



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE LUMINESCÊNCIA DE ALGUNS MEIOS LASER ATIVOS

MARCOS DUARTE

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Tecnologia Nuclear.

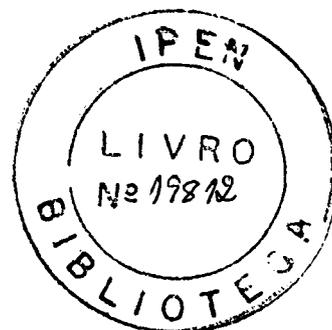
Orientador:
Dra. Martha M. F. Vieira

São Paulo
1992

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

EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE LUMINESCÊNCIA
DE ALGUNS MEIOS LASER ATIVOS

MARCOS DUARTE



Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Tecnologia Nuclear.

ORIENTADORA : Dra. Martha M. F. Vieira

São Paulo
1992.

AGRADECIMENTOS

Agradeço :

À Martha pela orientação e amizade,
Ao Nilson pelo incitamento,
Ao Spero pelo apoio e incentivo,
À Izilda pelo crescimento das amostras,
Ao Laércio pelas discussões,
À Lília pelas medidas e discussões,
Ao Edison e Ricardo pelo softwares,
Ao Joaquim pelas inúmeras amostras cortadas e polidas,
Ao Armando, Wagner, Zé Roberto, Valdir, Marcos, Paulinho,
Melissa, Sueli, Tort, Baby, Solange pela ajuda,
Ao Milton pelas análises de raio-x,
Ao IPEN/CNEN pela infraestrutura,
Às seguintes entidades financiadoras : meus pais e CNPq,
Aos bolsistas : Andréa, Anas, Anderson, Birgit, Claus, Evely,
Fábio, Fernando, Gregório, Luís, Jean, Jorge, Kátia, Marcão,
Marlete, Nicklaus, Paulete e Roberta pela amizade,

e finalmente

AGRADECO A TODO MUNDO.

AOS MEUS PAIS

What's up doc ?

RESUMO

EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE LUMINESCÊNCIA DE ALGUNS MEIOS LASER ATIVOS

MARCOS DUARTE

O centro de cor F_2^- em LiF (LiF: F_2^-) e o YLF dopado com Ho^{3+} (YLF: Ho^{3+}) são meios laser ativos. Embora esses materiais já sejam efetivamente utilizados, há ainda alguns parâmetros fundamentais que são pouco conhecidos. Neste trabalho descreve-se uma metodologia de determinação da eficiência quântica de luminescência absoluta desses dois materiais. Para esta determinação foi empregado um método fotoacústico baseado em parâmetros obtidos a partir dos espectros de absorção, excitação, emissão e fotoacústico. Os valores da eficiência quântica de luminescência obtidos para o LiF: F_2^- estão em acordo com os dados da literatura. Uma vez que há uma superposição da emissão do centro F_3^- com a absorção do centro F_2^- , foi possível estimar-se, a partir desses dados, a quantidade de energia absorvida transferida do centro F_3^- para o centro F_2^- , além da eficiência quântica de luminescência do centro F_3^- . Os estudos do YLF: Ho^{3+} foram feitos para cinco concentrações diferentes de Ho : 0,8; 1; 3; 7 e 100 %. Os valores obtidos para a eficiência quântica de luminescência apresentam boa concordância com os valores relativos obtidos por espectroscopia convencional. Como esperado, os valores obtidos são maiores para as concentrações menores. Verificou-se que a metodologia empregada é mais adequada ao estudo de amostras contendo centros de cor, que apresentam bandas de absorção largas, do que ao estudo de amostras dopadas com terras raras, que apresentam linhas muito finas, evidenciando a necessidade de utilização de lasers como fonte de excitação. Além disso, os valores da eficiência quântica de luminescência para o YLF: Ho^{3+} também foram afetados pela utilização de comprimentos de onda médios de emissão, uma vez que os canais de emissão estão distribuídos ao longo do espectro ótico.

ABSTRACT

LUMINESCENCE QUANTUM EFFICIENCY OF SOME LASER ACTIVE MATERIALS

MARCOS DUARTE

F_2^- color centers in LiF ($LiF:F_2^-$) and Ho^{3+} doped YLF crystals ($YLF:Ho^{3+}$) are laser active media. In spite of their actual use, fundamental parameters of the laser emission are poorly known. The present work describes the determination of the luminescence quantum efficiency of these two materials. For this determination it was employed a photoacoustic method based on parameters obtained from the optical absorption, excitation, emission and photoacoustic spectra. The luminescence quantum efficiency values obtained for the $LiF:F_2^-$ are in good agreement with the reported values for this material. From the values obtained it was possible to estimate both the luminescence quantum efficiency value for the F_3^- center and, due to the overlapping of the F_3^- emission with the F_2^- absorption, the amount of energy absorbed by the F_3^- center and transferred to the F_2^- center. The studies on the $YLF:Ho^{3+}$ were done for five different concentrations: 0,8; 1; 3; 7 e 100 % of Ho^{3+} . The luminescence quantum efficiency values obtained for these materials are in good agreement with the relative ones, obtained using conventional spectroscopy. As expected, the values obtained are higher for the lower concentrations. As a whole, it was verified that the applied methodology worked better for the color center samples, with large absorption bands, than for the rare earth doped samples, presenting narrow lines, evincing the need of a laser as the excitation light. Besides, the luminescence quantum efficiency values for the $YLF:Ho^{3+}$ samples were also affected by the assumption of mean emission wavelengths, since the emission channels are spreaded along the optical spectrum.

INDICE

| | |
|---|----|
| I - Introdução | 1 |
| II - Fundamentos teóricos | 6 |
| II.1 - Efeito Fotoacústico | 6 |
| II.1.1 - Histórico | 6 |
| II.1.2 - Teoria | 7 |
| II.2 - Eficiência Quântica de Luminescência | 20 |
| III - Cristais Estudados | 26 |
| III.1 - LiF:F ₂ ⁻ | 26 |
| III.2 - YLF:Ho ³⁺ | 30 |
| III.3 - Amostras Utilizadas | 38 |
| IV - Parte Experimental | 40 |
| IV.1 - Projeto da Célula Fotoacústica | 40 |
| IV.2 - Medidor de Intensidade Luminosa | 42 |
| IV.3 - Espectroscopia de Absorção Ótica | 44 |
| IV.4 - Espectroscopia de Excitação | 45 |
| IV.5 - Espectroscopia de Emissão | 47 |
| IV.6 - Espectroscopia Fotoacústica | 47 |
| V - Resultados Obtidos e discussões | 50 |
| V.1 - Medidor de intensidade luminosa | 50 |
| V.2 - LiF:F ₂ ⁻ | 53 |
| V.2.1 - LiF:F ₃ ⁻ | 64 |
| V.3 - YLF:Ho ³⁺ | 67 |
| VI - Conclusões | 89 |
| VII - Propostas de continuidade | 91 |
| VIII - Apêndice A | 92 |
| IX - Referências | 93 |

I - INTRODUÇÃO

O LASER, Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação, com pouco mais de três décadas de existência, é uma ferramenta única quanto às suas propriedades de intensidade, monocromaticidade, coerência, etc. Na atualidade, inúmeras são suas aplicações na ciência e tecnologia⁽¹⁾. Na área nuclear, em particular, os lasers são utilizados em separação isotópica, em fusão nuclear por confinamento inercial, para usinagem de materiais na indústria nuclear, em estudos de caracterização de materiais, etc. Na análise de materiais nucleares destacam-se, por exemplo, a espectroscopia de fluorescência por laser para determinação de elementos, incluindo Urânio vaporizado e ionizado por fonte de plasma e Plutônio numa matriz de Urânio, e espectrometria de massa por ionização, onde a fotoionização seletiva é feita por um laser, aplicada à análise de amostras contendo misturas de Plutônio, Amerício e Urânio.

Basicamente, dois elementos concorrem para o funcionamento de um laser : primeiro, é necessário um meio ativo, onde se processa a ação laser propriamente dita, ocorrendo a emissão de interesse, devido à inversão de população dos elétrons nos níveis de energia do meio ativo, e segundo, um elemento para amplificar a emissão estimulada por realimentação : um ressonador. O estudo de novos meios laser ativos é importante para que se possa ampliar a variedade de lasers disponíveis quanto às suas características de intensidade luminosa, região espectral de operação, largura de pulso, intervalo de sintonia, aplicabilidade,

etc. Um parâmetro importante na caracterização desses potenciais novos meios laser ativos é a eficiência quântica de luminescência.

Em vista do exposto acima, este trabalho tem como objetivo principal a determinação da eficiência quântica de luminescência (EQL) de alguns meios laser ativos. A EQL é definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos numa determinada excitação⁽²⁾. O conhecimento da EQL é importante tanto tecnologicamente (na determinação da eficiência ótica de bombeio de meios laser ativos, por exemplo) como em física básica (no entendimento de processos de decaimento não radiativos, por exemplo). Simplificadamente, quando um material é oticamente excitado ele se desexcita radiativamente, emitindo fótons (luminescência) e/ou não radiativamente, gerando fônons. O método utilizado no trabalho apresenta a vantagem de poder determinar a EQL a partir de pequenas amostras do material em estudo, anteriormente à tentativa de sua utilização como meio laser ativo.

Dentro do objetivo de investigação de meios laser ativos, foram estudados os seguintes materiais :

- Centros de cor F_2^- em LiF , LiF:F₂⁻
- Íon de Terra Rara Hólmio (Ho) em LiYF₄ (YLF), YLF:Ho³⁺.

Os lasers de centro de cor⁽³⁾ são importantes por serem sintonizáveis numa larga região espectral e por permitirem a geração de pulsos curtos de um modo simples. Em particular, o centro de cor F_2^- na matriz LiF como meio laser ativo apresenta uma estabilidade térmica excepcionalmente alta mesmo à temperatura ambiente, podendo ser oticamente excitado com altas intensidades

sem destruição dos centros. O LiF:F_2^- pode também ser utilizado para a obtenção de regime de chaveamento Q e de travamento de modos. A ação laser no LiF:F_2^- foi obtida pela primeira vez em 1978 no regime pulsado e em 1981 no modo CW. O laser de LiF:F_2^- é sintonizável na região de 1,08-1,25 μm e no regime de travamento de modos pode-se obter pulsos com duração de subpicosegundos⁽⁴⁾.

Os cristais iônicos dopados com íons terras raras (TR) são os mais utilizados como meio laser ativo em lasers de estado sólido. Em particular o fluoreto de lítio e ítrio (LiYF_4 ou YLF) dopado com Hólmio (Ho) apresenta emissão laser na região de 0,7 μm a 3,9 μm ⁽²⁾. Por possuir emissão laser em 2,1 e 2,9 μm , região em que há absorção ótica pela água, este laser é de grande importância na área médica.

Esses lasers foram desenvolvidos recentemente e ambos materiais ainda não foram totalmente compreendidos e explorados como meio laser ativo.

A EQL é um parâmetro muito importante, sendo que a sua determinação, porém, envolve medidas difíceis e delicadas, que podem introduzir uma incerteza elevada no valor final. Vários métodos para a determinação da EQL tem sido usados⁽⁵⁾: comparação de parâmetros espectroscópicos com os de compostos de EQL conhecida, esferas integradoras, métodos calorimétricos, etc. Entre os métodos calorimétricos se destaca o que utiliza a espectroscopia fotoacústica (FA) por ser prático e sensível.

Há três processos básicos que podem ocorrer devido à excitação ótica de um material. A técnica utilizada neste trabalho para a determinação da EQL relaciona estas três quantidades de

energia : a absorvida óticamente, a emitida óticamente e a transformada em fônons (calor). As duas primeiras quantidades são medidas por meio da espectroscopia de absorção e de emissão convencionais respectivamente, e a terceira, a energia térmica, é medida por meio da espectroscopia FA.

O efeito FA é de simples compreensão⁽⁶⁾. Quando um material é excitado por um feixe de luz modulado a componente não radiativa da desexcitação gera calor, produzindo uma onda de pressão que se propaga a partir da amostra. Esta onda de pressão é então detectada por um transdutor e tem a frequência igual à frequência de modulação do feixe. Da discussão acima vemos que a espectroscopia fotoacústica é uma combinação de espectroscopia ótica e calorimétrica e possui vários atributos que a tornam muito mais que uma técnica espectroscópica. Algumas das principais aplicações do efeito FA são citadas a seguir⁽¹⁴⁾:

- Espectroscopia FA : a amplitude do sinal FA é medida em uma região de comprimentos de onda de excitação, produzindo um espectro FA, possibilitando, por exemplo, a obtenção de espectros de materiais muito pouco absorvedores e de materiais totalmente opacos;
- Monitoramento FA de processos de desexcitação : o canal de decaimento térmico é monitorado para fornecer informações como, por exemplo, eficiência quântica de luminescência, tempo de decaimento não radiativo e transferência de energia;
- Estudos utilizando o efeito FA para determinação de propriedades físicas de materiais : várias informações podem ser obtidas com o estudo da geração ótica de ondas térmicas e acústicas como, por

exemplo, velocidade do som, elasticidade, calor específico, difusividade térmica, espessura de filmes finos, etc.

No próximo capítulo descrevemos o efeito fotoacústico com uma breve introdução histórica e o modelo utilizado para determinação da EQL. No terceiro capítulo descrevemos a teoria dos cristais estudados e as amostras utilizadas; no quarto capítulo é descrita a parte experimental do trabalho; no quinto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos. No sexto e sétimo capítulos temos as conclusões e propostas de continuidade; o tratamento estatístico dos resultados é descrito no oitavo capítulo; e fechando o trabalho, as referências são mostradas no nono capítulo.

II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1 - EFEITO FOTOACÚSTICO

II.1.1 - HISTÓRICO

Em agosto de 1880, em uma conferência da Associação Americana para o Progresso da Ciência, Alexander Graham Bell apresentou o trabalho " Sobre a produção e reprodução de som por luz "⁽⁷⁾ em que relata suas experiências com o fotofone, um telefone, desta vez sem fio. Neste, trabalho ele citou a descoberta acidental do efeito fotoacústico (FA) em sólidos. Embora o fotofone tenha conseguido transmitir um sinal por 213 metros, o invento não obteve êxito. Mas, "... não era da natureza de Berzelius ficar desanimado com este resultado ..."¹, nem tão pouco da natureza de Bell, e no ano seguinte Bell descreve suas investigações sobre o novo efeito. Tyndall⁽⁹⁾ e Roentgen⁽¹⁰⁾, que tinham estudado a descoberta de Bell, realizaram experimentos em FA com gases em 1881.

Somente 50 anos depois, com o advento do microfone, voltaram a ser realizados estudos sobre o efeito FA, com Viengerov⁽¹¹⁾ em 1938 estudando a concentração de CO₂ em N₂. Esses estudos se limitavam a amostras gasosas até que nos anos 70 o efeito FA foi " redescoberto " para a matéria condensada por Parker⁽¹²⁾, Rosencwaig e Gersho⁽¹³⁾ e outros.

¹Comentário do próprio Bell sobre a experiência em que Berzelius descobriu o Selênio, acidentalmente⁽⁸⁾.

II.1.2 - TEORIA

Quando um feixe de luz é absorvido por um material, uma fração da espécie de elétrons do material pode interagir com os fótons e ser excitada do estado fundamental para níveis de energia mais altos. A diferença de energia entre estes estados é proporcional à energia da luz incidente. Os estados excitados podem se desexcitar por dois meios : radiativamente e/ou não radiativamente como ilustrado na figura 1.

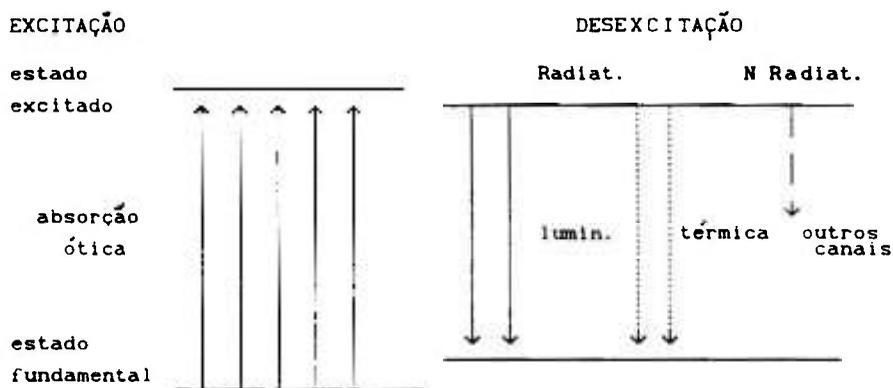


Figura 1. Absorção óptica e suas consequências.

A componente radiativa, luminescência, corresponde à emissão de fótons, enquanto que a componente não radiativa principal é a geração de calor. Outros canais possíveis na desexcitação não radiativa são⁽¹⁴⁾: processos fotoquímicos, fotoeletricidade, transferência de energia e outros.

