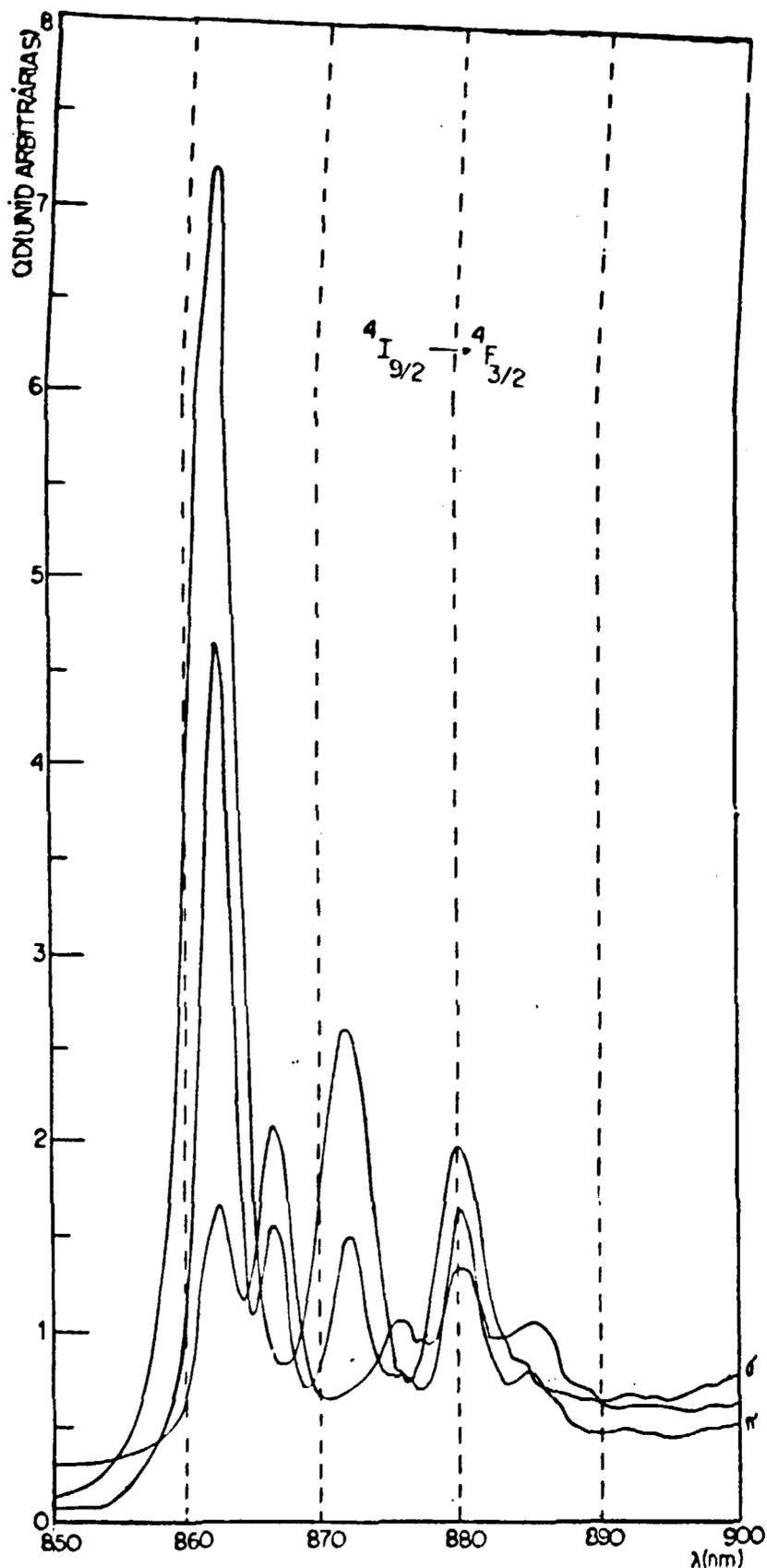


FIGURA 19. Espectro de absorção ótica da transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ do $\text{Nd}^{3+}:\text{YLF}$ (1% de Nd^{3+}), para comprimentos de onda entre 850 a 900nm, nas polarizações σ e π , resolução espectral maior que 1,5nm, $T = 300\text{K}$, face do cristal que contém o eixo ζ .

Usamos a posição dos picos observados experimentalmente e os encontrados na literatura para identificar as transições entre doubletos correspondentes aos picos do espectro. Os resultados são mostrados na Figura 20 e Tabelas III e IV.

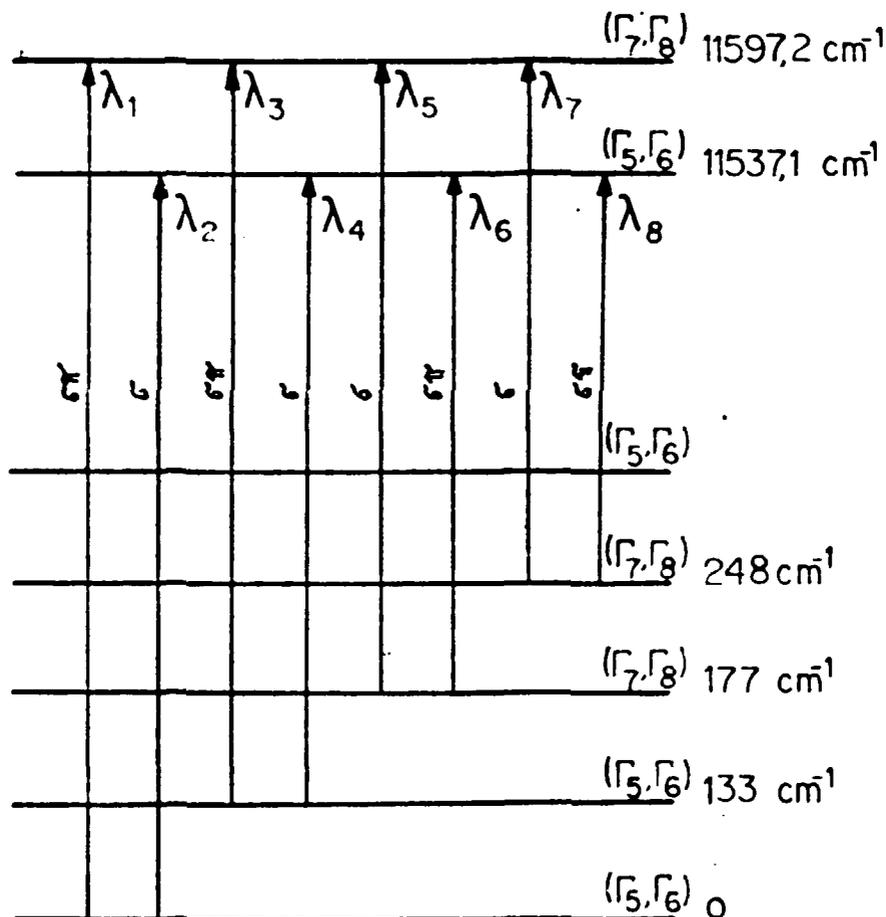


FIGURA 20. Diagrama esquemático da transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ do $Nd^{+3}:YLF$.

Usamos tabelas de teoria de grupos³⁸ para identificar as representações irredutíveis correspondentes ao operador dipolo elétrico para transições σ e π polarizadas e na simetria S_4 .

$$\vec{E} \perp \vec{c} = z, \sigma \rightarrow \Gamma_3$$

$$\vec{E} // \vec{c} = (x,y), \pi \rightarrow \Gamma_2 \quad (\Gamma_2, \Gamma_3) \text{ (s\~{a}o unidimensionais)}$$

O n\u00edvel ${}^4F_{3/2}$ \u00e9 aberto em dois sub-n\u00edveis Stark ((2J+1)/2 dubletos de Kramers) correspondentes as representa\u00e7\u00f5es irredut\u00edveis na simetria S_4 :

$$\Gamma_5, \Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8 \quad (\text{todas unidimensionais})$$

ou seja, cada sub-n\u00edvel corresponde a um par dessas representa\u00e7\u00f5es irredut\u00edveis unidimensionais (os sub-n\u00edveis s\u00e3o dubletos).

O n\u00edvel ${}^4I_{9/2}$ \u00e9 aberto em 5 sub-n\u00edveis Stark e suas representa\u00e7\u00f5es irredut\u00edveis para simetria S_4 s\u00e3o:

$$3 (\Gamma_5, \Gamma_6) + 2 (\Gamma_7, \Gamma_8)$$

Usando a regra de sele\u00e7\u00e3o para simetria (Cap\u00edtulo 2.2.) e a TABELA V, obtemos os resultados da TABELA VI.

A compara\u00e7\u00e3o com os resultados experimentais (Figura 24 e TABELA VI) permitiu concluir que as transi\u00e7\u00f5es s\u00e3o de sub-n\u00edveis que correspondem a pares de representa\u00e7\u00f5es irredut\u00edveis do tipo $(\Gamma_5 + \Gamma_6)$, $(\Gamma_7 + \Gamma_8)$ e que as representa\u00e7\u00f5es correspondentes a cada sub-n\u00edvel s\u00e3o as indicadas na Figura 20. Os resultados est\u00e3o de acordo com a literatura^{29,30}.

TABELA III. Comprimento de onda dos picos observados na transição $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{3/2}$.

λ	Comprimento de Onda(nm)	Comprimento de Onda(cm^{-1})	Polarização
1	862,3	11597,2	ϵ, π
2	866,8	11537,1	ϵ
3	872,2	11465,3	ϵ, π
4	875,8	11418,8	ϵ
5	876,9	11403,4	ϵ
6	880,2	11361,0	ϵ, π
7	882,6	11337,8	ϵ
8	885	11299,4	ϵ, π

TABELA IV. Valores das energias dos sub-níveis Stark obtidos experimentalmente e na literatura.

Nível	Energias(cm^{-1}) Experimental	En.(cm^{-1}) Exp. ³⁰	En.(cm^{-1}) Teo. ³⁰	En.(cm^{-1}) Exp. ²⁹	En.(cm^{-1}) Teo. ²⁹
$4I_{9/2}$	0	0	13	0	11
	133	132	150	132	155
	177	195	210	182	195
	248	249	261	249	252
	•	523	539	523	556
$4F_{3/2}$	11537,1	11541	11528	11541	11533
	11597,2	11598	11575	11598	11577

* Não foi possível determinar por limitação do espectrofotômetro.

4.2. ESPECTRO DE EMISSÃO

Os espectros de emissão da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$ (1% de Nd^{+3}) obtidos são apresentados nas Figuras 22 a 25.

Os espectros das Figuras 22 e 23 foram obtidos a 300K, com luz não polarizada e nas polarizações σ e π , usando-se o aparato da Figura 11. Devido à biaxialidade do cristal, as emissões são diferentes quando a luz é σ ou π polarizada.

A abertura das fendas do monocromador foi de 0,6mm, o que garante uma resolução da ordem de 1nm. As velocidades de varredura do monocromador e do registrador, e a constante de tempo do lock-in foram escolhidas de forma a evitar distorções no espectro. A frequência de modulação foi escolhida visando-se a otimização da relação sinal/ruído.

Os espectros das Figuras 24 e 25 foram obtidos a 77K, com luz não polarizada e nas polarizações σ e π . A abertura das fendas foi de 0,1mm, com resolução da ordem de 0,2nm. Como era esperado, as linhas de emissão à baixa temperatura são mais finas do que as obtidas à temperatura ambiente. A intensidade das linhas também era maior, fato que permitiu trabalhar o espectro com fendas mais finas; no entanto a geometria do sistema de detecção não permitiu quantificar esse aumento de intensidade.

A diminuição da largura da linha e o aumento da intensidade dos picos são devidos à parte da Ha-

TABELA V. Tabela de multiplicação para $\Gamma_5, \Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$.

	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Γ_5	Γ_4	Γ_1	Γ_3	Γ_2
Γ_6	Γ_1	Γ_3	Γ_2	Γ_4
Γ_7	Γ_3	Γ_2	Γ_4	Γ_1
Γ_8	Γ_2	Γ_4	Γ_1	Γ_3

TABELA VI. Possíveis dubletos correspondentes aos sub-níveis Stark e regras de seleção correspondentes às transições entre esses dubletos.

Dubletos	Produto Vetorial	Regra de Seleção
$\Gamma_5 + \Gamma_6$ $\Gamma_7 + \Gamma_8$	$(\Gamma_5 + \Gamma_6) \times (\Gamma_5 + \Gamma_6) = \Gamma_4 + 2\Gamma_1 + \Gamma_3$	σ polarizada
	$(\Gamma_5 + \Gamma_6) \times (\Gamma_7 + \Gamma_8) = \Gamma_3 + 2\Gamma_2 + \Gamma_4$	σ, π polarizada
	$(\Gamma_7 + \Gamma_8) \times (\Gamma_7 + \Gamma_8) = \Gamma_4 + 2\Gamma_1 + \Gamma_3$	σ polarizada
$\Gamma_5 + \Gamma_7$ $\Gamma_6 + \Gamma_8$	$(\Gamma_5 + \Gamma_7) \times (\Gamma_5 + \Gamma_7) = 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4$	σ polarizada
	$(\Gamma_5 + \Gamma_7) \times (\Gamma_6 + \Gamma_8) = 2\Gamma_1 + 2\Gamma_2$	π polarizada
	$(\Gamma_6 + \Gamma_8) \times (\Gamma_6 + \Gamma_8) = 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4$	σ polarizada
$\Gamma_5 + \Gamma_8$ $\Gamma_6 + \Gamma_7$	$(\Gamma_5 + \Gamma_8) \times (\Gamma_5 + \Gamma_8) = 2\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	σ, π polarizado
	$(\Gamma_5 + \Gamma_8) \times (\Gamma_6 + \Gamma_7) = 2\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	σ polarizado
	$(\Gamma_6 + \Gamma_7) \times (\Gamma_6 + \Gamma_7) = 2\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	σ, π polarizado

miltonia que é dependente do tempo. É a oscilação dos átomos vizinhos a impureza que cria um termo dependente do tempo, o que tem como efeito o alargamento dos níveis energéticos e a diminuição das probabilidades de transição. Quando a temperatura do cristal é abaixada, o termo dependente do tempo diminui, visto que a oscilação dos átomos da rede em torno de sua posição média também diminui. Na TABELA VII mostra-se a posição das bandas observadas e suas respectivas polarizações.

TABELA VII. Bandas observadas para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e suas respectivas polarizações.

λ	Comprimento de Onda (nm)	Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Polarização
1	10419	95979	σ, π
2	1046	9560	σ, π
3	1049	9532,9	σ
4	1051,1	9514,2	σ
5	1052,8	9498,5	σ, π
6	1056,5	9465,2	σ, π
7	1067,1	9371,2	σ
8	10713	93345	σ, π
9	10732	9306,7	σ, π
10	10771	9284,2	σ

Na simetria S_4 o nível ${}^4I_{11/2}$ é aberto em 6 sub-níveis Stark e o ${}^4F_{3/2}$ em dois sub-níveis Stark. Dessa forma, comparando-se os dados observados com os dados da literatura identificam-se as várias transições inter-nível Stark. A Figura 21 e a Tabela VIII mostram o diagrama das várias transições e a posição dos vários sub-níveis Stark.

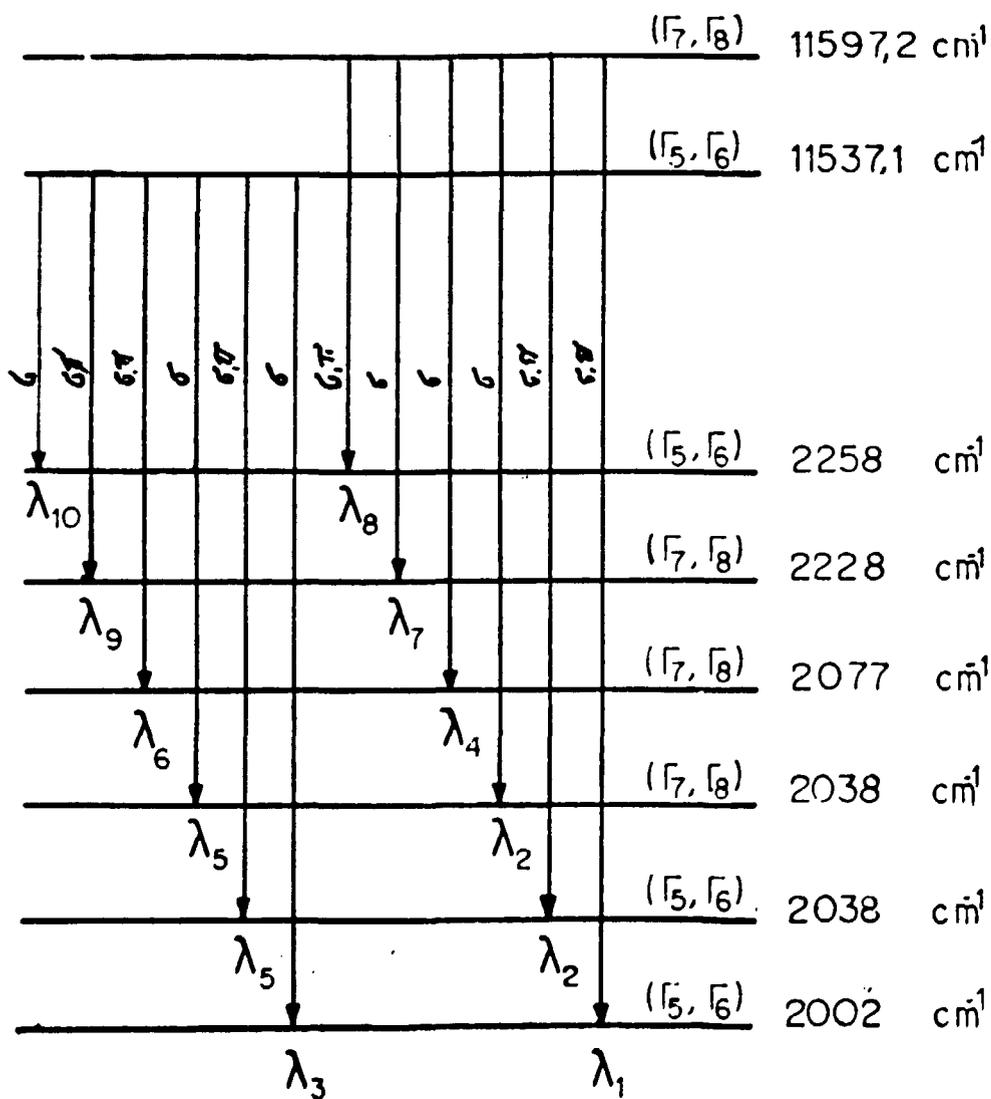


FIGURA 21. Diagrama esquemático da transição ${}^4F_{3/2} + {}^4I_{11/2}$ do $Nd^{+3}:YLF$.

TABELA VIII. Valores das energias dos sub-níveis Stark obtidos experimentalmente e na literatura.

Nível	Energias(cm ⁻¹) Experimental	En.(cm ⁻¹) Exp. ³⁰	En.(cm ⁻¹) Teo. ³⁰	En.(cm ⁻¹) Exp. ²⁹	En.(cm ⁻¹) Teo. ²⁹
$4I_{1/2}$	2002	1998	1991	1998	1989
	2038	2042	2037	2042	2026
	2038	2042	2032	2042	2031
	2077	2079	2072	2079	2066
	2228	2228	2229	2228	2234
	2258	2264	2263	2264	2270

Usando-se as tabelas de teoria de grupos, pode-se observar que ao nível $4I_{1/2}$ correspondem as seguintes representações irredutíveis unidimensionais:

$$3\Gamma_5, 3\Gamma_6, 3\Gamma_7, 3\Gamma_8$$

A cada sub-nível Stark (dubleto de Kramers) corresponderá um par de representações. Com o auxílio da regra de seleção por simetria (secção 2.2), identificam-se as representações correspondentes a cada sub-nível Stark. Os resultados são apresentados na Figura 23.

Os resultados foram comparados com os da literatura^{31,32} e mostram-se de acordo com o esperado.