Se a luz de excitação for modulada periodicamente, a desexcitação térmica gerará um aumento periódico da temperatura da amostra, que por sua vez gerará uma onda de pressão no gás circundante, com a mesma frequência de modulação da luz, que pode ser captada por um transdutor de pressão, por exemplo. Basicamente

este é o efeito FA (figura 2). A geração do sinal FA é geralmente devida ao canal térmico mas outros mecanismos também podem contribuir⁽¹⁴⁾. Em nossos estudos consideramos apenas o canal térmico, sem perdas de generalidade.

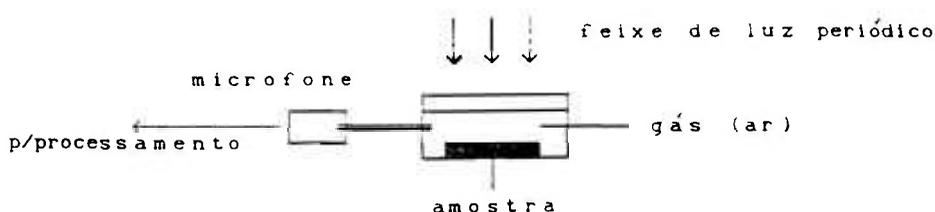


Figura 2. Esquema básico do efeito FA.

Fisicamente, o sinal FA depende do calor gerado na amostra, i.e., do coeficiente de absorção ótica da amostra, da eficiência de conversão da energia luminosa em térmica e também de como o calor se propaga na amostra. Basicamente, estes três parâmetros governam o efeito FA. Vemos então que a espectroscopia fotoacústica é uma técnica fotocalorimétrica, relacionando características óticas e térmicas.

Detecção do sinal FA

A detecção do sinal FA pode-se dar de maneira direta ou indireta. Caso a onda de pressão gerada seja detectada diretamente na amostra, via um transdutor piezoelétrico, por exemplo, ocorre a detecção direta do sinal FA. Caso a onda de pressão se propague no meio em contato com a amostra (gás em uma célula) e então seja detectada por um transdutor de pressão

(microfone por exemplo), ocorre a detecção indireta do sinal FA.

Geração do sinal - modelo

Modelos teóricos para o efeito FA em sólidos foram desenvolvidos por Parker⁽¹²⁾ e por Rosencwaig e Gersho⁽⁶⁾ (RG). Este último é considerado o modelo padrão para a descrição quantitativa do sinal FA e é descrito a seguir.

Modelo RG

Este modelo se aplica a amostras sólidas e com detecção indireta do sinal. Supõe-se que o fluxo de calor periódico entre a amostra e o gás na célula fechada seja o mecanismo básico responsável pelo sinal acústico. Considera-se uma célula FA padrão como a esquematizada na figura 3. A célula tem um diâmetro D e comprimento L . Assume-se que o comprimento L é pequeno quando comparado ao comprimento de onda do sinal sonoro e o microfone detectará a pressão média produzida na célula. A amostra é considerada como sendo da forma de um disco de diâmetro D e espessura l e é montada sobre uma base de espessura l_b considerada má condutora térmica. O comprimento l_g da coluna de gás na célula é então dado por $l_g = L - l - l_b$. Assume-se que o gás e a base atrás da amostra não absorvem luz.

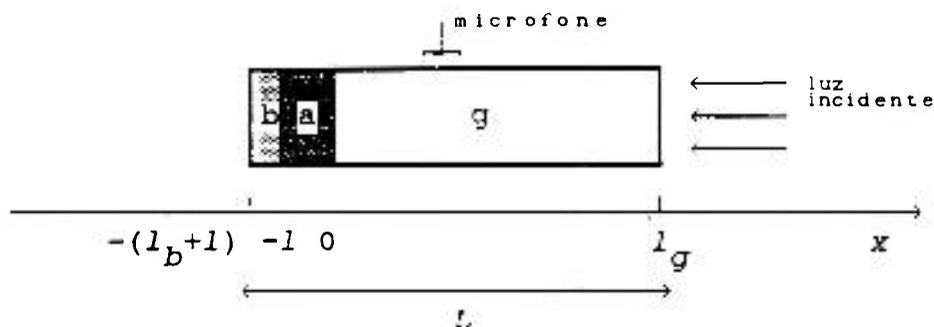


Figura 3. Esquema da célula FA.

A intensidade do feixe de luz incidente pode ser escrita como :

$$I = 1/2 I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (1)$$

onde I_0 é o fluxo de luz incidente e $\omega = 2\pi f$ é a frequência de modulação da luz.

De acordo com o modelo, a principal fonte do sinal acústico é o fluxo de calor periódico do sólido para o gás circundante, i.e., a variação da pressão é unicamente determinada pela distribuição da temperatura no gás. Então, resolvendo-se as equações de difusão térmica para os três meios :base, amostra e gás tem-se a distribuição da temperatura no espaço e no tempo.

$$\frac{\partial^2 \phi(x, t)}{\partial x^2} = \alpha_i^{-1} \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial t} \quad - \begin{cases} 0 & i=b \quad -l-l_b \leq x \leq -l \\ A F \exp(\beta x) [1 + \exp(j\omega t)] & i=a \quad -l \leq x \leq 0 \\ 0 & i=g \quad 0 \leq x \leq l_g \end{cases} \quad (2)$$

onde

$\phi(x, t)$ é a distribuição da temperatura;

$\alpha_i = k_i / \rho_i c_i$ é a difusividade térmica do material i ;

k_i é a condutividade térmica do material i ;

c_i é o calor específico do material i ;

ρ_i é a densidade do material i ;

β é o coeficiente de absorção ótica da amostra;

$A = \beta I_0 F / 2k_a$ e

F é a eficiência de conversão da energia luminosa absorvida em energia térmica.

O resultado para a variação da temperatura no gás T_g (componente AC da solução da equação (2)) é dado por:

$$T_g = \theta \exp(-\sigma_q x) \exp(j\omega t) \quad (3)$$

onde

$$\theta = \frac{\beta I_0 F}{2k_a (\beta^2 - \sigma_a^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1) e^{(\sigma_a l)} - (r+1)(b-1) e^{-(\sigma_a l)} + 2(b-r) e^{(\beta l)}}{(g+1)(b+1) e^{(\sigma_a l)} - (g-1)(b-1) e^{-(\sigma_a l)}} \right\} \quad (4)$$

e

$$\sigma_i = (1 + j) a_i$$

$$a_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2};$$

$$r = \beta / \sigma_a;$$

$$b = k_b \sigma_b / k_a \sigma_a \text{ e}$$

$$g = k_g \sigma_g / k_a \sigma_a.$$

onde o índice i denota amostra ($i=a$), gás ($i=g$) ou base ($i=b$). Da equação (3) vemos que a solução é uma onda térmica plana para T_g no gás. Um fato importante sobre ondas térmicas é que elas são rapidamente atenuadas. Ela é amortecida de um fator de e^{-1} em uma distância chamada de comprimento de difusão térmica μ ($\mu=1/a$), ou seja, em um comprimento de onda térmico $\lambda_T = 2\pi\mu$ a amplitude da

onda é decrescida de um fator $\exp(-2\pi) \approx 0,002$ (em $f= 25$ Hz, para o ar, $\lambda_T = 0,33$ cm). Então, a aproximação que o modelo RG propõe é que somente uma fina camada de gás, próxima da amostra, com espessura $2\pi\mu_g$, responde termicamente à flutuação da temperatura na superfície da amostra. Esta camada de gás que se expande e se contrai periodicamente pode portanto ser imaginada como um pistão vibrante ou pistão térmico sobre o resto da coluna de gás. A variação de pressão (pressão acústica) no gás é obtida assumindo-se uma reação adiabática do gás à ação do pistão térmico e é dada por⁽⁶⁾ :

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_o \theta}{\ell_g \sigma_g T_o} e^{j\omega t} \quad (5)$$

O sinal FA é a parte real da equação (5). A expressão acima é de difícil análise, havendo alguns casos especiais onde a interpretação torna-se simples. Esses casos são agrupados conforme as propriedades térmicas e óticas do material em estudo. Primeiro, em relação à opacidade ótica do material : transparente ou opaco óticamente. Para estas duas categorias, foram então considerados três casos de acordo com o comprimento de difusão térmica μ_a quando comparado com a espessura ℓ e com o comprimento de absorção ótica μ_β do material. Os seis casos podem ser vistos na tabela 1.

Tabela 1. Dependência do sinal FA com as propriedades óticas e térmicas da amostra segundo o modelo RG. $Y = (\gamma P_0 I_0 F) / (2^{1/2} \ell_g T_0)$

| caso | amplitude do sinal | |
|---------------------------------------|--|-----------------------|
| Ot. transp. | | |
| $\mu_a \gg \ell_a; \mu_a > \mu_\beta$ | $\cong (1-j) (\beta \ell_a \mu_b) / (a_g k_b) Y$ | $\omega \beta^{-1}$ |
| $\mu_a > \ell_a; \mu_a < \mu_\beta$ | $\cong (1-j) (\beta \ell_a \mu_b) / (a_g k_b) Y$ | $\omega \beta^{-1}$ |
| $\mu_a < \ell_a; \mu_a \ll \mu_\beta$ | $\cong -j (\beta \mu_a^2 / a_g k_a) Y$ | $\omega \beta^{-3/2}$ |
| Ot. opaco | | |
| $\mu_a \gg \ell; \mu_a \gg \mu_\beta$ | $\cong (1-j) \mu_b / (a_g k_b) Y$ | $\omega \beta^{-1}$ |
| $\mu_a < \ell_a; \mu_a > \mu_\beta$ | $\cong (1-j) \mu_a / (a_g k_a) Y$ | $\omega \beta^{-1}$ |
| $\mu_a \ll \ell_a; \mu_a < \mu_\beta$ | $\cong -j (\beta \mu_a^2) / (a_g k_a) Y$ | $\omega \beta^{-3/2}$ |

Deve-se lembrar que β representa o quanto da energia incidente é absorvida pelo material e que μ_a indica que somente a energia térmica gerada até uma profundidade aproximada de $\lambda_T = 2\pi\mu_a$ no material contribuirá para o sinal FA. Um fator importante do modelo RG é considerar as ondas térmicas geradas pelo aumento periódico da temperatura da amostra como o único mecanismo responsável pela geração do sinal FA e desprezar outros mecanismos.

Modelos posteriores ao modelo RG, que consideram efeitos e aproximações diferentes na geração do sinal FA foram propostos por vários autores⁽¹⁵⁻²⁰⁾. Em particular, o modelo proposto por McDonald e Wetsel⁽¹⁶⁾ também assume que a absorção da radiação incidente modulada é essencialmente uma fonte instantânea de energia térmica. Mas, diferentemente do modelo RG, propõe que a

solução mais adequada para o sinal FA é baseada na resolução das equações acopladas para as ondas acústicas e de difusão térmica.

As equações lineares acopladas para a pressão (p) e temperatura (τ) num fluido são⁽¹⁷⁾ :

$$\nabla^2 p - \frac{\rho_0}{B} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\rho_0 C_T \frac{\partial^2 \tau}{\partial t^2} \quad (6)$$

$$k \nabla^2 \tau - \frac{k}{\alpha} \frac{\partial \tau}{\partial t} + \mathcal{Y} = -T_0 C_T \frac{\partial p}{\partial t} \quad (7)$$

onde ρ_0 e T_0 são a densidade e temperatura ambiente respectivamente, B é o módulo isotérmico de expansão térmica, C_T é o coeficiente volumétrico de expansão térmica e \mathcal{Y} (presente apenas na amostra) representa a fonte de energia térmica devido à absorção ótica.

As características essenciais deste modelo são descritas a seguir. A absorção da luz modulada causa aquecimento periódico na amostra, o qual produz variações de pressão que se propagam em ambas as direções (ondas acústicas). A superposição destas ondas na superfície da amostra produz um movimento da mesma, o qual serve então como uma condição de contorno para as ondas acústicas no gás. O fluxo de calor periódico para o gás causa simultaneamente expansão e contração dentro de uma fina camada próxima à amostra, a qual o modelo RG caracteriza como um pistão térmico. Se este pistão térmico é sobreposto ao movimento mecânico da superfície (pistão acústico), o pistão composto resultante produz o sinal detetado no gás, segundo o modelo.

Resolvendo-se as equações (6) e (7) com as condições

de contorno e condições iniciais adequadas para os três meios obtem-se o deslocamento do pistão mecânico (presente apenas neste modelo) em função da pressão na amostra :

$$\delta x_m = (\omega^2 \rho_a)^{-1} \left(\frac{\partial p_a}{\partial x} \right)_g \quad (8)$$

onde $(\partial p_a / \partial x)_g$ é a variação da pressão da superfície da amostra em contato com o gás. Se a amostra é termicamente espessa ($\mu_a \ll \ell_a$) e acusticamente fina ($k_a \ell_a \ll 1$), caso dos materiais estudados neste trabalho, a expressão para δx_m torna-se particularmente simples :

$$\delta x_m(t) \cong \frac{1}{2} \left\{ \frac{-j C_p I_0}{\omega \rho_a C_{pa}} \right\} [1 - \exp(-\beta \ell_a)] \exp(j\omega t) \quad (9)$$

onde C_{pa} é o calor específico à pressão constante da amostra. A pressão no gás é dada por:

$$p_g = \left(\frac{\gamma P_0}{\ell_g} \right) \delta x(t) \quad (10)$$

Nós podemos ver que o termo acústico, eq.(9), é proporcional à energia ótica absorvida na amostra ($1/2 I_0 [1 - \exp(-\beta \ell_a)]$) e inversamente proporcional a ω . Isto contrasta com o modelo RG (termo térmico) onde o efeito é proporcional à energia absorvida somente no comprimento de onda térmico $2\pi\mu_a$ e inversamente proporcional a $\omega^{3/2}$ (para amostras termicamente grossas, i.e. $\mu_a < \ell_a$, como as amostras estudadas neste trabalho).

O modelo do pistão composto que considera os dois termos, para amostras termicamente grossas e óticamente transparentes, apresenta então uma dependência de ω^{-1} a $\omega^{-3/2}$, variando conforme a contribuição de cada termo para o sinal FA.

Saturação e alargamento da meia largura do espectro FA

A linearidade do sinal FA com relação a $\beta(\lambda)$ é muito importante, uma vez que permite uma comparação direta com o espectro de absorção ótica. Há duas importantes exceções para o comportamento desejado.

A primeira é a saturação do sinal FA que é o caso da tabela 1, $\mu_a < \ell_a$; $\mu_a > \mu_\beta$, para as amostras estudadas. Esta situação é evitada, a partir do valor de μ_β conhecido, variando-se o valor de μ_a , o que é feito por meio da variação da frequência para que μ_a seja maior que μ_β .

A segunda, como foi visto anteriormente, é que o modelo utilizado para descrever o sinal FA é constituído de dois termos : um termo linear em β e outro termo proporcional a $(1 - \exp(-\beta \ell_a))$. Vejamos a contribuição dos dois termos para o sinal FA. Tomando como exemplo numérico $\ell_a = 2$ cm e $\beta(\lambda) = 1$ cm⁻¹ no máximo de absorção, temos a banda mostrada na figura 4.

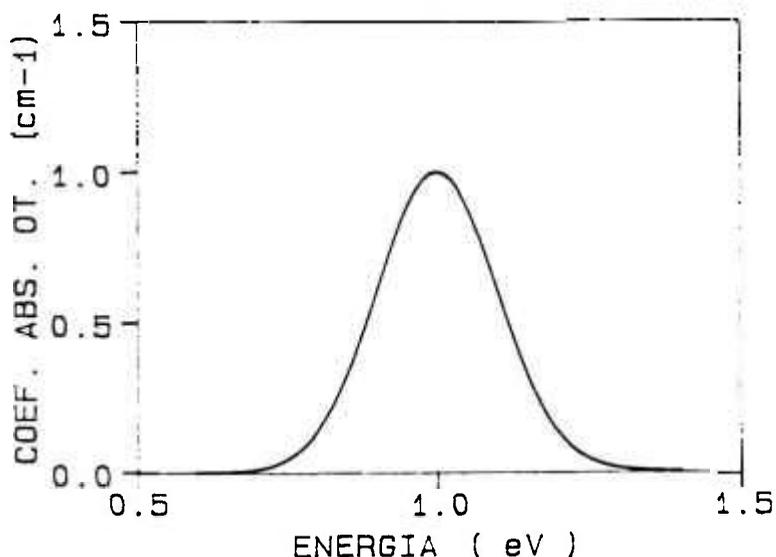


Figura 4. Banda de absorção ótica.

O comportamento dos dois termos do sinal FA em relação ao coeficiente de absorção ótica, supondo-se que estes termos sejam da mesma ordem, é mostrado na figura 5.