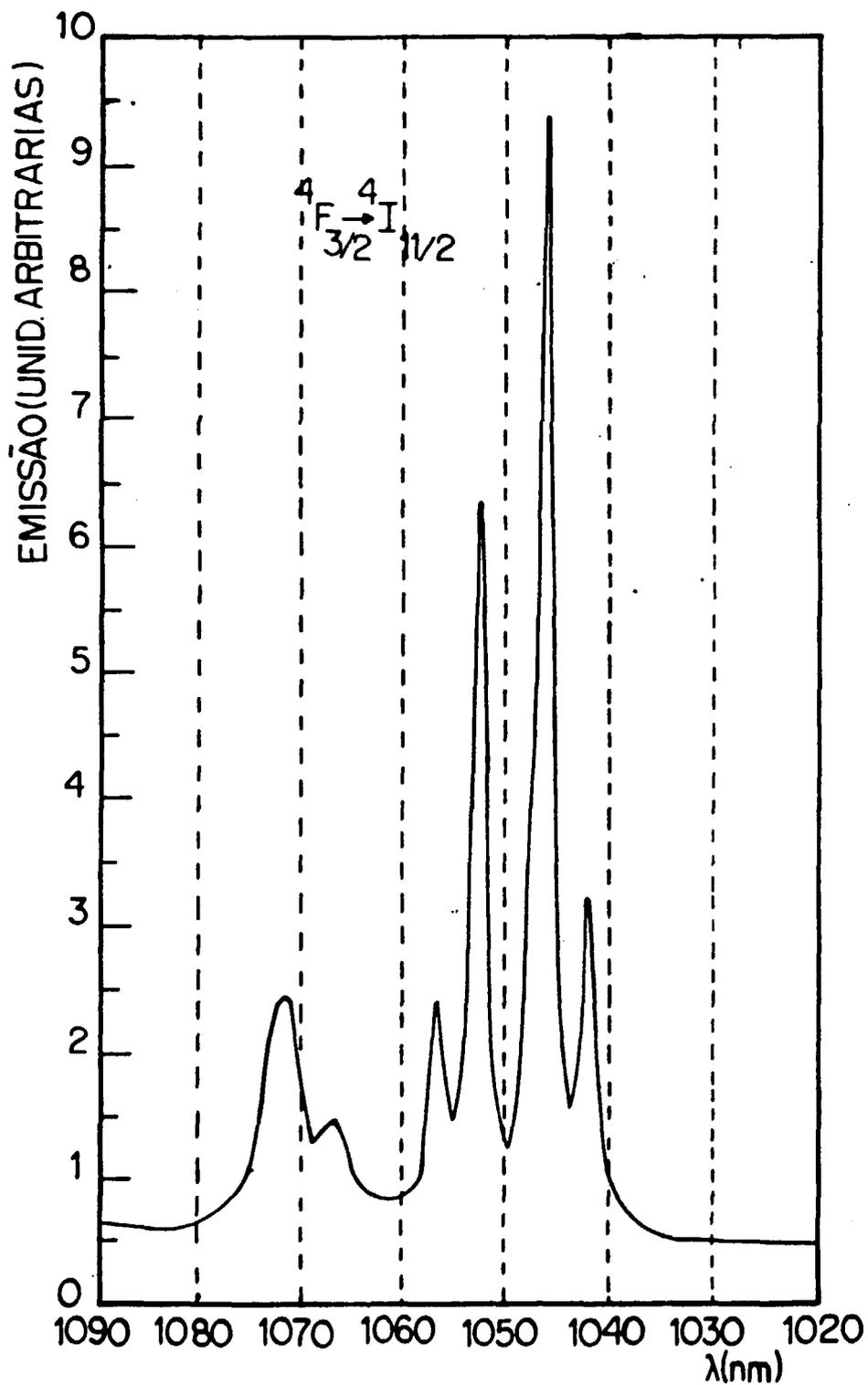


FIGURA 22. Espectro de emissão luminescente do Nd³⁺:YLF (1% de Nd³⁺), não polarizado, resolução espectral da ordem de 1nm, T = 300K, face do cristal paralela ao eixo \vec{c} .

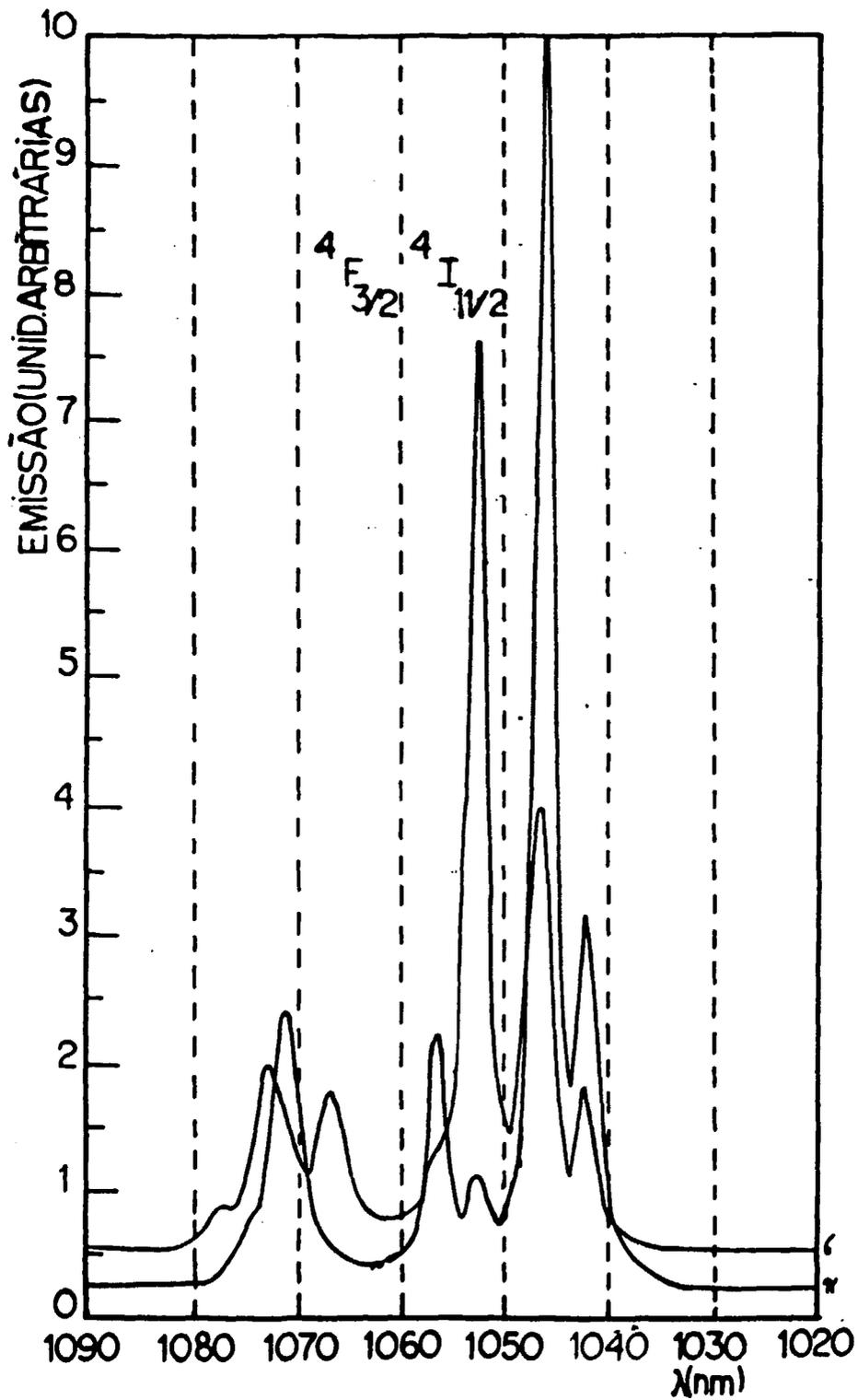


FIGURA 23. Espectro de emissão luminescente do Nd³⁺:YLF (1% de Nd³⁺), σ e π polarizado, resolução espectral da ordem de 1nm, T = 300K, face do cristal paralela ao eixo \vec{c} .

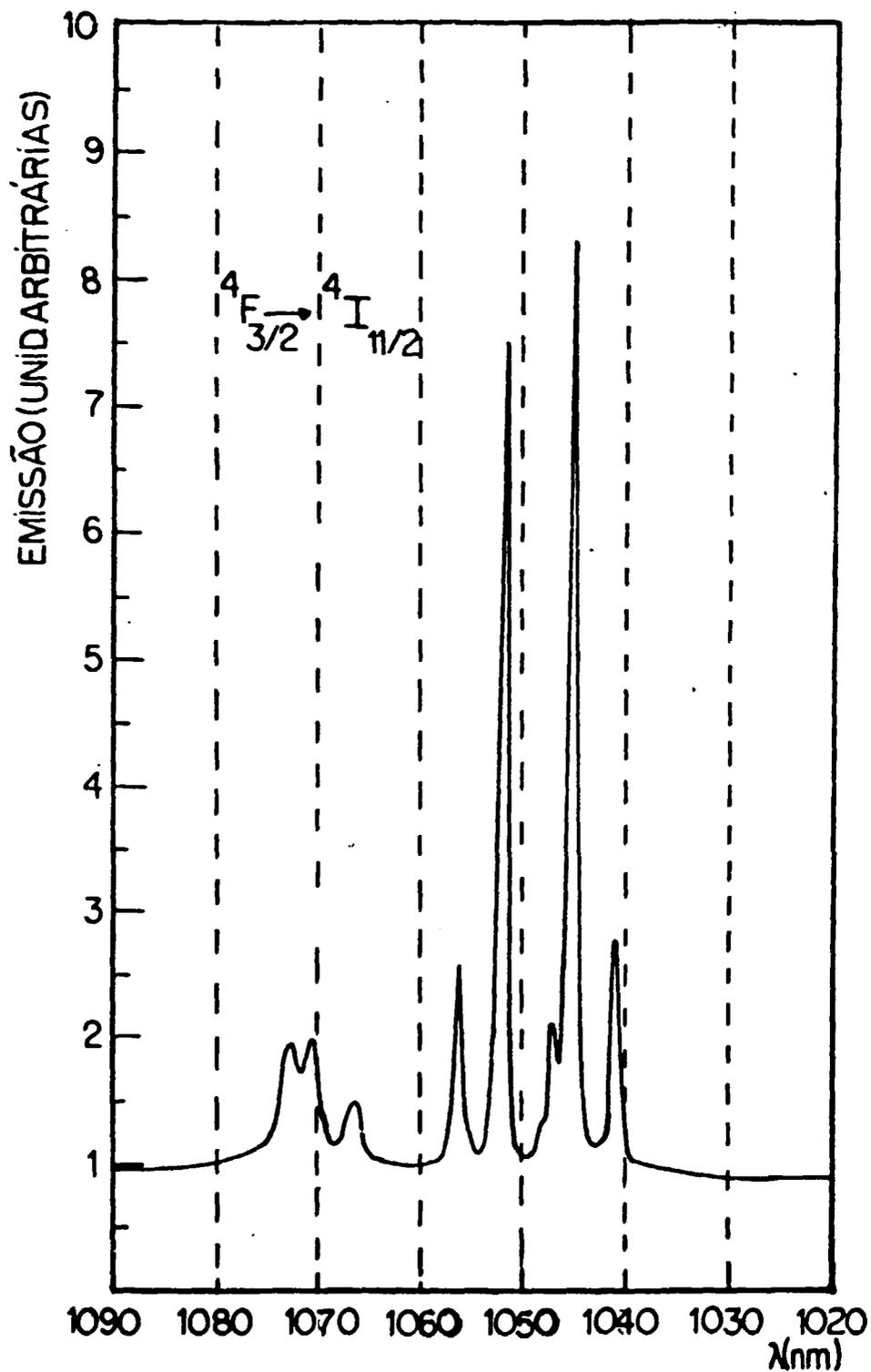


FIGURA 24. Espectro de emissão luminescente do Nd³⁺:YLF (1% de Nd³⁺), não polarizado, resolução espectral da ordem de 0,2nm, T = 77K, face do cristal paralela ao eixo \vec{c} .