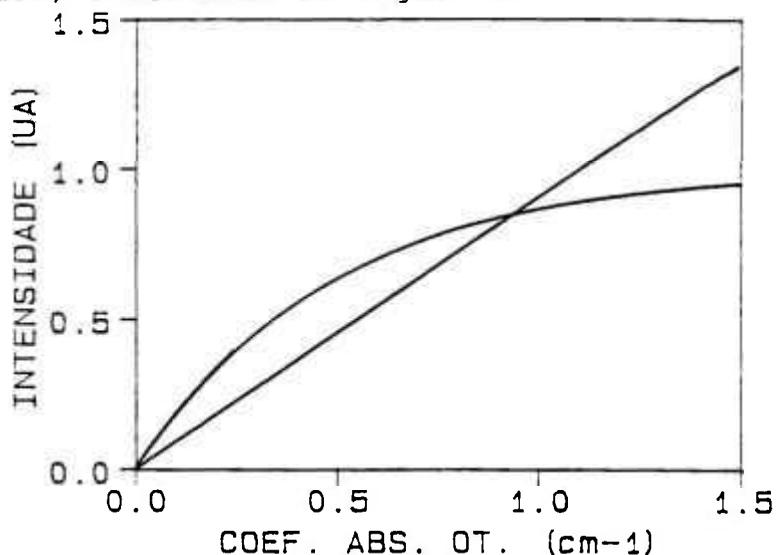


Figura 5. Gráfico $I_{FA}(\lambda) \times \beta(\lambda)$ para os dois termos do sinal FA.

Vemos que o termo não linear produz uma contribuição menor no máximo da banda (1 eV) e maior em 0,75 eV e 1,25 eV que o termo linear em β . O espectro FA (soma dos dois termos) terá então o formato descrito na figura 6.

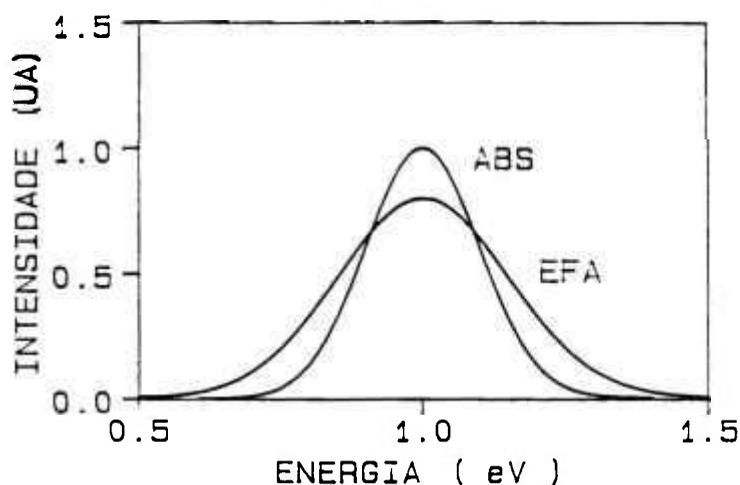


Figura 6. Espectro FA alargado em relação ao espectro de absorção.

Houve, portanto, um alargamento da meia largura da banda no espectro FA o que impede que no modelo utilizado para a determinação da EQL o sinal FA seja considerado linear em β . Este fenômeno foi relatado anteriormente⁽²¹⁾ e observado em nossos experimentos. O fenômeno é evidenciado na condição $\mu_\alpha < \mu_\beta < l_a$.

Para eliminar o problema, há duas possibilidades para as amostras estudadas :

- O termo não linear em β é o termo de superfície devido ao pistão mecânico no modelo, apresenta uma dependência de ω^{-1} e está defasado 90° à frente do termo linear em β , devido ao pistão térmico, que apresenta uma dependência de $\omega^{-3/2}$. Então, medindo-se a dependência do sinal FA em relação à frequência, por soma vetorial seria possível obter-se a defasagem do termo linear em β com relação ao sinal FA. Obtido este valor e ajustado no amplificador lock in, mediríamos somente o termo linear em β ⁽²²⁾.
- Trabalhar com amostras fora da região $\mu_\alpha < \mu_\beta < l_a$, i.e., para as amostras estudadas $\beta l_a < 1$. Isto é feito, a partir do valor de β conhecido, variando-se a espessura das amostras.

Medidor de intensidade luminosa

O sinal FA pode ser reescrito como :

$$I_{FA} = A I_0(\lambda) \beta(\lambda) F(\lambda) \quad (11)$$

onde A é uma constante que engloba todas as constantes do modelo para a geração do sinal FA, como visto anteriormente, e leva em conta a geometria do sistema.

Se utilizarmos como amostra geradora do sinal FA na

célula, uma que sua absorção ótica independa do comprimento de onda da radiação incidente e/ou que esteja na condição $\mu_a < \ell_a$; $\mu_a > \mu_\beta$ (ver tabela 1), em que o sinal FA está saturado, independendo do coeficiente de absorção ótica da amostra, e cuja eficiência de conversão da energia absorvida em energia térmica $F(\lambda)$ seja igual a um, o sinal se reduzirá a :

$$I_{FA} = A I_o(\lambda) \quad (12)$$

Então teremos um medidor de intensidade luminosa baseado no efeito FA que poderá ser utilizado em montagens espectroscópicas para a normalização do sinal de excitação ou, se calibrado, como medidor de potência laser, por exemplo. Medidores baseados neste princípio já foram alvos de muitos estudos⁽²³⁻²⁵⁾ e são disponíveis comercialmente.

II.2 - EFICIENCIA QUÂNTICA DE LUMINESCÊNCIA

A eficiência quântica de luminescência (EQL) η é um parâmetro espectroscópico que dá a razão entre o número de fótons emitidos N_e e o número de fótons absorvidos N_0 por um determinado material sob excitação ótica :

$$\eta = \frac{N_e}{N_0} \quad (13)$$

Esse parâmetro é importante tanto tecnologicamente (na determinação da eficiência ótica de bombeio em lasers) como em física básica (no entendimento de processos de desexcitação, por exemplo). A EQL está relacionada também ao tempo de decaimento por :

$$\eta = \frac{\tau_{\text{rad}}^{-1}}{\tau_{\text{tot}}^{-1}} \quad (14)$$

onde τ_{rad} é o tempo de decaimento radiativo e τ_{tot} é o tempo de decaimento total (radiativo + não radiativo).

A determinação da EQL absoluta é complexa devido à dificuldade experimental de se medir o número de fótons absorvidos e o número de fótons emitidos pelo mesmo sistema específico. Vários métodos para a determinação da EQL têm sido usados⁽⁵⁾ : comparação das medidas espectroscópicas com compostos de EQL conhecida, esferas integradoras, métodos calorimétricos, etc. Entre os métodos calorimétricos destacam-se os que utilizam a espectroscopia FA⁽²⁶⁻²⁸⁾ sendo práticos e sensíveis. Recentemente foi proposto um novo método calorimétrico⁽²⁹⁾, muito sensível.

Descrevemos a seguir o método utilizado para a determinação da EQL baseado no efeito FA^(27,28).

Modelo para a determinação da EQL

O sinal FA é dependente da fração de energia luminosa absorvida (E_0) convertida em energia térmica (E_t) que é definida como :

$$F(\nu_0) = \frac{E_t}{E_0} = \frac{h(N_0\nu_0 - N_e\nu_e)}{hN_0\nu_0} \quad (15)$$

e a EQL pode ser escrita como :

$$\eta(\lambda_0) = \frac{\lambda_e}{\lambda_0} (1 - F(\lambda_0)) \quad (16)$$

isto é, a EQL pode ser calculada a partir de $F(\lambda)$.

A intensidade do sinal FA gerado por uma amostra opticamente transparente e normalizado pela intensidade de luz incidente pode ser expressa como :

$$I_{FA}(\lambda) = A \beta(\lambda) F(\lambda) \quad (17)$$

Método I. Vê-se que se a constante A e a absorção ótica são conhecidas pode-se obter $F(\lambda)$ a partir do sinal FA. Infelizmente A é uma constante de difícil determinação, dependente da eficiência do sistema ótico e das propriedades térmicas da amostra, como mostrado na teoria fotoacústica. Um modo de determinarmos esta constante é obter-se uma amostra do mesmo material que se quer determinar a EQL, com as mesmas propriedades

térmicas e mesmos níveis de energia, só que totalmente não radiativa, i.e., com $F=1$. Isto é conseguido, em alguns casos, aumentando a concentração do dopante/impureza na matriz hospedeira, como o caso do YLF:Ho³⁺ com uma concentração de 100 % de Ho, por exemplo. Então a intensidade do sinal FA para esta amostra pode ser escrita como :

$$I_{FA}(\lambda) = A \beta(\lambda) \quad (18)$$

Obtido o valor de A da equação acima, obtem-se os espectros FA para as outras amostras e determina-se $F(\lambda)$ a partir da equação (17). Este método permite que seja utilizado apenas um comprimento de onda fixo na excitação para obtenção de β e I_{FA} . Na realidade, para eliminarmos possíveis sinais de background, é utilizado um outro comprimento de onda, numa região onde o material não absorva, para obtenção deste sinal, e então os valores de β e de I_{FA} são corrigidos pelo sinal de background.

De um modo geral, $F(\lambda)$ de uma amostra i pode ser calculada a partir de $F(\lambda)$ de outra amostra u pela expressão :

$$F(\lambda)_i = \frac{I_{FAi} \beta_{ii}(\lambda)}{I_{FAii} \beta_i(\lambda)} F_u(\lambda) \quad (19)$$

O método apresenta uma incerteza elevada porque na troca de amostras e na repetição do espectro FA, a constante A nem sempre é exatamente a mesma.

Método II. Por outro lado, a intensidade do sinal de excitação normalizado em relação à intensidade de luz incidente, para um único canal luminescente (LiF:F₂⁻, por exemplo), pode ser expressa

como :

$$I_{\text{EXC}}(\lambda) = B \beta(\lambda) (1 - F(\lambda)) \quad (20)$$

onde B é uma outra constante, também de difícil determinação, dependente do sistema ótico e das propriedades óticas da amostra.

Da soma das equações (17) e (20) obtem-se :

$$\frac{I_{\text{FA}}(\lambda)}{A} + \frac{I_{\text{EXC}}(\lambda)}{B} = \beta(\lambda) \quad (21)$$

Se os três espectros, $I_{\text{FA}}(\lambda)$, $I_{\text{EXC}}(\lambda)$ e $\beta(\lambda)$ são conhecidos, os valores absolutos de A e B podem ser determinados por um ajuste da equação (21) tratando-se estes três valores experimentais como variáveis para cada comprimento de onda. Os três espectros podem conter sinais de background e introduzir erro no ajuste. Para evitar isso utiliza-se a seguinte relação :

$$\frac{(I_{\text{FA}}(\lambda_1) - I_{\text{FA}}(\lambda_2))}{A} + \frac{(I_{\text{EXC}}(\lambda_1) - I_{\text{EXC}}(\lambda_2))}{B} = \beta(\lambda_1) - \beta(\lambda_2) \quad (22)$$

Uma vez determinados os valores de A e B a EQL é obtida por :

$$\eta(\lambda) = \frac{\lambda}{\lambda_0} \frac{I_{\text{EXC}}(\lambda) / B}{(I_{\text{EXC}}(\lambda) / B + I_{\text{FA}}(\lambda) / A)} \quad (23)$$

No caso do material em estudo apresentar mais de um canal luminescente (YLF:Ho³⁺, por exemplo) o fator F(λ) pode ser expresso em termos da EQL e dos comprimentos de onda de absorção e de emissão do seguinte modo : se um fóton de comprimento de onda λ é absorvido resultando em emissão em vários comprimentos de onda

λ_i com eficiência quântica η_i , a fração de energia absorvida convertida em calor é dada por :

$$F(\lambda) = \frac{hN_0\nu_0 - \sum_i hN_{ei}\nu_{ei}}{hN_0\nu_0} = 1 - \sum_i \eta_i \frac{\lambda}{\lambda_{ei}} \quad (24)$$

onde a somatória em i é sobre todos os canais luminescentes.

A intensidade do sinal FA pode então ser escrita como :

$$I_{FA}(\lambda) = A \beta(\lambda) \left\{ 1 - \sum_{i=1}^n \eta_i \frac{\lambda}{\lambda_{ei}} \right\} \quad (25)$$

Mas o sinal FA, devido a uma determinada excitação, está relacionado a todas as contribuições das desexcitações não radiativas somadas, estando relacionado então à EQL total, e a somatória na equação 25 pode ser escrita como :

$$\sum_i \eta_i \frac{\lambda}{\lambda_{ei}} = \eta \lambda \sum_i \frac{b_i}{\lambda_{ei}} = \eta \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (26)$$

onde λ_0 é o comprimento de onda médio considerando as emissões λ_{ei} com pesos b_i ; e b_i são os branching ratios ou razões de ramificação² dos canais luminescentes. A grandeza b_i significa que se somarmos as razões de ramificação de todas as emissões devido a

2

A definição usual de "branching ratios" diz respeito somente a um nível luminescente; neste trabalho usaremos o termo "branching ratios" para designar as razões de ramificação considerando todos os níveis luminescentes.

uma excitação a soma será igual a um.

Então o sinal FA pode ser escrito como :

$$I_{FA}(\lambda) = A \beta(\lambda) \left(1 - \eta \frac{\lambda}{\lambda_e} \right) \quad (27)$$

Desta equação vemos que um gráfico de $I_{FA}(\lambda)/\beta(\lambda)$ em função de λ é uma reta com coeficiente angular $A\eta/\lambda_e$ e A pode ser obtido da intersecção da reta com o eixo y . Então se os fatores b_i e os comprimentos de onda de emissão forem conhecidos η pode ser determinado.

III -CRISTAIS ESTUDADOS

O centro de cor F_2^- em LiF, é um candidato a meio laser ativo muito promissor por apresentar ação laser sintonizável à temperatura ambiente, baixa degradação (meia vida da ordem de anos) e poder ser opticamente excitado com alta intensidade sem destruição dos centros. O principal problema é a dificuldade de obter-se cristais LiF com alta concentração de centros F_2^- e, ao mesmo tempo, com uma baixa perda passiva na região de oscilação laser. Contornado este problema, o laser de LiF: F_2^- apresenta emissão laser sintonizável na região de 1,08-1,25 $\mu\text{m}^{(4)}$.

Os cristais iônicos dopados com íons Terras Raras (TR) são os materiais mais utilizados como meio ativo em lasers de estado sólido. Suas propriedades permitem a construção de lasers potentes com linhas finas e comprimento de onda de emissão em uma grande região espectral. Em particular, depois do Neodímio é o Hólmio a TR mais utilizada em meios laser ativos, sendo que na matriz YLF apresenta emissão laser no intervalo de 0,75 μm a 3,9 $\mu\text{m}^{(2)}$. As linhas em 2,1 e 2,9 μm são as mais importantes para aplicações médicas.

III.1 - LiF: F_2^-

O fluoreto de lítio (LiF) é um cristal iônico da família dos haletos alcalinos e se cristaliza sob condições normais segundo a estrutura do NaCl, cúbica de face centrada,

sendo que cada íon tem seis vizinhos mais próximos da outra espécie. Pertence ao grupo pontual do O_h . Cristais de LiF são facilmente produzidos, não são higroscópicos, apresentam alta condutividade térmica e são obtidos geralmente por Chochralski.

Centros de cor

Nos cristais iônicos, centros de cor⁽³⁰⁾ são defeitos da rede cristalina, particularmente vacâncias de ânions com ou sem elétrons localizados nas mesmas. Tais elétrons podem ser considerados ligados a um centro de carga positiva, exibindo um espectro de níveis de energia dentro do gap. Transições eletrônicas entre tais níveis produzem bandas de absorção e emissão ótica e por conseguinte conferem determinada coloração ao cristal, derivando disto a denominação centros de cor.

Os centros de cor em LiF podem ser produzidos de maneira controlada por irradiação do cristal (com raios X, radiação γ , elétrons, nêutrons etc.). Na formação do defeito, o centro que se forma primeiro e em maior abundância é o centro F que pode ser entendido como uma vacância que armadilha um elétron liberado de um ânion por dano de irradiação. Nesse processo há a formação de um átomo de halogênio intersticial. Centros de cor mais complexos são formados pela agregação de centros F, por meio da irradiação do cristal com doses mais elevadas e/ou mediante tratamento termo ótico subsequente.

Os centros F_2^- em LiF apresentam banda de absorção centrada em 960 nm (1,29 eV) e largura de banda $\Delta\nu_a$ de 190 nm (0,15 eV) e uma única emissão centrada em 1120 nm (1,11 eV) e

largura de banda $\Delta\nu_e$ de 160 nm (0,13 eV), com tempo de vida do nível luminescente de 60 ns.