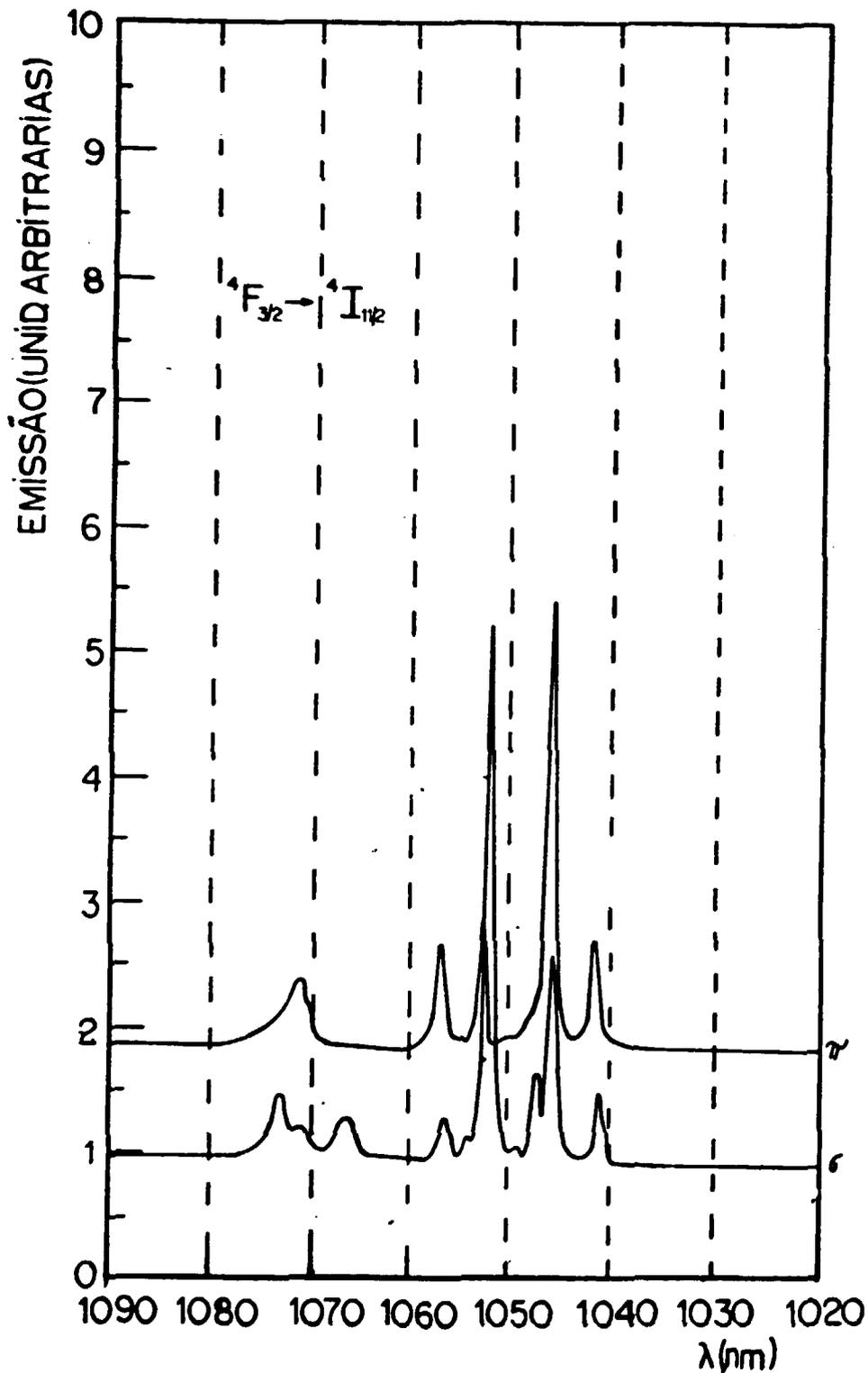


FIGURA 25. Espectro de emissão luminescente do Nd^{+3} :YLF (1% de Nd^{+3}), σ e π polarizada, resolução espectral da ordem de 0,2nm, $T = 77\text{K}$, face do cristal paralela ao eixo \hat{c} .

4.3. ESPECTROS DE EXCITAÇÃO

Os espectros de excitação da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$ (1% de Nd^{+3}), para as linhas 1048,6nm e 1054,8nm e nas polarizações σ e π são apresentados nas Figuras 26 a 29.

A abertura das fendas do monocromador da emissão foi de $150\mu\text{m}$ (resolução da ordem de 0,2nm), o que permite garantir a separação das linhas, ou seja, garante que o detector monitora apenas uma das linhas.

A abertura das fendas do monocromador de excitação foi de 3mm (resolução da ordem de 10nm) e foi escolhida visando a otimização da relação sinal/ruído.

As velocidades de varredura do monocromador e do registrador e a constante de tempo do lock-in foram escolhidas de forma a evitar distorções no espectro e a otimizar a relação sinal/ruído.

A frequência de modulação foi escolhida buscando-se a otimização da relação sinal/ruído.

Os espectros obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura³¹.

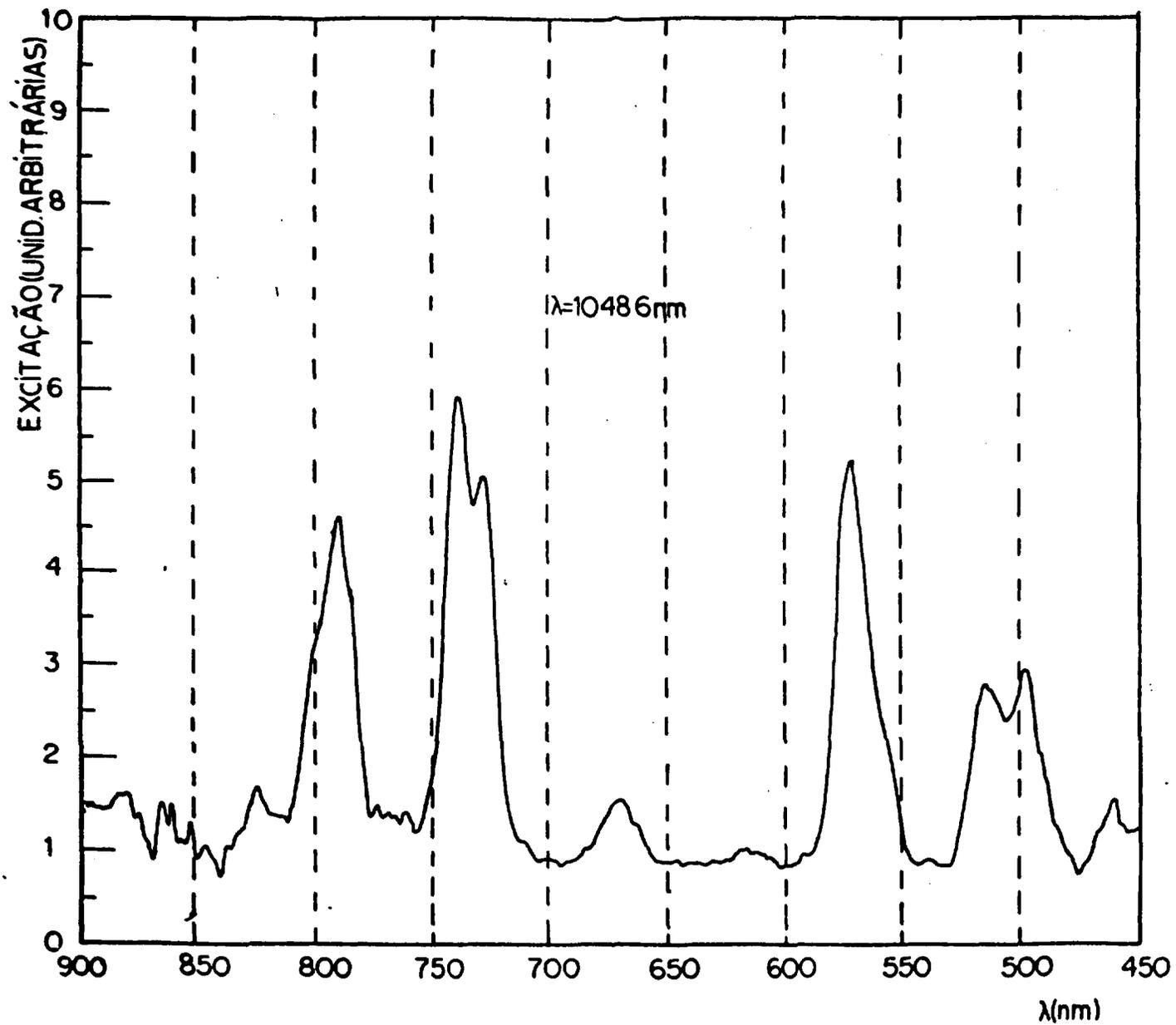


FIGURA 26. Espectro de excitação do Nd³⁺:YLF (1% de Nd³⁺), emissão em $\lambda = 1048,6\text{nm}$ não polarizado, T = 300K.