O modelo do centro F_2^- pode ser visto na figura 7 e consiste de duas vacâncias aniônicas vizinhas [101] com 3 elétrons ligando as vacâncias. Segundo Fetterman⁽³¹⁾, o centro de cor F_2^- em LiF é do grupo pontual C_{2v} , D_{2h} ou D_2 , pertencendo ao sistema ortorrômbico.

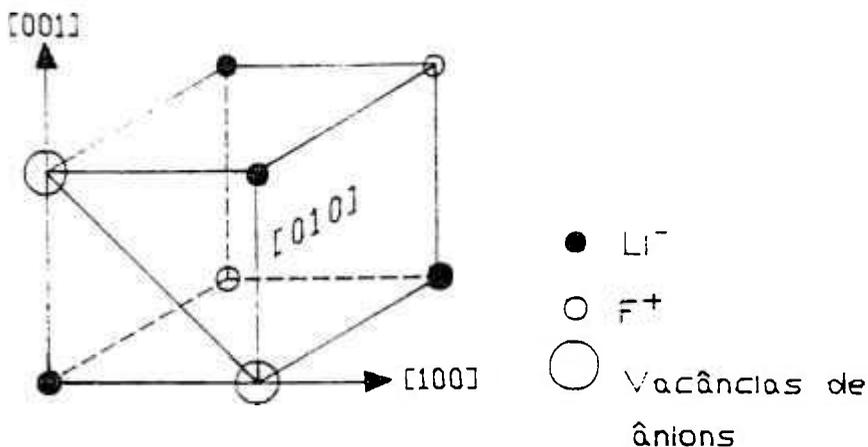


Figura 7. Modelo para o centro de cor F_2^- em LiF.

Interação do elétron com a rede

Um modo de se visualizar as propriedades óticas de um sistema de elétrons interagindo com as vibrações da rede, em particular centros de cor, é obtido com o modelo de coordenadas de configuração⁽³⁰⁾. Nesse modelo a rede é tratada como um "meio pesado", que não se move durante as transições eletrônicas, mas proporciona um potencial atrativo em função de uma única variável : a coordenada de configuração Q , que é a distância do centro de cor aos íons vizinhos. O valor da coordenada de

configuração, que descreve a distorção da rede, oscila em torno de um valor médio com uma frequência ω , a frequência do único modo de vibração da rede assumido. Considera-se que o modelo do oscilador harmônico descreva tais condições. A probabilidade de transição da espécie de elétrons está relacionada a um parâmetro importante de uso prático que é a intensidade de oscilador.

O diagrama apresentado na figura 8 ilustra os estados fundamentais e excitados de um centro de cor hipotético : energias em ordenadas e valores de Q em abscissas e a parábola representando o potencial harmônico. Neste trabalho denominamos a componente não radiativa como a desexcitação não radiativa. Na verdade, numa notação mais criteriosa, as componentes não radiativas são : relaxações e desexcitação não radiativa

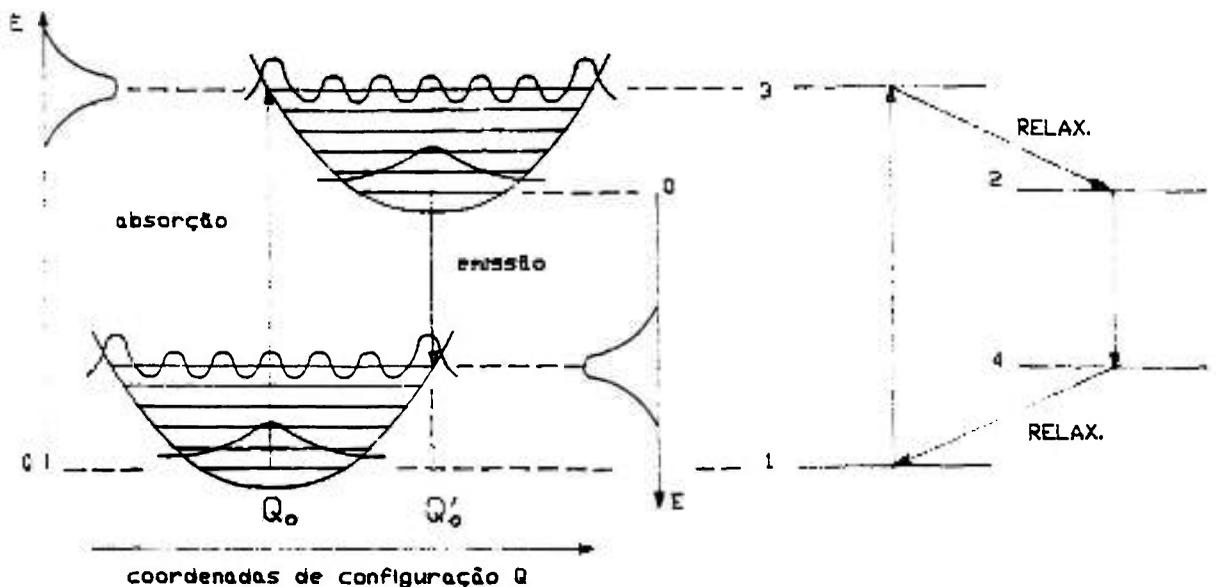


Figura 8. Diagrama de coordenadas de configuração representando

transições óticas de um centro de cor, com as bandas respectivas e um ciclo ótico.

Durante as transições óticas, o valor de Q não muda. Este é o princípio de Franck-Condon, resultando em transições óticas verticais. O deslocamento da emissão para comprimentos de onda maiores com relação à absorção é devido a processos de relaxação da rede chamado de deslocamento Stokes. A largura das bandas de absorção e emissão depende da amplitude de vibração da rede e aumenta com o aumento da temperatura.

Para o LiF:F_2^- as interações são principalmente de dipolo elétrico e a intensidade de oscilador⁽³²⁾ é $6,5 \times 10^{-3}$, pequena em relação aos centros de cor (para o LiF:F_2^+ é 0,2).

III.2 - YLF:Ho^{3+}

YLF

A matriz YLF é relativamente fácil de ser crescida pelo método Chzochralski, e a introdução da TR pode ser feita em várias concentrações. O YLF Tem estrutura do tipo "scheelite" que pertence ao grupo espacial tetragonal C_{4h}^6 , com duas moléculas por célula primitiva. A TR ocupa substitucionalmente a posição do ítrio com simetria S_4 (figura 9).

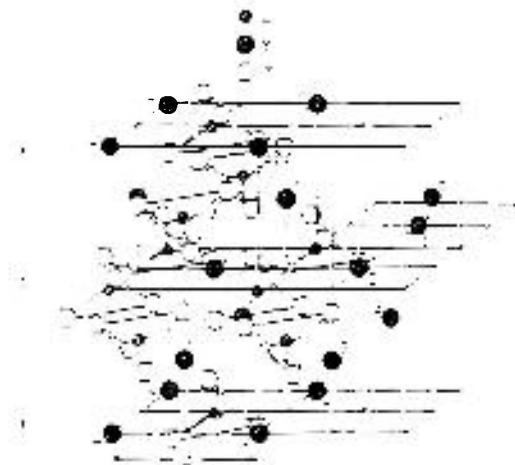


Figura 9. Estrutura da célula elementar do cristal de YLF⁽³³⁾.

Ho³⁺

O elemento Hólmio, com número atômico 67 faz parte do grupo das TR e os 15 elementos deste grupo, com número atômico variando de 57 a 71 apresentam propriedades químicas semelhantes, uma vez que as diferenças em suas estruturas eletrônicas envolvem os elétrons internos 4f, enquanto são os elétrons exteriores s, p e d que participam das ligações químicas. Em particular o Ho³⁺, forma ionizada em que ele atua, tem 10 elétrons na camada 4f, sendo a camada externa a 5s²5p⁶.

Espectro ótico do íon TR⁽²⁾

Faremos uma abordagem geral dos tópicos necessários para o entendimento do espectro ótico da TR. É necessário então calcularmos as energias e autofunções do íon livre. A hamiltoniana do íon livre é composta pela energia cinética de seus elétrons, interação coulombiana dos elétrons com o núcleo, interação coulombiana elétron/elétron e interação do spin do elétron com seu momento angular :

$$H_0 = T + V_{N-e} + V_{e-e} + V_{SO}$$

Como a interação V_{e-e} é da mesma ordem que a interação V_{SO} , as funções de onda do íon livre e suas energias são obtidas considerando-se que as camadas completas sejam esfericamente simétricas provocando apenas um deslocamento uniforme dos níveis da camada 4f e sejam ignoradas na hamiltoniana (a hamiltoniana é resolvida apenas para os N elétrons 4f).

Se o íon livre é introduzido num cristal, há também a atuação do potencial dos íons vizinhos e a Hamiltoniana será dada por :

$$H = H_0 + V_{CR}$$

Para o caso de íons TR temos :

$$V_{e-e} \cong V_{SO} \gg V_{CR}$$

Neste caso, dizemos que o campo cristalino é fraco, e pode ser tratado como uma perturbação. Então o número $J = L + S$ é um bom número quântico para descrever o sistema.

Com o íon TR no cristal, a degenerescência ($2J + 1$) das auto energias dos íons livres será levantada em algum grau,

provocando a abertura dos níveis. A tabela 2 mostra o número de níveis em que cada termo é aberto para diferentes J e simetrias de sítio. As regras de seleção, que vão reger suas transições, são fortemente determinadas pela simetria local do campo cristalino e podem ser usadas para entender as intensidades das linhas de absorção e emissão. Por exemplo, uma transição é permitida para o íon no cristal mas viola as regras de seleção para o íon livre: esta transição provavelmente será fraca, pois foi permitida por uma perturbação, no caso o campo gerado pelos íons vizinhos. Devido ao efeito de blindagem da camada 4f, o espectro de absorção de um determinado íon TR varia muito pouco de um cristal para outro.

Tabela 2. Abertura dos níveis dos íons TR em campo cristalino de uma dada simetria.

| Simetria local | 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 | 9 | 10 | 11 | 13 |
| ORTORRÔMBICA | | | | | | | | | | |
| D_{2h}, C_{2v}, D_2 | | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
| MONOCLÍNICA | | | | | | | | | | |
| C_{2h}, C_s, 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 = | $1/2$ | $3/2$ | $5/2$ | $7/2$ | $9/2$ | $11/2$ | $13/2$ | $15/2$ | $19/2$ |
| | 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 |
| OUTROS TIPOS DE SIMETRIA MENORES | | | | | | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |

Os níveis de energia do YLF:Ho³⁺ são mostrados na figura 10⁽³⁴⁾. As transições são principalmente de dipolo elétrico e magnético e a intensidade de oscilador⁽²⁾ é de aproximadamente 10⁻⁶. As características das transições radiativas dos cristais TR além de serem determinadas pelas propriedades de transição "intracenter", são também determinadas pelos processos de interação iônica ("intercenter"), que são evidenciados com o aumento da concentração da TR. Durante a interação de pares dos íons pode ocorrer transferência de energia devido a processos de

"cross relaxation" (relaxação cruzada) que alterarão os mecanismos de ação laser.

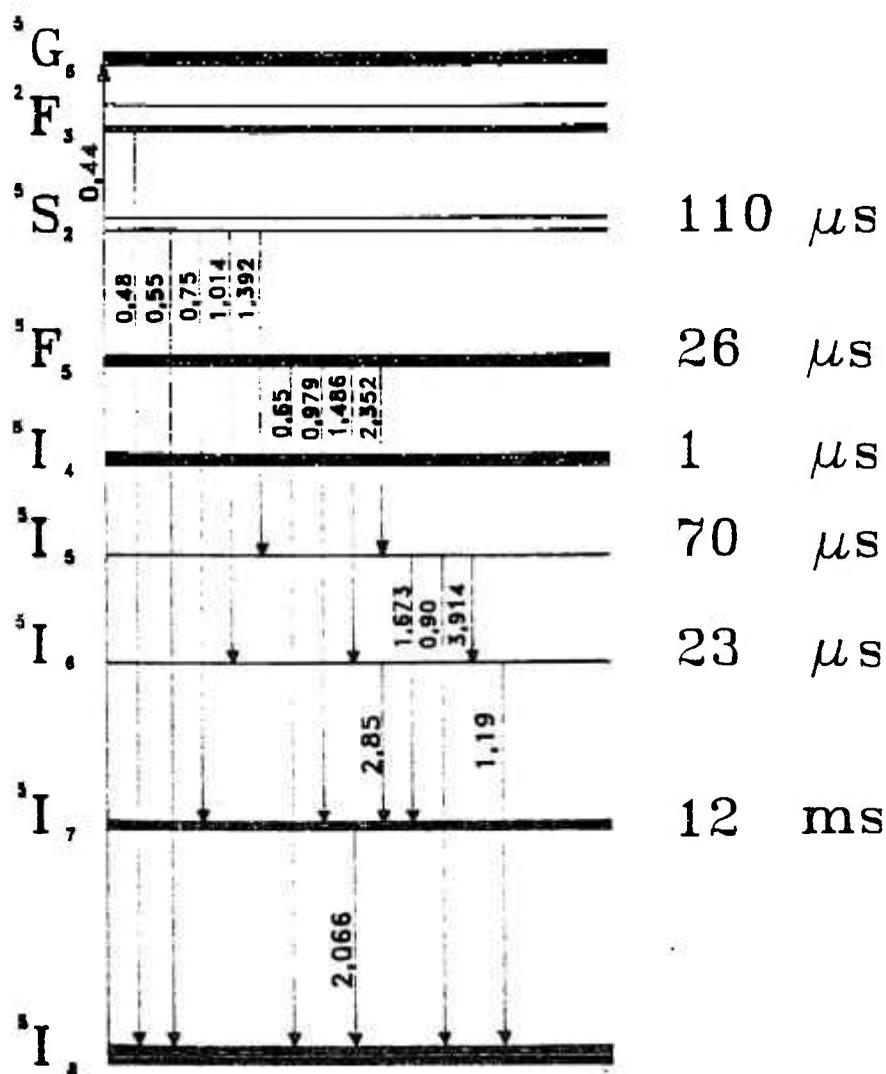


Figura 10. Níveis de energia, emissões em μm e tempos de vida dos canais luminescentes do YLF:Ho³⁺

As razões de ramificação b_i , mencionadas no capítulo anterior, e o número de fótons emitidos para um determinado número de fótons absorvidos, a EQL relativa, para o YLF:Ho³⁺ com diversas

concentrações, foram calculadas em (35) e são mostradas na tabela 3. No método utilizado para o cálculo destas razões de ramificação, vale ressaltar, foi medida a componente radiativa da desexcitação, sendo portanto, um método complementar à espectroscopia FA.

Tabela 3. Razões de ramificação em função da concentração de $\text{Ho}^{(35)}$.

| λ (nm) | Concentração | | | | |
|---------------------|--------------|----------|----------|---------|--------|
| | 0,8 | 1 | 3 | 7 | 100 |
| | (%) | | | | |
| 490 | 29,50 | 27,75 | 12,95 | 4,91 | (a) |
| | 0,00096 | 0,00094 | 0,00084 | 0,00050 | (b) |
| 540 | 4171,72 | 3816,86 | 586,53 | 457,32 | |
| | 0,14 | 0,13 | 0,04 | 0,05 | |
| 655 | 1043,41 | 884,94 | 318,66 | 211,11 | 13,12 |
| | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,08 |
| 749 | 5412,67 | 4438,35 | 1129,55 | 291,81 | |
| | 0,18 | 0,15 | 0,07 | 0,03 | |
| 900 | 407,83 | 1445,85 | 702,62 | 404,14 | |
| | 0,01 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | |
| 980 | 937,48 | 857,73 | 542,70 | 194,33 | 52,77 |
| | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,02 | 0,33 |
| ≥ 1050 | 18591,83 | 18155,29 | 12140,08 | 243,96 | 94,17 |
| | 0,61 | 0,61 | 0,79 | 0,84 | 0,59 |
| Total | 30594,44 | 29626,77 | 15433,09 | 9807,58 | 160,06 |

(a) Número de fótons/seg $\times 10^{10}$; (b) razões de ramificação.

As emissões mais importantes do Ho^{3+} , que foram

integradas no canal $\lambda \geq 1050$ nm, foram posteriormente medidas e determinadas as razões de ramificação, que são mostradas na tabela 4.