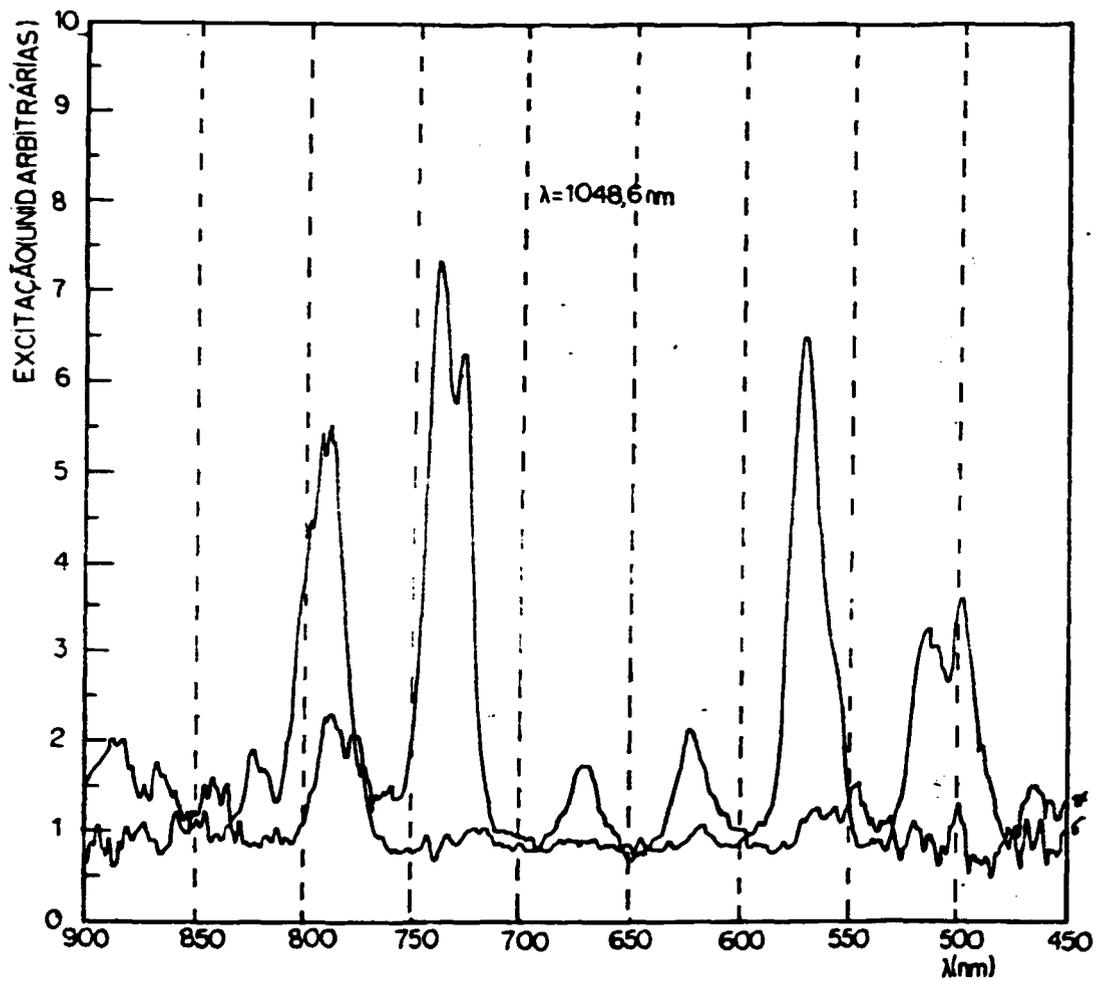


FIGURA 27. Espectro de excitação do Nd³⁺:YLF (1% de Nd³⁺), emissão em $\lambda = 1048,6\text{nm}$, σ e π polarizado, $T = 300\text{K}$.

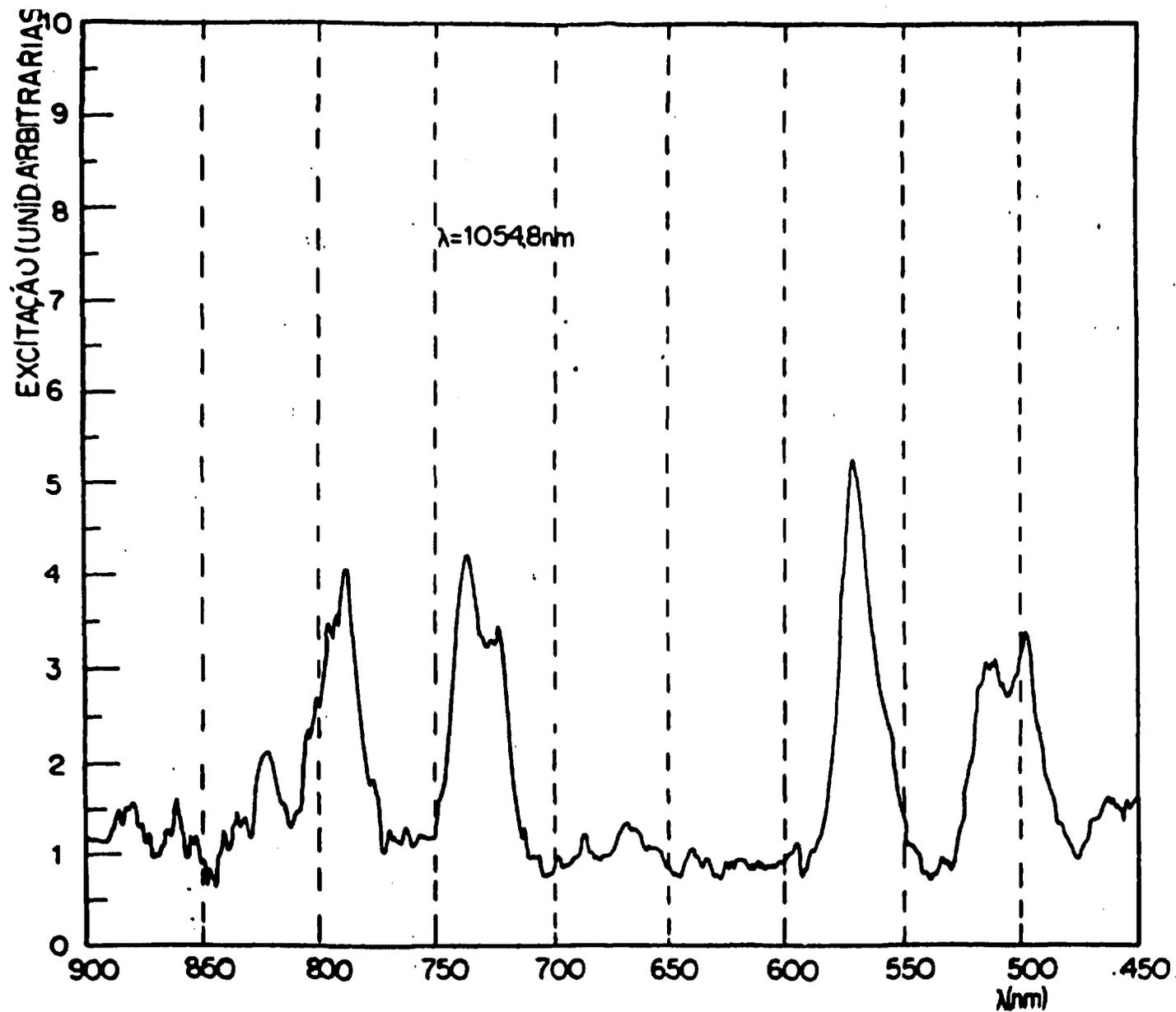


FIGURA 28. Espectro de excitação do Nd³⁺:YLF (1% de Nd³⁺), emissão em $\lambda = 1054,8\text{nm}$ não polarizado, T = 300K.

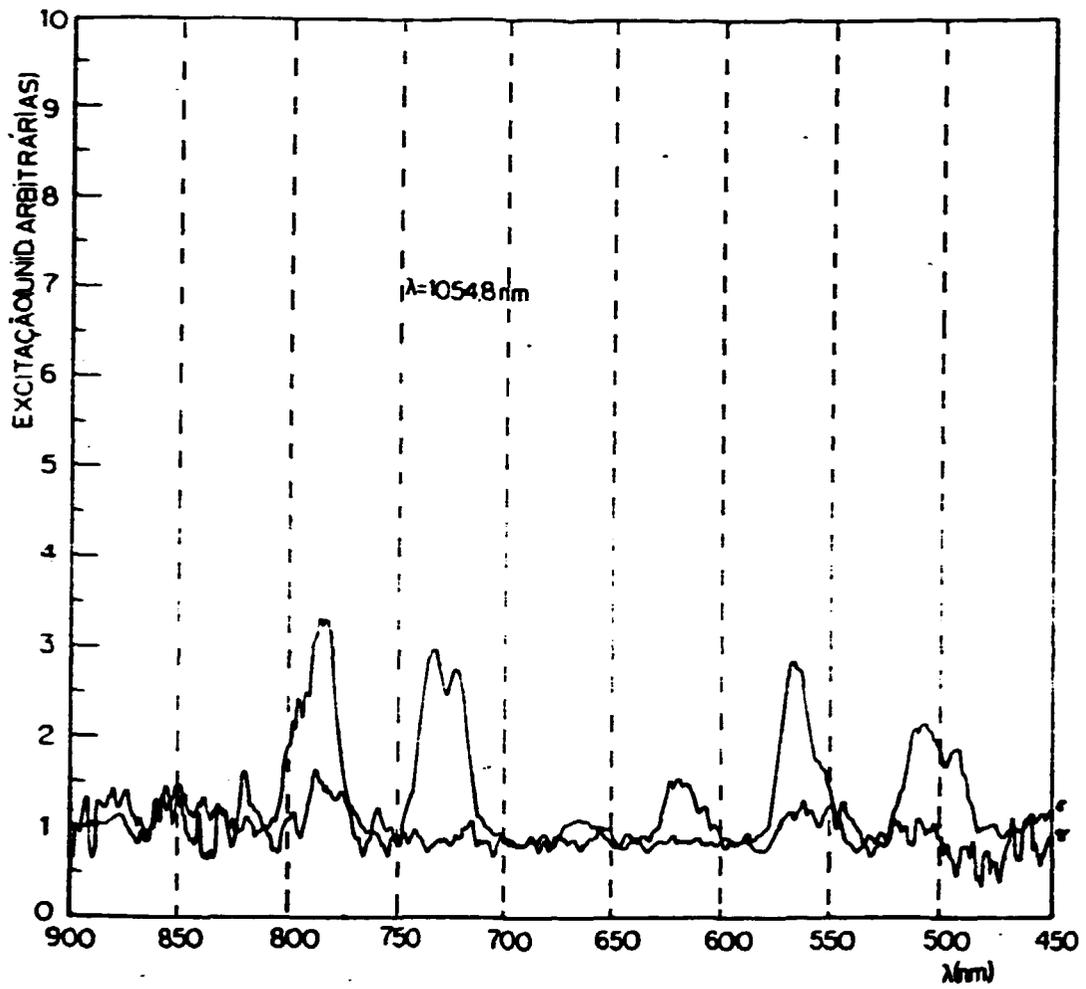


FIGURA 29. Espectro de excitação do Nd³⁺:YLF (1% de Nd³⁺) emissão em $\lambda = 1054,8\text{nm}$, σ e π polarizado, $T = 300\text{K}$.

4.4. ESPECTROS FOTOACÚSTICOS

Os espectros Fotoacústicos do $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$ (1% de Nd^{+3}) são apresentados nas Figuras 30 (não polarizado) e 31 (σ e π) polarizado.

A abertura das fendas do monocromador foi de 3mm (resolução da ordem de 10nm) e foi escolhida visando a otimização da relação sinal/ruído.

As velocidades de varredura do monocromador e do registrador e a constante de tempo do lock-in foram escolhidas de forma a evitar distorções nos espectros e a otimizar a relação sinal/ruído.

A frequência de modulação foi escolhida buscando a otimização da relação sinal/ruído.

Os espectros obtidos não são encontrados na literatura, mas como era de se esperar, reproduzem a estrutura do espectro de excitação, o que garante o sucesso da técnica utilizada.

É possível observar o aparecimento de um sinal de fundo (B.G) a partir de 650nm. Esse sinal é dependente de λ e é devido ao espectro FA da parafina, que é usada como invólucro da amostra. O espectro FA da parafina é mostrado na Figura 32.

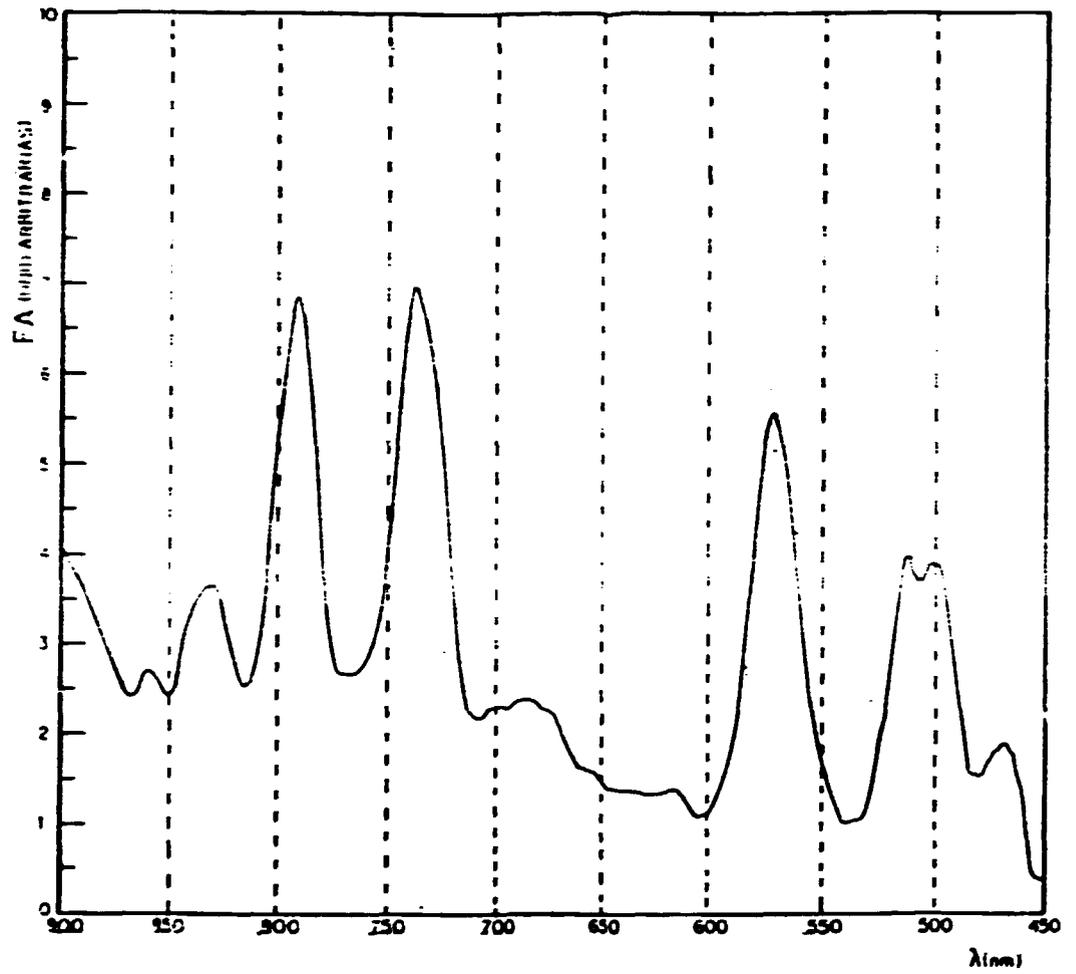


FIGURA 30. Espectro FA do $\text{Nd}^{3+}:\text{YLF}$ (1% de Nd^{3+}), resolução espectral da ordem de 10nm, não polarizado, para face do cristal paralela ao eixo \hat{c} , $T = 300\text{K}$.

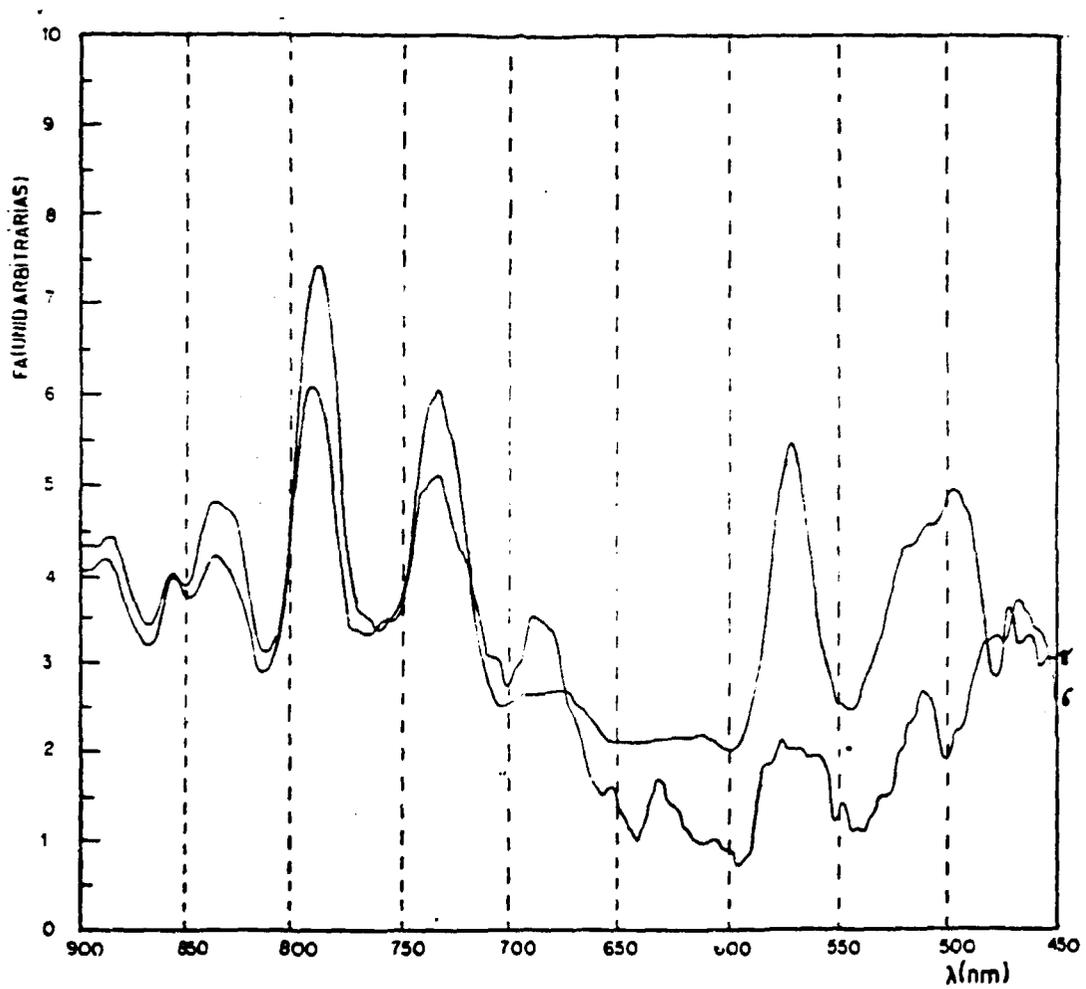


FIGURA 31. Espectro FA do Nd³⁺:YLF (1% de Nd³⁺), resolução espectral da ordem de 10nm, nas polarizações σ e π , face do cristal paralela ao eixo \bar{c} , T = 300K.