Tabela 4. Razões de ramificação para $\lambda \geq 1050$ nm do YLF:Ho³⁺.

| λ (nm) | RAZÃO DE RAMIF.* |
|----------------|------------------|
| 1190 | 0,4 |
| 2066 | 0,23 |
| 2352 | 0,17 |
| 2850 | 0,2 |

*Estas razões de ramificação são apenas uma estimativa e devem ser normalizadas com respeito às razões para $\lambda \geq 1050$ nm, para cada concentração. Da tabela 3 obtem-se a EQL relativa, para as amostras de YLF:Ho³⁺, assumindo-se a EQL da amostra com 0,8 % de Ho como tendo valor unitário (tabela 5) :

Tabela 5. EQL relativa do YLF:Ho³⁺ em função da concentração de Ho.

| c (% de Ho) | 0,8 | 1 | 3 | 7 | 100 |
|--------------------|-----|------|-----|------|-------|
| EQL _{REL} | 1 | 0,97 | 0,5 | 0,32 | 0,005 |

Considerando-se todos os caminhos possíveis para as desexcitações, mostrados na figura 10, e utilizando-se as probabilidades de transição mostradas nas tabelas 3 e 4, foi feita uma estimativa da EQL para a concentração de 1% e obteve-se o

valor de 1,8 fótons por íon excitado. Este valor indica que mais de um fóton é emitido por cada fóton absorvido, pois há vários caminhos possíveis de desexcitação, envolvendo até 4 fótons.

III.3 - Amostras utilizadas

As amostras estudadas de LiF:F_2^- e YLF:Ho^{3+} foram crescidas pelo método Czochralski apresentando as seguintes características e dimensões após serem cortadas e polidas no IPEN :

LiF:F_2^- :

- Amostra 1, crescida no IPEN, LiF ultrapuro, irradiada por elétrons, com dimensões $1,0 \times 0,8 \times 0,25 \text{ cm}^3$;
- Amostra 2, crescida na ex-URSS, ?, irradiada por nêutrons, com dimensões $1,8 \times 1,0 \times 1,0 \text{ cm}^3$;
- Amostra 3, crescida na ex-URSS, ?, irradiada por nêutrons, com dimensões $2,0 \times 1,0 \times 1,0 \text{ cm}^3$ e
- Amostra 4, crescida no IPEN, LiF com OH^- e Mg^{2+} , irradiado por gama, com dimensões $1,0 \times 0,5 \times 0,3 \text{ cm}^3$.

Obs.: A amostra 4 foi a única a apresentar ação laser.

YLF:Ho^{3+} :

- As amostras com 0,8 % e 100 %¹ de concentração de Ho foram crescidas na França com dimensões $1,0 \times 0,6 \times 0,24 \text{ cm}^3$ e $1,0 \times 0,5 \times 0,08 \text{ cm}^3$ respectivamente.

1

A notação YLF com 100 % de concentração de Ho se refere a uma amostra de LiHoF_4 (HoLF).

- As amostras com 1 %, 3 % e 7 % foram crescidas no IPEN pela MSc. I. M. Ranieri com dimensões $1,0 \times 0,8 \times 0,2 \text{ cm}^3$, $1,0 \times 0,6 \times 0,2 \text{ cm}^3$ e $1,0 \times 0,3 \times 0,2 \text{ cm}^3$ respectivamente.

Quanto à amostra com 100 % de Ho, para obtenção dos espectros de absorção com boa resolução (até 2 nm), a amostra foi triturada, misturada a óleo Nujol e prensada entre duas lamínulas para então obtermos o espectro de absorção mostrado no cap. 5. A espessura equivalente do cristal, obtida por comparação com picos de absorção da amostra com 0,08 cm de espessura, é de 0,0025 cm.

IV - PARTE EXPERIMENTAL

Na espectroscopia FA, uma componente fundamental é a célula FA a ser utilizada. Ela determinará a sensibilidade do sistema e deve se adequar ao tipo de amostra em estudo, entre outros fatores. A seguir são descritos o estudo e projeto da célula FA para espectroscopia FA e para a utilização como "medidor de intensidade luminosa".

IV.1 - Projeto da célula FA

Os parâmetros básicos que governam as dimensões geométricas de uma célula FA são : o comprimento da coluna de gás na célula ℓ_g e o diâmetro D da célula.

O valor otimizado para ℓ_g pode ser estimado como^(36,37) :

$$\ell_g \cong \sqrt{2\alpha_g / \omega}$$

Por exemplo, para o ar ($\alpha_g = 2,15 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$) e uma frequência de 40 Hz temos $\ell_g \cong 0,13 \text{ cm}$.

Para o diâmetro D da célula a otimização é dada por⁽³⁸⁾ :

$$D > 2 \ell_g$$

Então para o ar e uma frequência de 40 Hz temos $D > 0,26 \text{ cm}$.

A área do canal do microfone deve ser no mínimo da ordem de 2 mm^2 ⁽³⁹⁾ para evitar problemas de amortecimento da onda acústica pelas paredes do canal.

Outro fator importante é o volume de ar

enclausurado na célula, pois a intensidade do sinal FA é inversamente proporcional ao seu volume⁽³⁹⁾.

Quanto ao material para a confecção da célula, este deve ser ópticamente transparente (plexiglas, quartzo) ou altamente refletor (metal polido)⁽³⁹⁾ e/ou ter baixa condutividade térmica (parafina, vidros) para evitar a geração de sinais espúrios.

Finalmente, o projeto da célula depende do tipo de amostra a ser estudada. No nosso caso, onde estudamos amostras sólidas de dimensões reduzidas e ópticamente transparentes, optamos por uma célula do tipo vazada onde o feixe de excitação pode ser absorvido somente pela amostra, sem nenhum outro obstáculo.

Com base nos fatores acima, idealizamos a célula FA a ser utilizada em nossas experiências. O desenho esquemático da célula pode ser visto na figura 11.

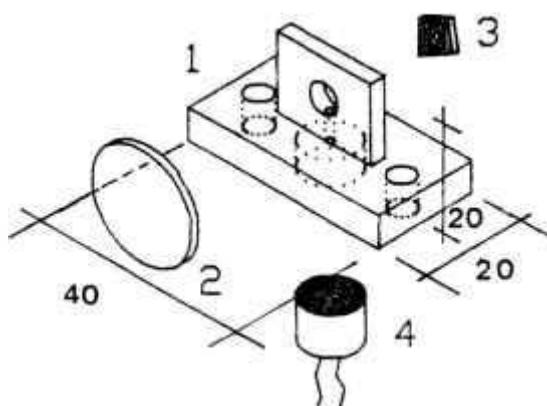


Figura 11. Esquema da célula FA utilizada para estudos espectroscópicos. 1 - corpo da célula FA; 2 - janela; 3 - amostra; 4 - microfone. Cotas em mm.

Transdutor utilizado

Utilizamos como transdutor um microfone de eletreto comercial, de baixo custo, Radio Shack, com resposta em frequência de 30 Hz a 15 KHz e sensibilidade de -45 ± 4 dB (0 dB Ref 1 V/Pa em 1 KHz). O microfone era alimentado com uma tensão de 9 V DC, e o sinal produzido passava por um filtro DC para então ser enviado para o amplificador. O circuito eletrônico e a fonte de alimentação eram acondicionados em uma caixa metálica para minimizar o ruído eletrônico.

IV.2 - Medidor de intensidade luminosa

A construção de um medidor de intensidade luminosa se justifica pela necessidade de um aparelho similar em nossos laboratórios em montagens espectroscópicas, para a normalização do sinal medido devido à variação da intensidade espectral da fonte de excitação e como medidor de potência para os lasers dos laboratórios. Nosso objetivo foi construir um medidor que apresente resposta uniforme num longo intervalo de comprimentos de onda e que opere na região de μW a Watts de potência.

No medidor, a configuração de célula vazada é útil pela praticidade de não bloquear totalmente o feixe do experimento e por evitar danos à célula causados por eventual potência elevada do feixe. Na construção consideramos os mesmos parâmetros do item anterior sendo a célula basicamente a mesma conforme pode ser visto na figura 12. O detetor foi construído em aço inox porque o plexiglas (material da célula FA para estudos espectroscópicos)

é transparente apenas no visível e poderia assim gerar sinais espúrios em outras regiões.

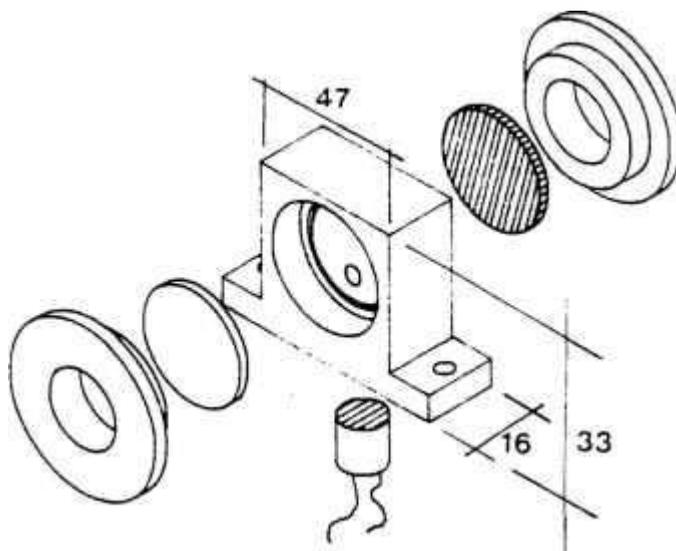


Figura 12. Esquema da célula FA utilizada no medidor. 1 - corpo da célula FA; 2 - janela; 3 - filtro de densidade neutra; 4 - roscas de fixação; 5 - microfone. Cotas em mm.

Para caracterização do medidor, foi estudado o comportamento do sinal FA em função da frequência, determinando-se a região do espectro e a região de intensidade luminosa com resposta uniforme do detetor e por último sua sensibilidade

A região espectral com resposta uniforme do detetor é determinada pelos componentes que possam vir a absorver radiação luminosa. Na figura 12 vemos que há dois elementos absorvedores : a janela de safira e o filtro de densidade neutra. Portanto, a região espectral com resposta uniforme do medidor será a região espectral uniforme do filtro de densidade neutra, já que a janela

de safira possui uma região de transparência de 0,2 - 10 μm .

Os outros itens para caracterização do medidor foram feitos utilizando-se o aparato mostrado na figura 13. Um laser de argônio Spectra Physics modelo 171, operando em modo multiline (457,9 - 514,5 nm) com intensidade de até 4 W (1) era modulado por um chopper Stanford (2) e incidia sobre o detetor FA (3) ou sobre um medidor de potência laser Scientech modelo 373 (4) utilizado como referência para a calibração, sendo o sinal FA processado por um amplificador lock-in Stanford modelo SR510 (5). Os componentes necessários para se operar o medidor são um chopper e um amplificador lock-in ou osciloscópio.

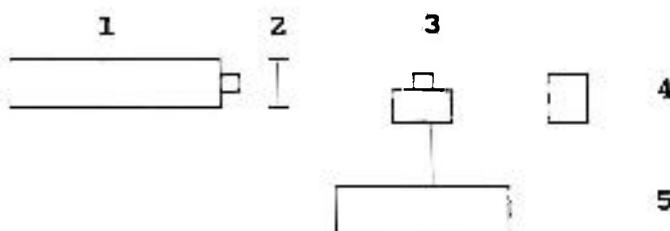


Figura 13 - Esquema do aparato para caracterização do medidor de intensidade luminosa.

IV.3 - Espectroscopia de absorção ótica

Os espectros de absorção ótica foram obtidos no espectrofotômetro Cary 17 D. No estudo do YLF:Ho³⁺ com 100 % de Ho, mesmo para uma amostra com 0,4 mm de espessura, a densidade ótica de absorção no máximo da banda em 450 nm era superior a 6, limite de detecção do aparelho. A alternativa encontrada foi

triturar a amostra e misturá-la a óleo Nujol, sendo esta mistura prensada entre duas lamínulas de microscópio e então medido o espectro de absorção ótica.

IV.4 - Espectroscopia de excitação

Os espectros de excitação foram obtidos utilizando-se a técnica lock-in (AC) e geometria perpendicular entre a luz incidente e a luz emitida, o que diminui a contribuição da luz espalhada pelo cristal e efeitos de auto-absorção. O feixe de excitação proveniente de uma lâmpada (1) é analisado por um monocromador (2), sendo o feixe emergente modulado por um chopper (3) e então focado sobre a amostra (4). A emissão passa por um outro monocromador (5) que seleciona o comprimento de onda fixo de uma certa banda de emissão e incide sobre um detetor (6). O sinal produzido é processado por um amplificador lock-in (7) e registrado por um graficador (8). O esquema do aparato pode ser visto na figura 14.

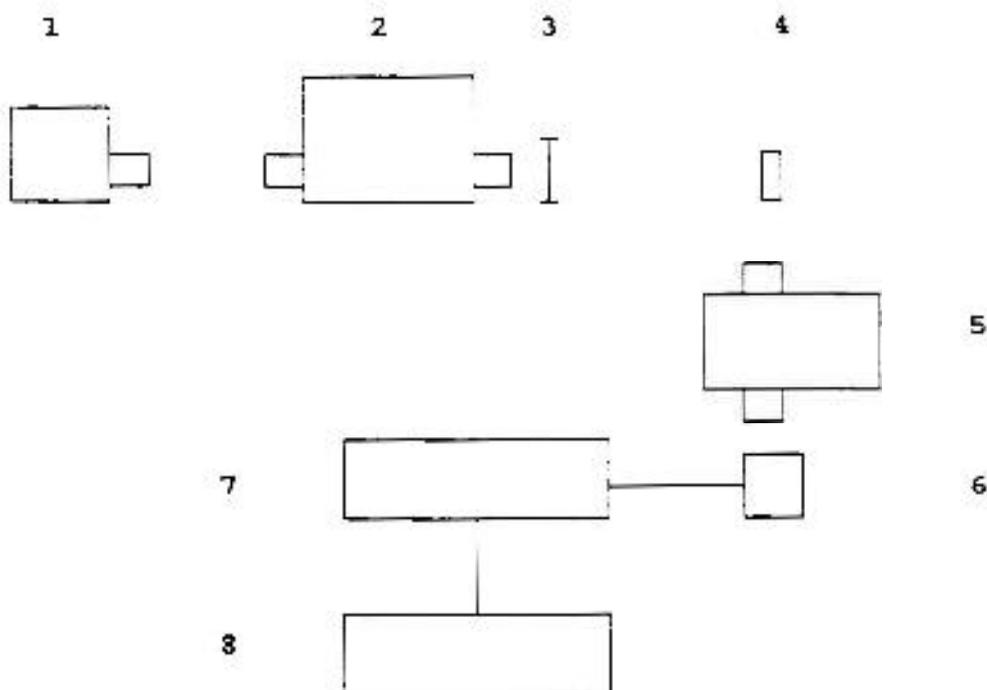


Figura 14 - Esquema do aparato de espectroscopia de excitação.

No caso das amostras de LiF:F_2^- , a emissão de interesse, dos centros F_2^- , é centrada em 1120 nm, não havendo nenhuma outra emissão após esta, sendo que a emissão mais próxima é a dos centros F_3^- , com banda centrada em 890 nm. Então, para simplificação e ganho na magnitude do sinal de excitação, utilizamos em vez do segundo monocromador um filtro de silício, que apresenta uma transmissão de $T > 50\%$ para $\lambda > 1000$ nm. Deste modo, só a emissão dos centros F_2^- é monitorada e de forma integrada. Para evitar problemas de auto-absorção dos centros F_2^- , pois há uma ligeira sobreposição das bandas de absorção e de emissão, é feita a excitação e coleção da emissão nas bordas do cristal. Os equipamentos utilizados foram : Lâmpada Oriel Xe 700 W, monocromador Jarrel Ash 0,25 m com grade de 600 gr/mm, monocromador Kratos 0,25 m com grade de 600 gr/mm, detetores

fotomultiplicadora S1 e PbS, lock-in PAR modelo 186A e graficador HP.

A normalização do sinal é feita utilizando-se uma célula FA contendo um absorvedor total para se medir a intensidade luminosa da fonte de excitação e será melhor descrita no item IV.6.

IV.5 - Espectroscopia de emissão

Os espectros de emissão foram obtidos no mesmo aparato da figura 14. Neste caso o primeiro monocromador é mantido num comprimento de onda fixo e o segundo monocromador analisa a emissão dos cristais. Os equipamentos utilizados foram os mesmos da montagem de espectroscopia de excitação.

IV.6 - Espectroscopia Fotoacústica

Antes de obtermos os espectros é feito um estudo do comportamento do sinal FA das amostras em relação à frequência para sabermos em qual caso do modelo teórico para o sinal FA cada amostra se encaixa (ver cap. II). Para a obtenção dos espectros FA das amostras estudadas foi utilizada a célula mencionada no item IV.1. As amostras eram fixadas com parafina, que tem baixa condutividade térmica e baixa absorção ótica, evitando a produção de sinais espúrios conforme mencionado no item IV.1. O feixe de excitação proveniente de uma lâmpada (1) era modulado por um chopper (2) e atingia um monocromador (3) que fazia a decomposição espectral. Este feixe era então focado sobre a célula FA (4)

contendo a amostra. O sinal produzido era processado por um amplificador lock-in (5) e registrado em um graficador (6). O esquema do aparato pode ser visto na figura 15.