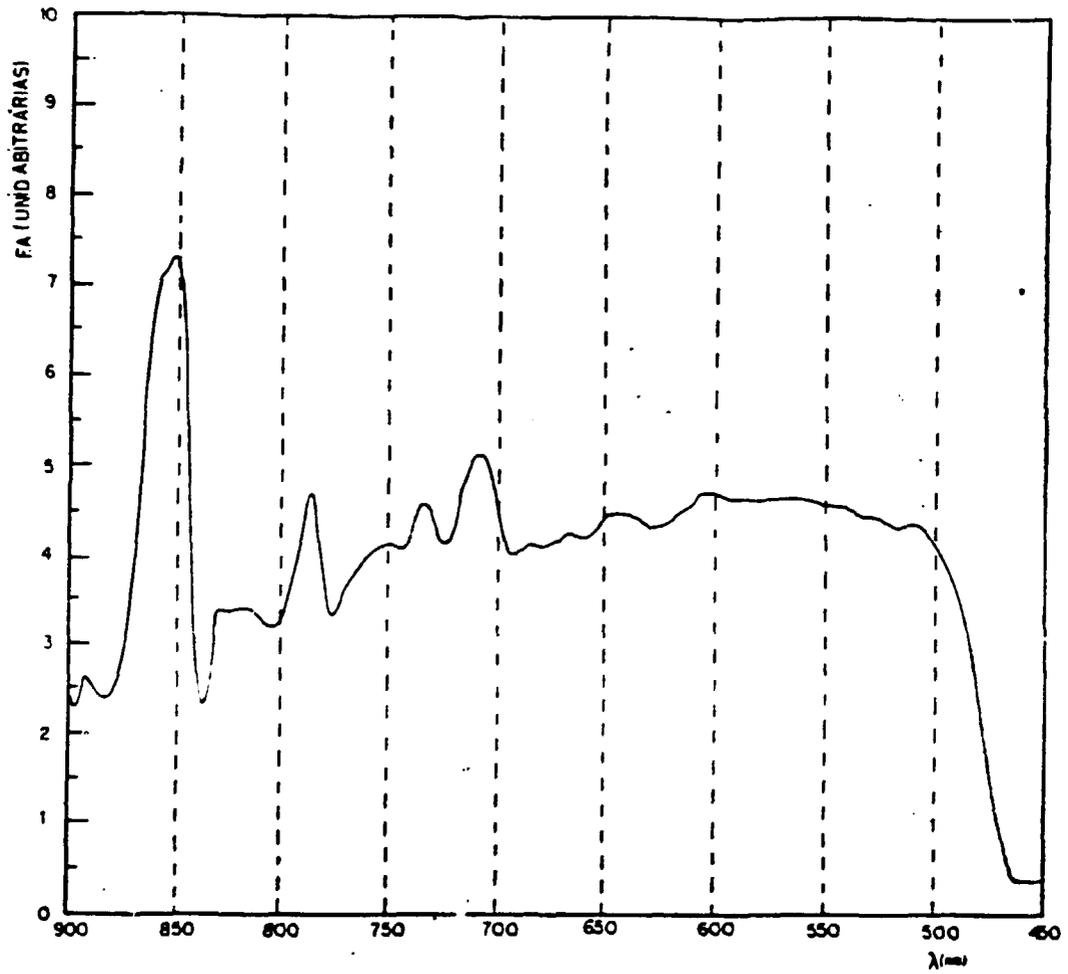


FIGURA 32. Espectro FA da parafina, resolução espectral da ordem de 10nm, T = 300K.

4.5. CÁLCULO DA E.Q.L.

Usando os espectros das secções 4.1, 4.3 e 4.4 foi possível calcular a E.Q.L. para 4 grupos de linhas centrados em 517, 577, 743 e 792nm. Foram usados os três métodos descritos na secção 2.3. Foram feitas correções de BG e os picos em 743nm e 792nm foram corrigidos com relação ao filtro KG3.

4.5.1. Cálculo da E.Q.L. usando o método da secção 2.3.1³⁴

Nessa metodologia são tomados os valores das razões $I_{FA/\beta}$ e $I_{EX/\beta}$ para os centros dos grupos. A esses dados é ajustada uma reta usando-se o método dos mínimos quadrados. O coeficiente linear será igual a K_{FA} e o coeficiente angular igual a $\frac{K_{FA}}{K_{EX}}$.

$$CL = K_{FA}$$

$$CA = \frac{K_{FA}}{K_{EX}}$$

A E.Q.L. é finalmente calculada de:

$$\eta = \frac{\lambda_e}{\lambda_o} \frac{(I_{EX} / K_{EX})}{(I_{EX}/K_{EX} + I_{FA}/K_{FA})}$$

A Tabela VIII mostra os resultados obtidos para $\lambda = 1048\text{nm}$ e $\lambda = 1054\text{nm}$.

TABELA VIII. Constantes características da
reta $I_{FA/B} \times I_{EX/B}$.

Ctes	$\lambda_e=1048\text{nm}$	$\lambda_e=1054\text{nm}$
Coefficiente Angular	$-2,5 \pm 0,2$	$-1,5 \pm 0,2$
Coefficiente Linear	$3,5 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$
K_{FA}	$3,5 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$
K_{EX}	$1,4 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,3$

Os valores das E.Q.L. para os 4 grupos analisados são apresentados na TABELA IX.

TABELA IX. Valores da E.Q.L.

$\lambda_A(\text{nm})$	$\lambda_e=1048\text{nm}$	$\lambda_e=1054\text{nm}$
517	$1,3 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,3$
577	$1,3 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,3$
743	$1,2 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,3$
792	$1,2 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,3$

4.5.2. Cálculo da E.Q.L. usando o método da secção 2.3.2³⁵

Esse método usa apenas espectros de absorção e FA. Por isso, calcula uma eficiência quântica de luminescência total.

Assim, os $I_{FA} \times \beta$ de cada grupo são ajustados a uma reta. Os coeficientes angulares dão os valores $\frac{dI_{FA}}{d\beta}$ característicos de cada grupo. Um ajuste de $\frac{dI_{FA}}{d\beta} \times \lambda$ rende o valor de K_{FA} como coeficiente linear.

A emissão é tratada sob o ponto de vista de um comprimento de onda de emissão médio λ^* calculado de:

$$\lambda^* = \sum_i \frac{b_i}{\lambda_i}$$

b_i - razão de ramificação

λ_i - comprimento de onda de emissão do canal luminescente i .

Usando os valores de λ_i e b_i obtidos da secção 2.4 obtêm-se $\lambda^* = 1028\text{nm}$ para o $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$.

Finalmente, a E.Q.L. é calculada usando-se:

$$\eta_A = \left(1 - \frac{1}{K_{FA}} \frac{dI_{FA}}{d\beta} \Big|_{\lambda_0 = \lambda_A} \right) \frac{\lambda^*}{\lambda_A}$$

que rende uma E.Q.L. para uma banda de absorção e para todas as emissões.

Alternativamente, a E.Q.L. pode ser calculada de:

$$\eta = \lambda^* \cdot \frac{CA}{K_{FA}}$$

que é uma E.Q.L. para todas as emissões e absorções.

A Tabela XI apresenta os valores de $\frac{dI_{FA}}{d\beta}$ obtidos para os 4 grupos estudados. O ajuste desses pontos rendeu:

$$CA = -1,67 \times 10^{-3} \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$$

$$CL = 1,6 \pm 0,02$$

Com esses valores, obtemos:

$$\eta = 1,07 \pm 0,02$$

E as E.Q.L. para cada grupo de absorção que são apresentadas na Tabela X.

TABELA X. E.Q.L. para os grupos de absorção com centro em λ_A .

λ_A (nm)	η
517	0,99±0,02
577	1,09±0,02
743	1,07±0,02
792	1,03±0,02

4.5.3. Cálculo da E.Q.L. usando o método da secção
2.3.3.

Nesse método são usados os valores de $\frac{dI_{FA}}{dB}$ e $\frac{dI_{EX}^j}{dB}$ para cada grupo de absorção e comprimento de onda de emissão. Esses valores são apresentados na Tabela XI.

TABELA XI. Valores de $\frac{dI_{FA}}{dB}$ e $\frac{dI_{EX}^j}{dB}$ para grupos com centro em λ_A e emissão em λ_j .

$\lambda(\text{nm})$	1048nm		1054nm
	dI_{FA}/dB	dI_{EX}/dB	dI_{EX}/dB
517	0,80±0,06	0,57±0,06	0,64±0,06
577	0,62±0,02	0,83±0,02	0,80±0,02
743	0,36±0,02	1,14±0,02	0,69±0,02
792	0,73±0,01	2,01±0,01	1,52±0,01

Os valores de $\frac{dI_{FA}}{dB}$ e $\frac{dI_{EX}^j}{dB}$ precisam ser corrigidos levando-se em conta a existência de múltiplos canais luminescentes. Os valores corrigidos são apresentados na Tabela XII.

Obs.: Os Q_j foram calculados com os dados da secção 2.4.

TABELA XII. Valores de $\frac{dI_{FA}}{d\beta} \cdot \frac{1}{(1-Q_j)}$ e $\frac{dI_{EX}^j}{d\beta} \cdot \frac{1}{(1-Q_j)}$.

$\lambda(\text{nm})$	1048nm		1054nm	
	$\frac{dI_{FA}}{d\beta} \cdot \frac{1}{(1-Q)}$	$\frac{dI_{FA}}{d\beta} \cdot \frac{1}{(1-Q_j)}$	$\frac{dI_{FA}}{d\beta} \cdot \frac{1}{(1-Q)}$	$\frac{dI_{FA}}{d\beta} \cdot \frac{1}{(1-Q_j)}$
517	1,24±0,09	1,22±0,09	0,88±0,09	0,98±0,09
577	0,99±0,03	0,98±0,03	1,37±0,03	1,31±0,03
743	0,74±0,04	0,72±0,04	2,33±0,04	1,37±0,04
792	0,72±0,02	0,70±0,02	4,40±0,02	3,24±0,02

O ajuste de $\frac{dI_{FA}}{d\beta} \cdot \frac{1}{(1-Q_j)}$ x $\frac{dI_{EX}^j}{d\beta} \cdot \frac{1}{(1-Q_j)}$ fornece os valores dos coeficientes lineares e angulares com os quais obtêm-se os valores de K_{FA} e K_{EX} . Esses resultados são apresentados na Tabela XIII.

TABELA XIII. Valores de CL, CA, K_{FA} e K_{EX} para as emissões λ_j .

Ctes	$\lambda_j=1048\text{nm}$	$\lambda_j=1054\text{nm}$
CA	-0,13±0,01	-0,16±0,02
CL	1,21±0,04	1,18±0,02
K_{FA}	1,21±0,04	1,18±0,02
K_{EX}	9,3±0,8	7,4±0,8

Usando:

$$\eta_j^A = \frac{1}{K_{EX}} \left(\frac{dI_{EX}^j}{dB} \right) \lambda \frac{\lambda_j}{\lambda_A}$$

obtemos os dados da Tabela XIV.

TABELA XIV. Valores da E.Q.L. para os grupos com centro em λ_A e emissão em λ_j .

	1048nm	1054nm
λ (nm)	η_j^A	η_j^A
517	0,12±0,02	0,18±0,02
577	0,16±0,02	0,20±0,02
743	0,17±0,02	0,13±0,02
792	0,29±0,02	0,27±0,02

4.6. CONCLUSÕES

Os valores da E.Q.L. obtidos na secção 4.5.1, como era de se esperar, são muito altos e pouco relacionados com a E.Q.L. real do material. Ou seja, não é possível considerar que o material possui apenas um canal luminescente.