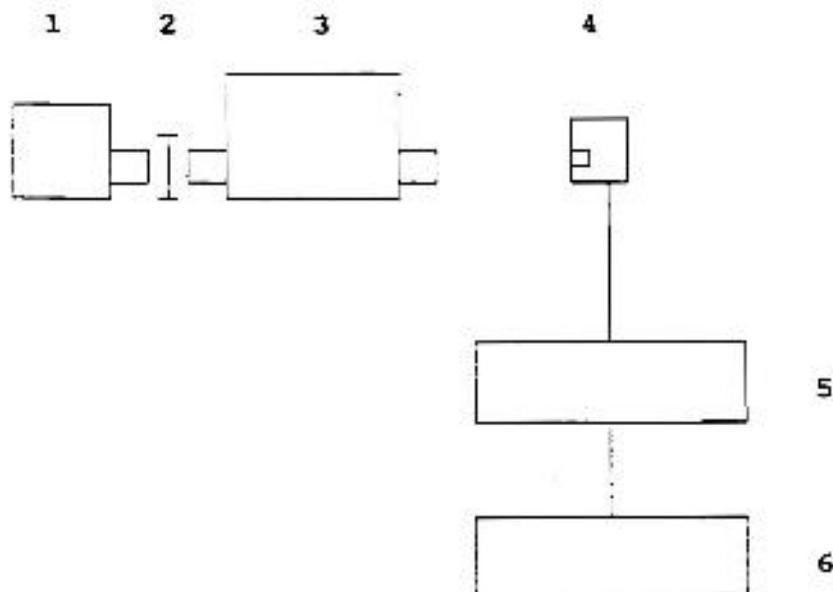


Figura 15 - Esquema do aparato de espectroscopia FA.

Para as amostras de LiF:F_2^- utilizamos como fonte de excitação uma lâmpada de halogênio 400 W Silvania, chopper Stanford, monocromador Jarrell Ash 0,25 m com grade de 600 gr/mm, lock-in Stanford modelo SR510 e graficador HP. A lâmpada de halogênio foi escolhida por apresentar um espectro cuja a intensidade é praticamente constante em função do comprimento de onda, facilitando a normalização. Para as amostras de YLF:Ho^{3+} utilizamos os mesmos equipamentos da espectroscopia de excitação.

Realizamos ainda, a espectroscopia FA com dois comprimentos de onda fixos, como mencionado na seção II.2, utilizando-se as linhas 485 nm e 514,5 nm com 0,5 W de potência de um laser de Argônio Spectra Physics modelo 171 no lugar da lâmpada

e do monocromador da figura 15.

A normalização do sinal foi feita com a célula FA descrita no item IV.1 utilizando o carbon-black como elemento absorvedor. A intensidade luminosa do aparato era registrada colocando esta célula no lugar da célula com a amostra estudada. Optamos por fazer a normalização deste modo porque a normalização em tempo real, colocando a célula FA num braço do sistema não apresentou um espectro perfeitamente normalizado, devido à diferença de geometria. A utilização da célula para normalização com um filtro de densidade neutra como absorvedor também foi descartada devido à necessidade da maior relação sinal/ruído possível.

Especial cuidado foi tomado com o sinal de background (BG) presente nos espectros devido ao sinal gerado pelas paredes e janela da célula. A principal contribuição, das paredes, era evitada polindo-as muito bem, mantendo a célula limpa durante o fechamento da mesma e polindo a amostra para evitar o espalhamento da luz pela superfície.

V - RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

V.1 - Medidor de intensidade luminosa

Escolhemos como elemento absorvedor, um filtro de densidade neutra Schott com densidade ótica 0,5. A escolha do filtro confere algumas vantagens ao medidor : não obstrue o feixe, podendo ser utilizado "em linha", capacidade de medir em uma grande região de intensidade luminosa e praticidade.

O estudo do comportamento do sinal FA em função da frequência é mostrado na figura 16.

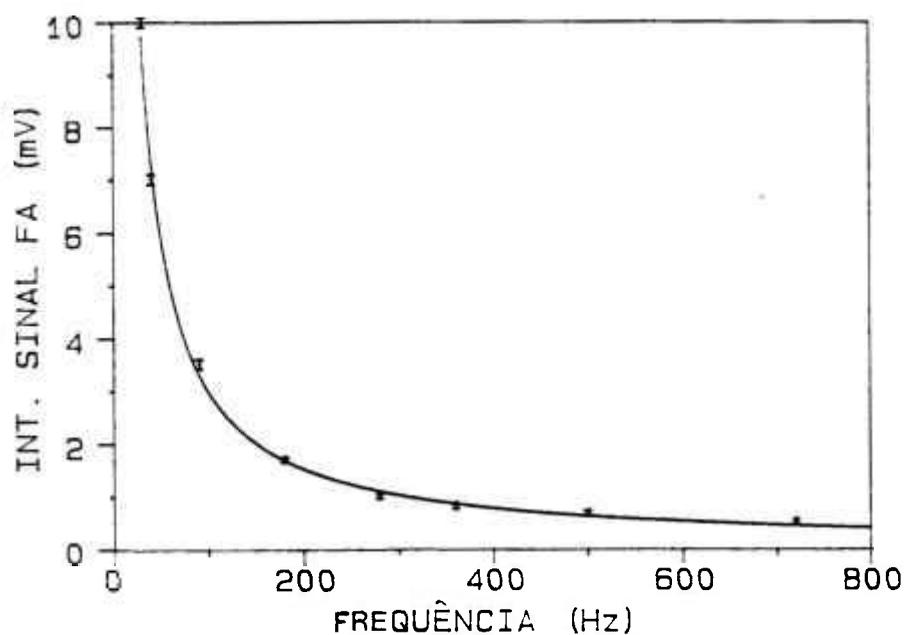


Figura 16 - Sinal FA em função da frequência de modulação ($\omega/2\pi$). Filtro de densidade neutra Schott OD = 0,5.

O sinal FA apresentou o seguinte comportamento :

$$SFA \propto \omega^{-1,0 \pm 0,1}$$

Como para cada frequência de modulação a sensibilidade do medidor é diferente, escolhemos a frequência $f = 40$ Hz para efetuarmos a calibração por apresentar a melhor relação sinal/ruído, sendo que qualquer frequência pode ser utilizada mediante prévia calibração.

O medidor de intensidade luminosa apresenta as seguintes características :

- Região espectral com resposta uniforme (figura 17) :

$$0,4 - 3 \mu\text{m}$$

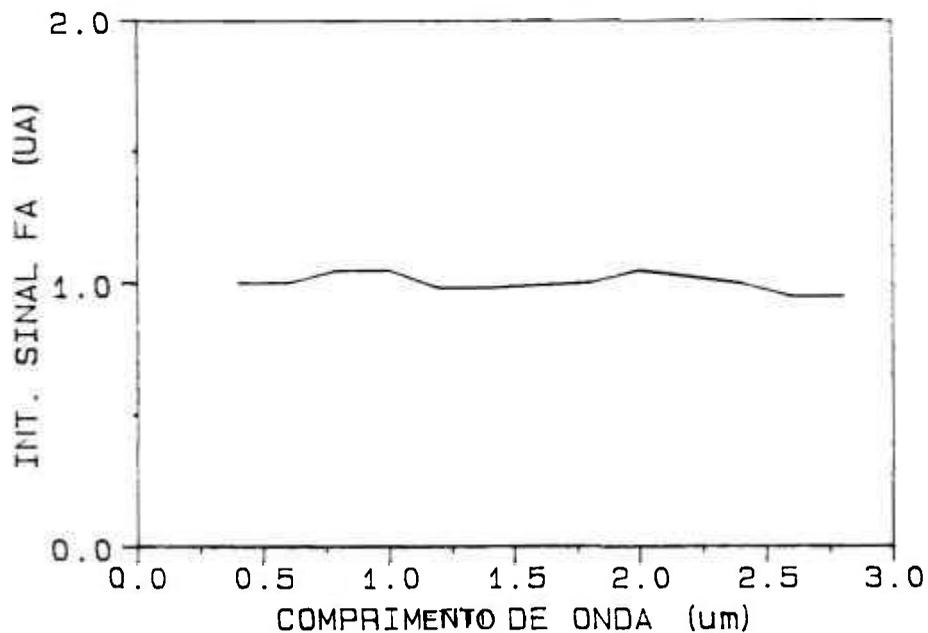


Figura 17 - Resposta espectral do medidor.

- Região de intensidade luminosa com resposta uniforme :

20 μ W - 4 W

- Sensitividade (figura 18) :

(1,23 \pm 0,02) mV/W

$f = 40$ Hz

Filtro Schott OD = 0,5

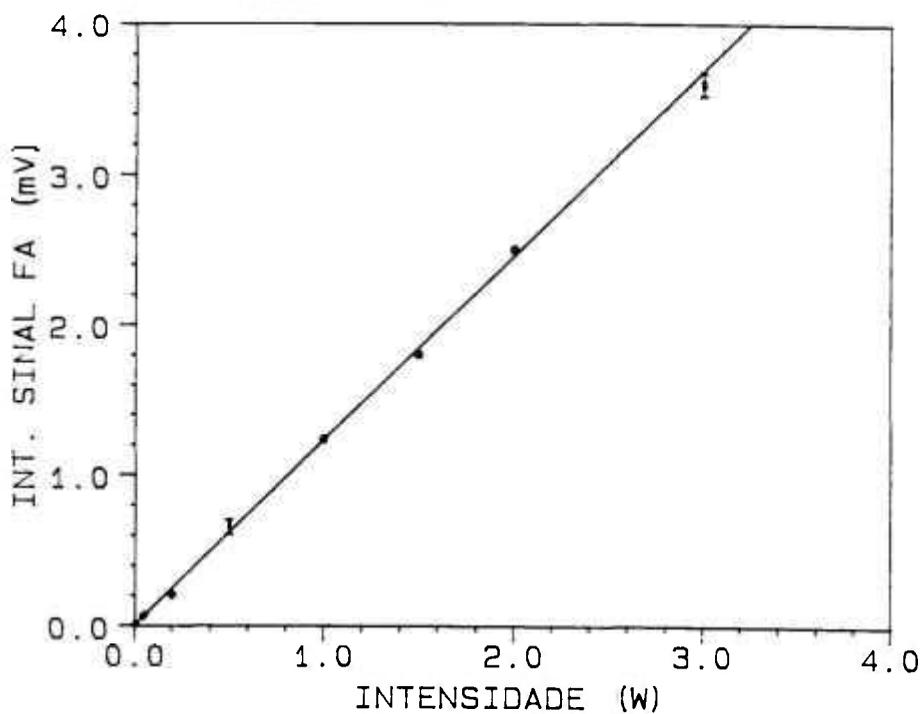


figura 18 - Sensitividade do medidor. $f = 40$ Hz, filtro Schott OD = 0,5.

Amostras estudadas

Primeiro apresentaremos os resultados obtidos para as amostras de LiF:F_2^- e em seguida os resultados para as amostras de YLF:Ho^{3+} .

V.2 - Amostras de LiF:F_2^-

Os espectros de absorção, excitação, emissão e fotoacústico são mostrados em função da energia (eV). Devido à presença de outros centros de cor próximos ao centro F_2^- , é feita a decomposição em gaussianas para obter-se a banda somente do centro F_2^- em todos os espectros.

Espectros de absorção - Os espectros de absorção obtidos para as amostras são mostrados nas figuras 19 - 22. Os coeficientes de absorção ótica dos centros F_2^- são da mesma ordem que os dos centros F_3^- nos espectros obtidos. A produção isolada dos centros F_2^- , com alto coeficiente de absorção ótica, para evitar a absorção por outros centros, para serem utilizados como meio laser ativo, ainda não está dominada e é objeto de estudo. A amostra 4, que apresenta a maior relação entre os coeficientes de absorção dos centros F_2^- e centros F_3^- , faz parte de um estudo nesta direção em nossos laboratórios.

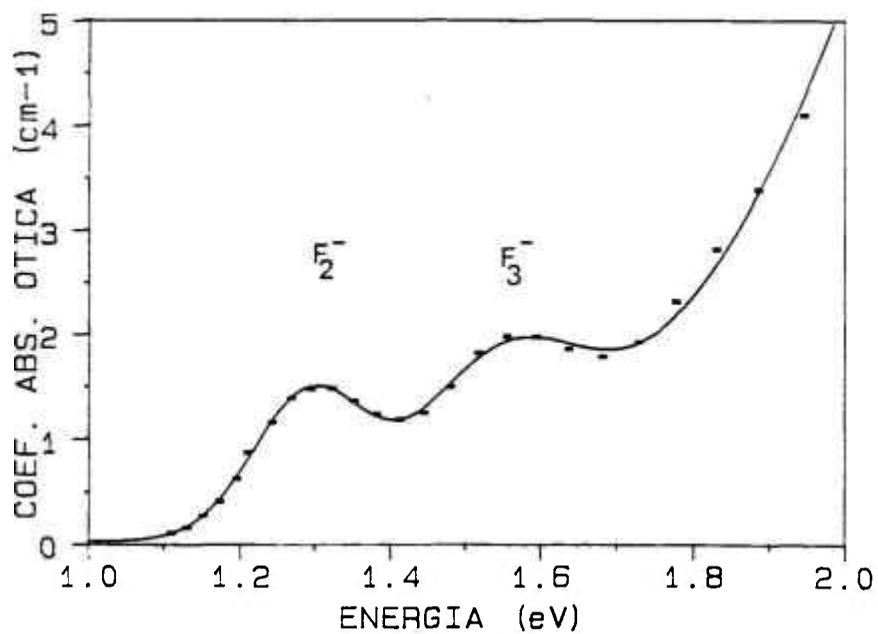


Figura 19 - Espectro de absorção ótica. LiF:F₂⁻ AM 1.

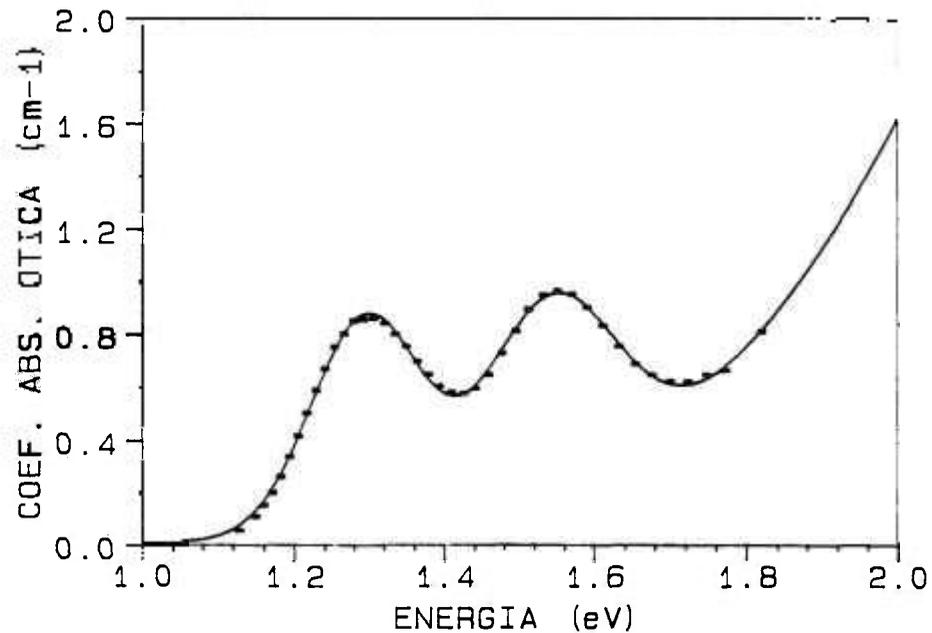


Figura 20 - Espectro de absorção ótica. LiF:F₂⁻ AM 2.

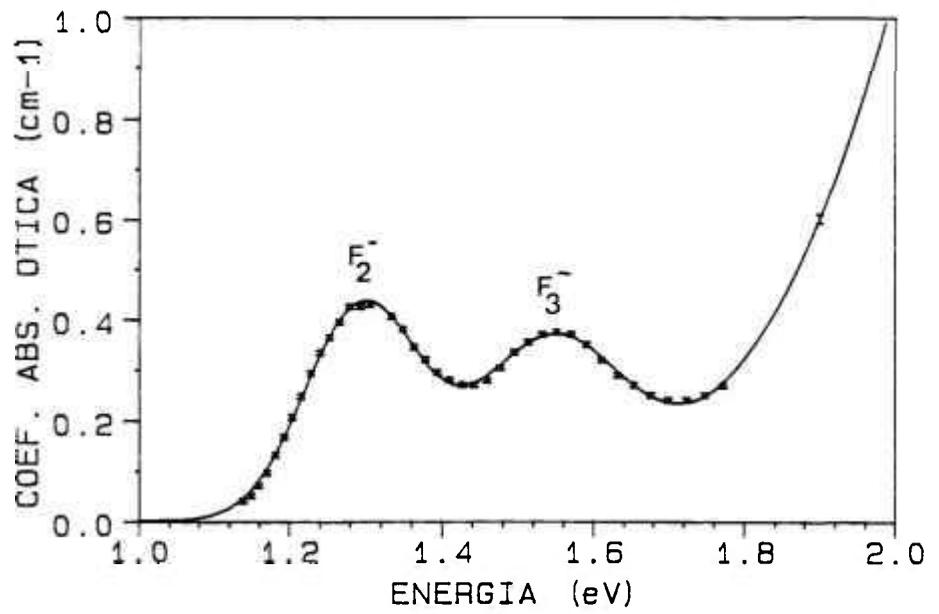


Figura 21 - Espectro de absorção ótica. LiF:F_2^- AM 3.

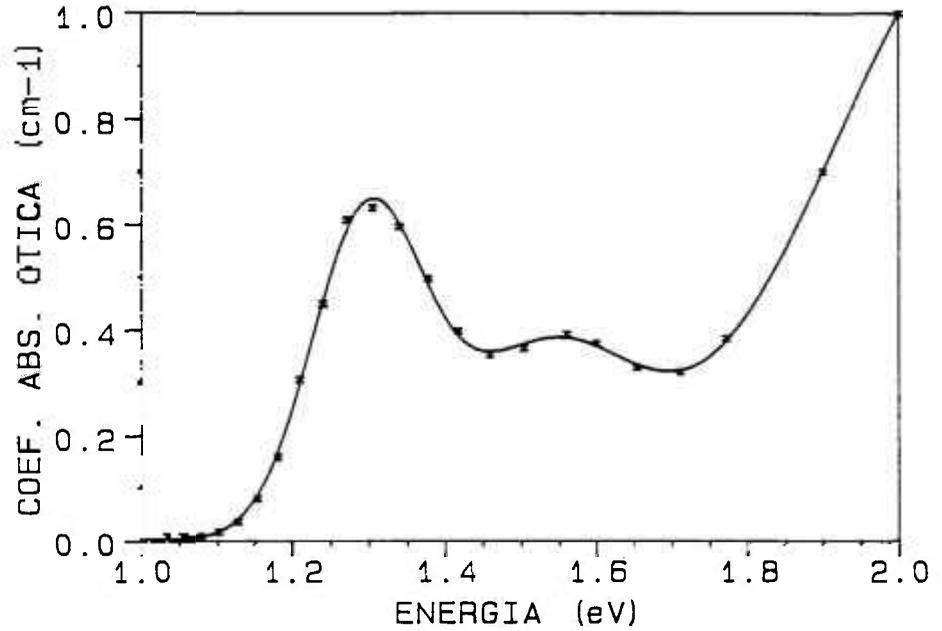


Figura 22 - Espectro de absorção ótica. LiF:F_2^- AM 4.

Espectros de emissão - Os espectros de emissão são utilizados somente para obtermos o comprimento de onda central da banda. Em função disso, é apresentado apenas o espectro de emissão da amostra 1, figura 23.

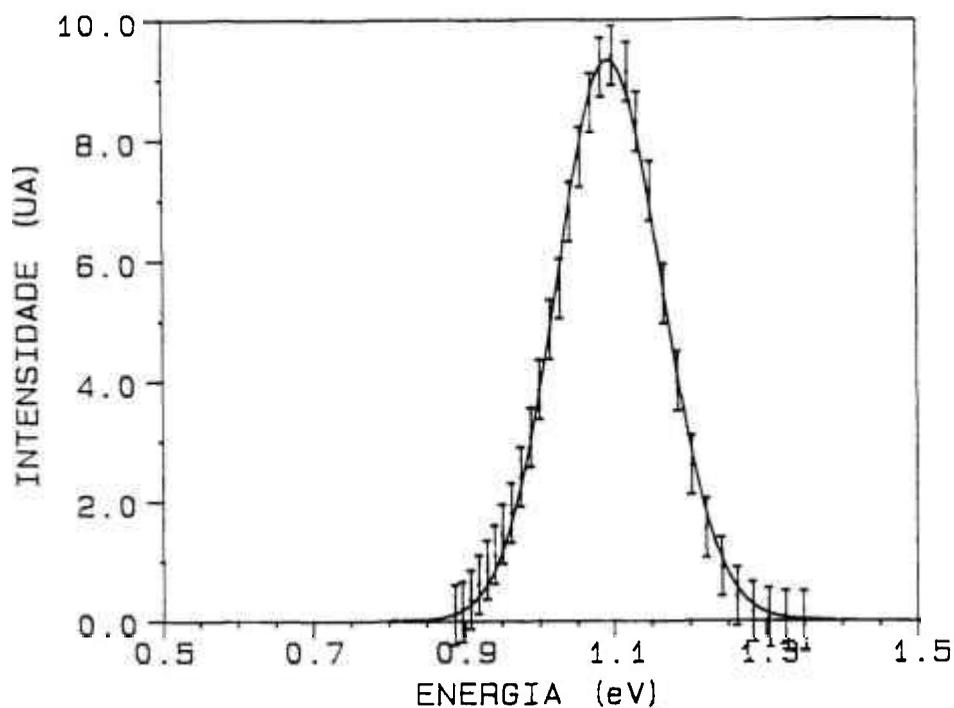


Figura 23 - Espectro de emissão. LiF:F_2^- AM 1.

Espectros de excitação - Os espectros de excitação mostrados, embora apresentem intensidade em unidades arbitrárias (UA), foram renormalizados para poderem ser comparados entre si. Os espectros podem ser vistos nas figuras 24 - 27.

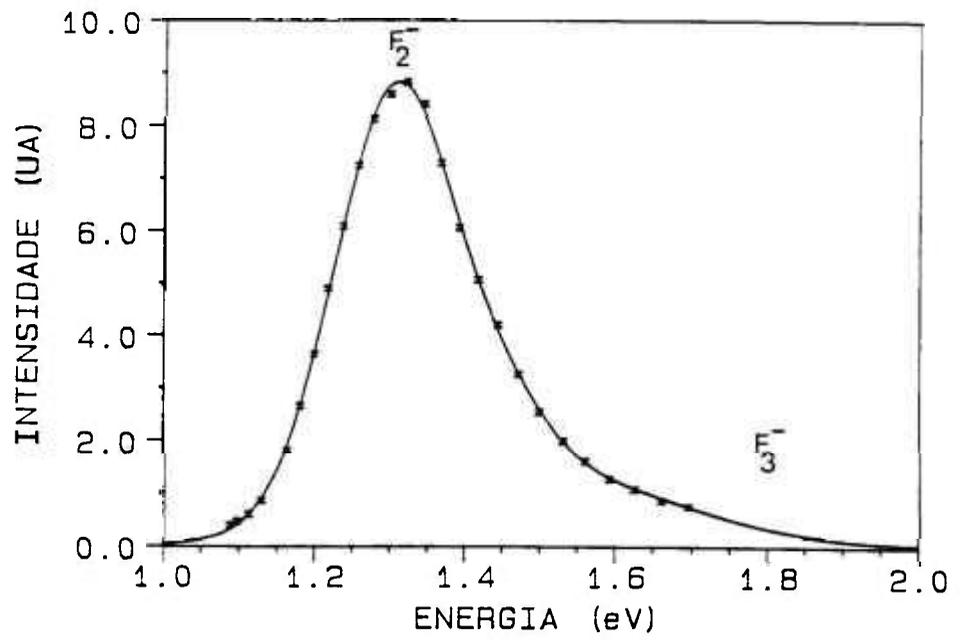


Figura 24 - Espectro de excitação. LiF:F₂⁻ AM 1.

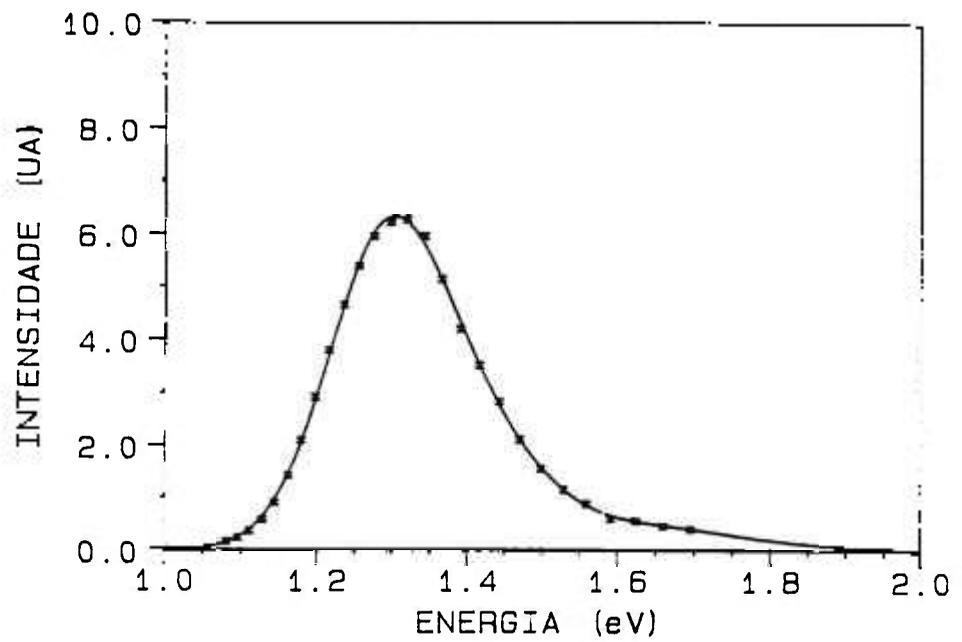


Figura 25 - Espectro de excitação. LiF:F₂⁻ AM 2.

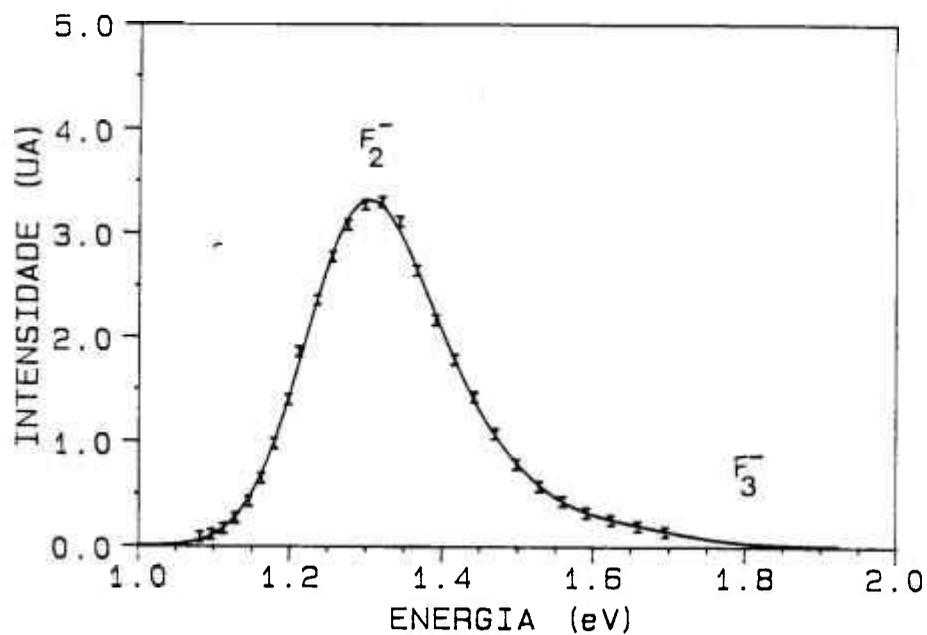


Figura 26 - Espectro de excitação. LiF:F₂⁻ AM 3.

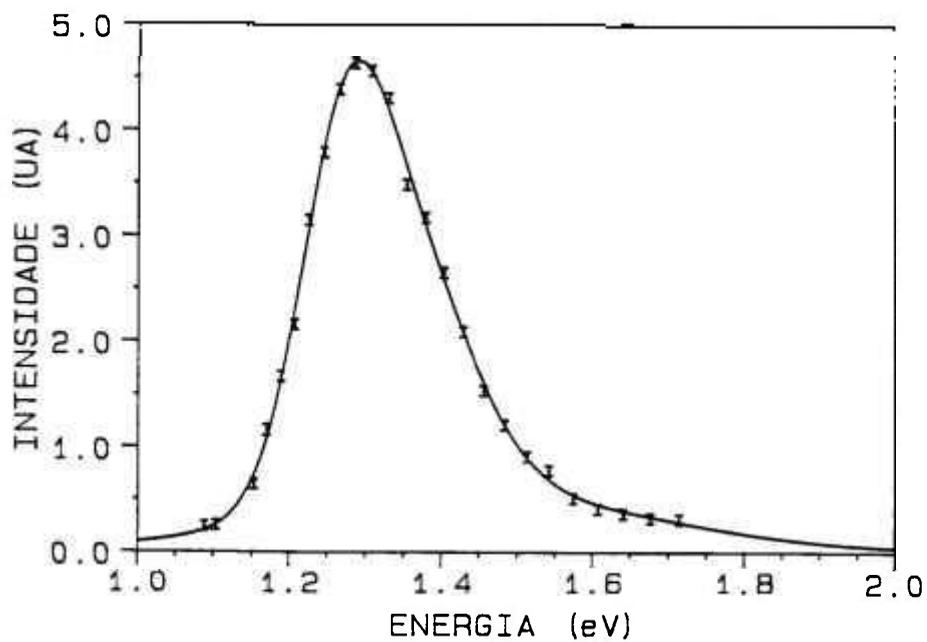


Figura 27 - Espectro de excitação. LiF:F₂⁻ AM 4.

Espectros Fotoacústicos - O estudo do comportamento do sinal FA em função da frequência foi feito para as 4 amostras de LiF:F_2^- . O resultado obtido para a amostra 1 é mostrado na figura 28, sendo que para as outras amostras foram obtidos resultados similares.

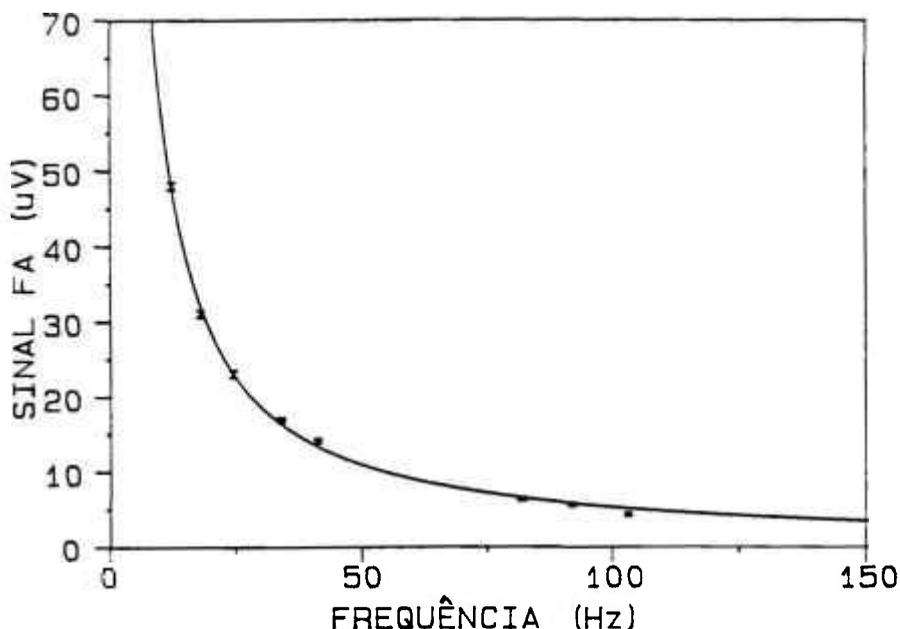


Figura 28 - Sinal FA em função da frequência de modulação ($\omega/2\pi$).
 $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$. LiF:F_2^- AM 1.

O comportamento médio do sinal FA para as 4 amostras estudadas pode ser descrito por :

$$SFA \propto \omega^{-1,1 \pm 0,1}$$

Nos espectros FA, a lâmpada de tungstênio foi escolhida por apresentar um espectro plano, sem picos, facilitando a normalização. Devido à baixa intensidade luminosa da lâmpada, crítica em medidas FA, foi necessário usar fendas de 3 mm no

monocromador (resolução de 25 nm) e constante de tempo de 30 s no amplificador. A frequência de modulação utilizada foi de 40 Hz e foi escolhida por possibilitar a maior relação sinal/ruído dentre as frequências. Os espectros FA podem ser vistos nas figuras 29 - 32. Embora estejam em unidades arbitrárias (U.A.) os espectros foram normalizados para permitirem a comparação entre si.