Na secção 4.5.2 os valores de η e η_A são todos próximos de 1. Aparentemente são todos muito altos, mas próximos do esperado, já que as transições do Nd^{+3}

são preferencialmente radiativas. A superestimação dos valores da E.Q.L. pode ser creditada à pouca precisão dos valores das razões de ramificação, que foram calculados levando-se em conta apenas as transições radiativas ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_j$ e desprezando outras transições radiativas. O cálculo de λ^* considera ainda apenas os centros dos multipletos, o que deve deslocar de alguma forma o valor de λ^* . No entanto, valores mais precisos dos b_j não são encontrados na literatura.

Na secção 4.5.3 encontramos valores dos η_j^A mais próximos dos esperados. Assim, a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ participa com aproximadamente 50% de toda a transição radiativa ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_j$. Os picos em $\lambda_A = 1048\text{nm}$ e $\lambda_A = 1054\text{nm}$ dividem praticamente entre si essa probabilidade. Nos nossos cálculos assumimos que 30% de todos os fótons são emitidos em $\lambda_A = 1048\text{nm}$ e 23% em $\lambda = 1054\text{nm}$. Como as transições radiativas são preferenciais, excitando em comprimentos de onda próximos ao da emissão deve-se obter E.Q.L. próxima dessas razões.

Observa-se também que os valores da E.Q.L. crescem quando o comprimento de onda da excitação cresce. Isto pode ser creditado à existência de outros canais luminescentes que atuam como escoadores de fótons. As transições não radiativas são obviamente pouco importantes visto que a E.Q.L. total calculada em 4.5.2 varia pouco com o comprimento de onda da excitação.

As intensidades dos picos em $\lambda_j = 1048\text{nm}$ e $\lambda_j = 1054\text{nm}$ fizeram com que esperássemos E.Q.L. maiores para $\lambda_j = 1048\text{nm}$. No entanto, em $\lambda_A = 517\text{nm}$ e $\lambda_A = 577\text{nm}$ os

valores da E.Q.L. são maiores para $\lambda_j = 1054\text{nm}$. Não há razão física evidente para que isso aconteça e tal fato deve ser creditado à tomada e tratamento dos dados. Sob esse ponto de vista, os espectros de excitação e FA foram tomados em situações muito precárias, a resolução espectral sempre muito baixa (muito inferior à do espectro de absorção) e o nível de ruído muito alto. Os espectros são de difícil reprodução na situação experimental atual. Além disso, o $\text{Nd}^{+3}:\text{YLF}$ possui uma estrutura eletrônica complicada e seus espectros óticos são ricos em linhas finas (855)³⁰.

Além disso, são ajustados apenas 4 pontos para a obtenção das constantes K_{FA} e K_{EX} e mesmo dentro das bandas trabalhou-se com poucos pontos (da ordem de 10). Nessas situações são sempre esperadas flutuações, e podemos dizer que o desvio padrão das medidas está subestimado.

Observando-se os espectros de absorção, de emissão, de excitação e FA nas polarizações σ e π pode-se intuir uma dependência da E.Q.L. nessas polarizações. No entanto, as dificuldades são agravadas nessa situação e os cálculos não foram realizados.

Deve-se salientar que devido a limitações experimentais que prejudicam a resolução dos espectros obtidos e conseqüentemente dos parâmetros deles extraídos, os valores da E.Q.L. obtidos não são quantitativamente exatos. Mesmo assim, os métodos descritos representam uma primeira etapa no desenvolvimento de uma metodologia a ser aperfeiçoada para, em conjunto com o aprimoramento das técnicas de me-

dida (como o uso de lasers como fonte de luz, por exemplo), fornecer valores precisos da E.Q.L.

Finalmente, o trabalho cumpre com seus objetivos de implantação das técnicas espectroscópicas e de modelagem teórica, que foram alcançados dentro dos limites que a realidade da prática científica sempre impõe.

5. PROPOSTAS DE CONTINUIDADE

As propostas de continuidade estão ligadas às dificuldades encontradas no trabalho. Assim, propomos que se avance na compreensão da física desses cristais. Parâmetros de campo cristalino e parâmetros de Judd-Ofelt são de grande interesse aos pesquisadores do material e técnicas de medição desses parâmetros devem ser desenvolvidos. O mapeamento das transições eletrônicas, a medição das razões de ramificação e dos tempos de decaimento são também de grande interesse. Com esses parâmetros será possível estimar a qualidade dos projetos já desenvolvidos ou a serem desenvolvidos, e partir para a pesquisa de materiais mais eficientes como meio laser ativo.

No cálculo de E.Q.L. ficou evidente a pouca eficiência dos modelos propostos; dessa forma, é desejável o desenvolvimento de modelos que explicitem a ligação com a conceituação física das transições (parâmetros de Einstein, secções de choque, etc.).

Estender este tipo de pesquisa a outras concentrações de dopantes e outras matrizes cristalinas deve render resultados interessantes.

Quanto às técnicas, o mais limitante foi a baixa resolução e o alto nível de ruído. Dessa forma,

é necessário melhorar e adequar suportes óticos e lentes de forma a aumentar a eficiência da iluminação da amostra e da coleção de luz. Os detectores empregados nem sempre foram os mais adequados e constituíram um ponto frágil. Um controle automatizado dos aparatos e uma tomada de dados mais eficiente é necessária. Informatizar os sistemas tem sentido de urgência. Além disso, um aspecto importante seria a utilização de lasers como fonte de luz.

Na espectroscopia fotoacústica é desejável o desenvolvimento de células mais eficientes e menos ruidosas. Deve-se dar atenção ao desenvolvimento de células transparentes e de células que trabalhem à baixa temperatura.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BELL, A.G. - *Phyl.Mag.*, 11, 510 (1881).
2. KREUZER, L.B. & PATEL, C.K.N. - *Sci.*, 17, 347 (1972).
3. KREUZER, L.B. & PATEL, C.K.N. - *Sci.*, 173, 45 (1973).
4. BEADLE, B.C. & DONOGHUE, B.R. - *Laser Optoacoustic spectro*
metry, Publicação Interna da Aere Harwell (1980).
5. PATEL, C.K.N. - *Opto-Acoustic Spectroscopy - A tool for*
the study of optical spectra of very transparent mate-
rials, Publicação Interna do Bell Laboratories (1981).
6. PATEL, C.K.N. & TAM, A.C. - *Rev.Mod.Phys.*, 53, 517 (1981).
7. ROSENCWAIG, A. & HILDRUN, E.A. - *Phys.Rev.B.*, 23, 3301
(1981).
8. RONTGEN, W.C. - *Phyl.Mag.*, 11, 308 (1881).
9. TYNDALL, J. - *Proc.Roy.Soc.*, 31, 307 (1881).
10. VEINGEROV, M.L. - *Doklady.Akad.Nauk.U.S.S.R.*, 19, 687
(1938).
11. VEINGEROV, M.L. - *Doklady.Akad.Nauk.U.S.S.R.*, 46, 182
(1945).
12. VEINGEROV, M.L. - *Doklady.Akad.Nauk.U.S.S.R.*, 51, 195
(1946).

13. LUFT, K.F. - Zeit.Tech.Phys., 24, 97 (1943).
14. KERR, E.L. & ATWOOD, J.G. - Appl.Opt., 7, 915 (1968).
15. ROSENCWAIG, A. - Opt.Comm., 7, 305 (1973).
16. BONCH-BRUEVICH, A.M.; RAZUMOVA, T.K.; STAROBOGATOV, I.O. -
Opt. Spektrosk, 42, 82 (1979) (Opt.Spectrosc., 42, 45)
17. TAM, A.C. & PATEL, C.K.N. - Nature, 280, 304 (1979).
18. TAM, A.C. & PATEL, C.K.N. - Appl.Opt., 18, 3348 (1979).
19. TAM, A.C. & PATEL, C.K.N. - Appl.Phys.Lett., 35, 843
(1979).
20. TAM, A.C. - Rev.Mod.Phys., 2-58, 381 (1986).
21. PAO, Y.H. - Optoacoustic Spectroscopy and Detection (1977)
Academic Press, N.Y.
22. KLIGER, D.S. - Ultrasensitive Laser Spectroscopy (1983)
Academic Press, N.Y.
23. GSCHNEIDNER, K.A. & EYRING, L.R. - Handbook on the Physics
and Chemistry of Rare Earths, Vol. 4 (1979) North-Hol-
land.
24. HUFNER, S. - Optical Spectra of Transparent Rare Earths
Compounds (1978) Academic Press, N.Y.
25. WYBOURNE - Spectroscopic Properties of Rare Earths (1965)
Inter Science Publishers.
26. KAMINSKII, A.A. - Laser Cristal (1981) Springer-Verlag.
27. KOECHNER, W. - Solid-State Laser Engineering (1988)
Springer-Verlag.

28. JUDD, B.R. - Phys.Rev., 27, 750 (1962).
29. GAMA, A.S.; SA, G.F.; POECHER, P.; CARO, P. - J.Chem. Phys., 75(6), 2583 (1981).
30. FAUCHER, M.; GARCIA, P.; CARO, P.; DEROUET, J.; PORCHER, P. - J.Phys.France, 50, 219 (1989).
31. HARMER, A.L.; LINZ, A.; GABBE, D.R. - J.Chem.Phys.Solids, 30, 1483 (1969).
32. KNIGHTS, M.G.; ZEUZIE, H.; RINES, G.; THOMAS, M.; CAREY, C.; CHICKLIS, E.P.; JENSSEN, M.P. - Spie, 622, 181 (1986).
33. LOMHEIN, T.S. & DESHAZER, L.G. - Opt.Com., 24, 89 (1978)
34. OHBA, Y.; MIZUTA, M.; KUKIMOTO, H. - J.of.Lum., 28, 111 (1983).
35. HAMILTON, J.; DUNCAN, I.; MARROW, T. - J.of Lum., 33, 1 (1985).
36. ROSENCWAIG, A. & HILDUN, E.A. - Phis.Rev.B., 23, 3302 (1981).
37. ADAMS, M.J.; HIGHFIELD, J.G.; KIRKBRIGHT, G.F. - Anal. Chem., 52, 1260 (1980).
38. BRADLEY, C.J. & CRAKNELL, A.P. - Mathematical Theory of Symmetry in Solids (1972) Clarendon Press
39. TINKHAN, N. - Group Theory and Quantum Mechanics (1974) McGraw-Hill.