Observa-se que a intensidade do sinal FA devido aos centros F_2^- é bem maior que a devida aos centros F_3^- , embora os dois centros tenham coeficientes de absorção parecidos, o que aponta para uma EQL diferente para os dois centros.

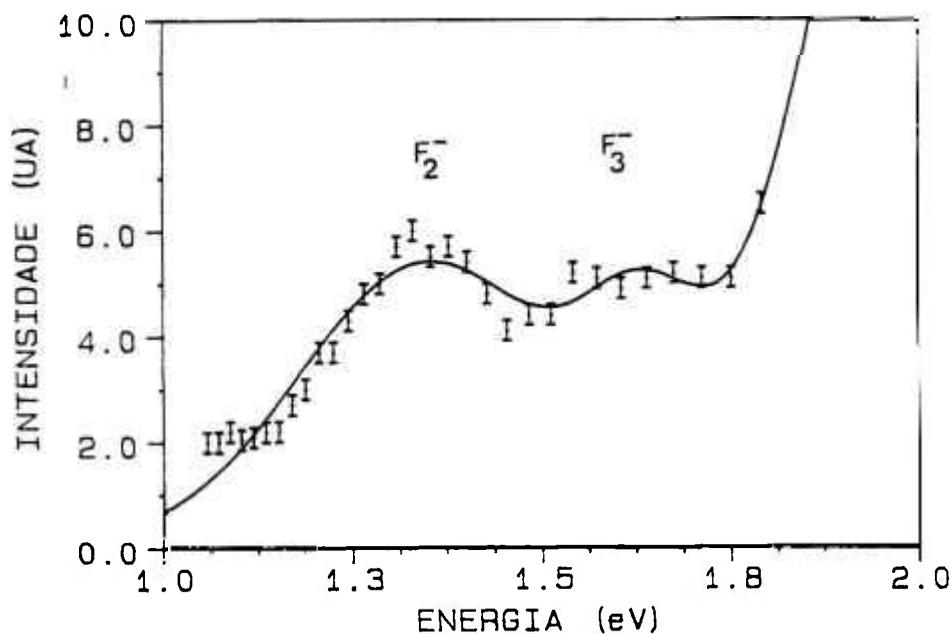


Figura 29 - Espectro FA. LiF:F₂⁻ AM 1.

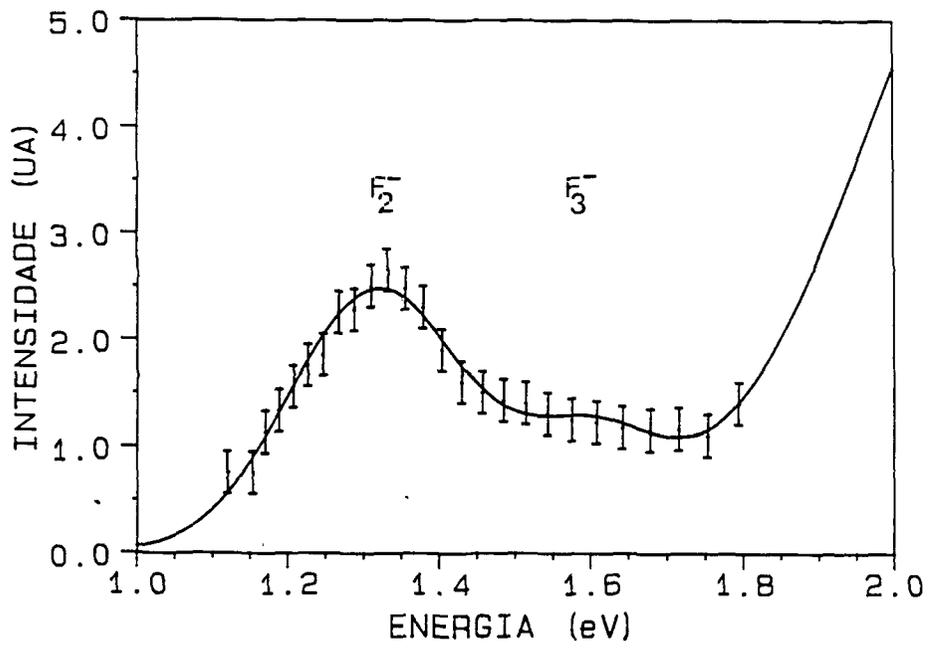


Figura 30 - Espectro FA. LiF:F₂⁻ AM 2.

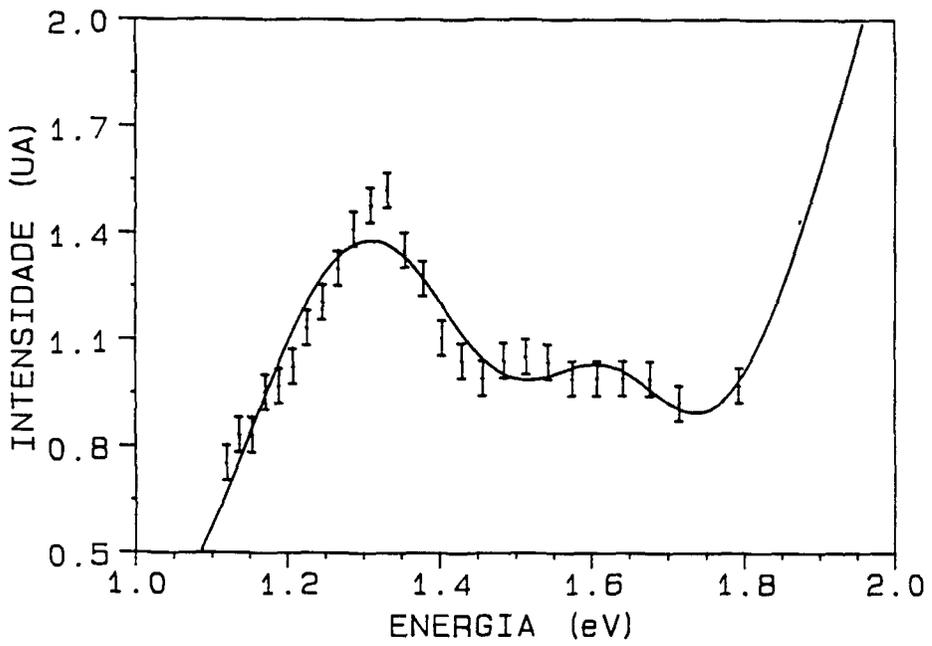


Figura 31 - Espectro FA. LiF:F₂⁻ AM 3.

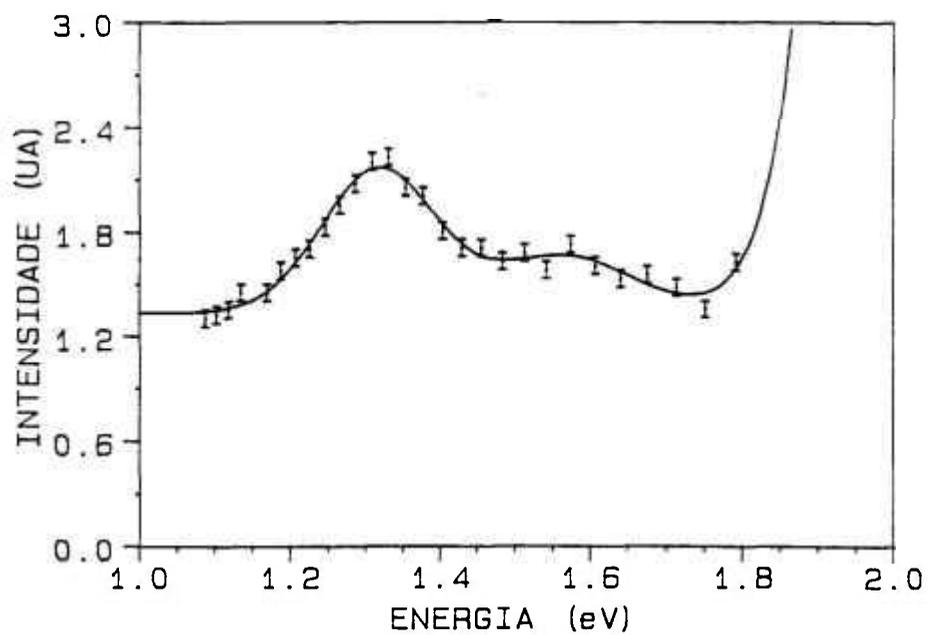


Figura 32 - Espectro FA. LiF:F₂⁻ AM 4.

EQL do LiF:F₂⁻

Dos três conjuntos de espectros para as amostras de LiF:F₂⁻ e da equação 21 obtemos o gráfico da figura 33 para as quatro amostras estudadas.

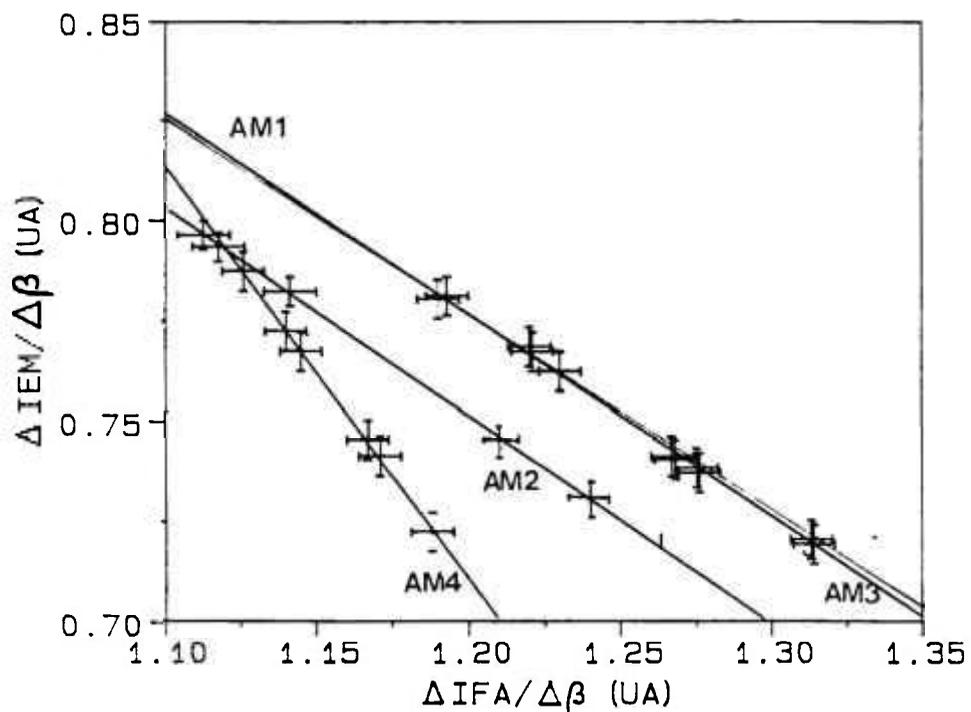


Figura 33. Gráfico $\Delta I_{EM}/\Delta\beta \times \Delta I_{FA}/\Delta\beta$.

Com os valores das constantes A e B obtidos no gráfico da figura 33 e por meio da equação 23 obtivemos a EQL para as quatro amostras que são mostradas na tabela 6.

Tabela 6. EQL das amostras de LiF:F_2^- .

| | η |
|------|---------------|
| AM 1 | $0,4 \pm 0,1$ |
| AM 2 | $0,5 \pm 0,1$ |
| AM 3 | $0,5 \pm 0,1$ |
| AM 4 | $0,5 \pm 0,1$ |

Em (4) o valor da EQL do LiF:F_2^- citado está entre 0,3 e 0,5. Em (32) o valor obtido para a EQL é de 0,22. Os valores obtidos neste trabalho, mostrados na tabela 6, apresentam boa concordância com o primeiro trabalho citado. Quanto ao valor de 0,22 para a EQL, não ficou claro que este resultado seja a EQL absoluta para o LiF:F_2^- .

Os valores obtidos para a EQL das amostras de LiF:F_2^- são semelhantes, apesar de apenas a amostra 4 ter apresentado ação laser. Este fato indica que deve haver outros fatores responsáveis pela ação laser, que diferenciam uma amostra da outra, como por exemplo a concentração de centros vizinhos, mencionada anteriormente.

V.2.1 - LiF:F_3^-

A partir da EQL do LiF:F_2^- e dos espectros obtidos é possível estimarmos a EQL do LiF:F_3^- . Primeiramente considera-se que não há transferência de energia do centro F_2^- para o centro

F_2^- :

As intensidades dos sinais FA gerados pelos centros F_2^- e F_3^- em LiF podem ser escritas respectivamente como (ver cap. II) :

$$I_{FA, F_2^-}(\lambda) = A \beta_{F_2^-}(\lambda) F_{F_2^-}(\lambda) \quad (28)$$

$$I_{FA, F_3^-}(\lambda) = A \beta_{F_3^-}(\lambda) F_{F_3^-}(\lambda) \quad (29)$$

Lembramos que a constante A é a mesma uma vez que os espectros foram obtidos no mesmo aparato.

Da razão das eqs. (28) e (29) obtemos :

$$F_{F_3^-}(\lambda) = \frac{I_{FA, F_3^-}(\lambda) \beta_{F_2^-}(\lambda)}{I_{FA, F_2^-}(\lambda) \beta_{F_3^-}(\lambda)} F_{F_2^-}(\lambda) \quad (30)$$

Com o valor de $F_3^-(\lambda)$ podemos então obter a EQL como visto no cap. II. Valores típicos para as grandezas utilizadas na equação (30) são :

$$\beta_{F_2^-}(1,55 \text{ eV}) / \beta_{F_3^-}(1,29 \text{ eV}) = 1,5 ;$$

$$I_{FA, F_2^-} / I_{FA, F_3^-} = 3 \quad \text{e} \quad F_{F_2^-} = 0,57$$

A partir destes dados obteve-se os seguintes valores para o LiF: F_3^- :

| |
|---|
| $F_{F_3^-} = 0,28 \pm 0,1$ $\eta = 0,8 \pm 0,2$ |
|---|

Considerando-se agora que há transferência de energia e que neste mecanismo de transferência ocorra absorção pelo centro F_3^- (1,55 eV), emissão do F_3^- (1,393 eV), absorção pelo centro F_2^- e emissão do F_2^- , então a intensidade do sinal FA gerado pelo centro

F_3^- será acrescida de:

$$I_{FA, F_3^- \rightarrow F_2^-}(\lambda) = A \beta_{F_3^-}(\lambda) (1 - F_{F_3^-}(\lambda)) C \beta_{F_2^-}(\lambda) F_{F_2^-}(\lambda) \quad (31)$$

onde $I_{FA, F_3^- \rightarrow F_2^-}(\lambda)$ é a intensidade do sinal FA gerado pelo processo de transferência de energia descrito acima e C é uma constante geométrica que considera o fato da fonte de luz estar dentro da amostra.

Então o sinal FA será dado por :

$$I_{FA, F_3^-}(\lambda) = A \beta_{F_3^-}(\lambda) \left\{ F_{F_3^-}(\lambda) + C \beta_{F_2^-}(\lambda) F_{F_2^-}(\lambda) (1 - F_{F_3^-}(\lambda)) \right\} \quad (32)$$

da razão entre as equações (28) e (32) pode-se obter $F_{F_3^-}$ e $\eta_{F_3^-}$.

Os valores utilizados para o cálculo, além dos já citados são $\beta_{F_2^-}(890 \text{ nm}) = 0,17 \text{ cm}^{-1}$, $F_{F_2^-}(890 \text{ nm}) = 0,6$ e $C = 1 \text{ cm}$.

Utilizando-se os dados acima, obtivemos :

| |
|--|
| $F_{F_3^-} = 0,2 \pm 0,1$ $\eta_{F_3^-} = 0,9 \pm 0,2$ |
|--|

Os valores acima são os valores reais para o LiF:F_3^- estudado. Da comparação entre os dois conjuntos de valores obtidos é possível estimar-se que cerca de 8% da energia absorvida pelo centro F_3^- é transferida para o centro F_2^- , para uma amostra com $\beta_{F_2^-}/\beta_{F_3^-} = 1,5$. Não foram encontrados na literatura dados referentes ao LiF:F_3^- .

Uma EQL de $0,9 \pm 0,2$ para o LiF:F_3^- , se comparada à EQL de $0,5 \pm 0,1$ para o LiF:F_2^- , nos levaria a pensar que o LiF:F_3^- seria

um melhor meio laser ativo. Isto não ocorre, entretanto, devido à baixa estabilidade térmica dos centros F_3^- , o que impede sua utilização como meio laser ativo⁽⁴⁰⁾.

V.3 - YLF:Ho³⁺

Os espectros de absorção para as amostras de YLF:Ho³⁺ são mostrados nas figuras 33- 37. Os espectros mostrados foram obtidos com resolução de 0,5 nm, mas espectros com resoluções de 2 e 10 nm foram também obtidos para comparação.

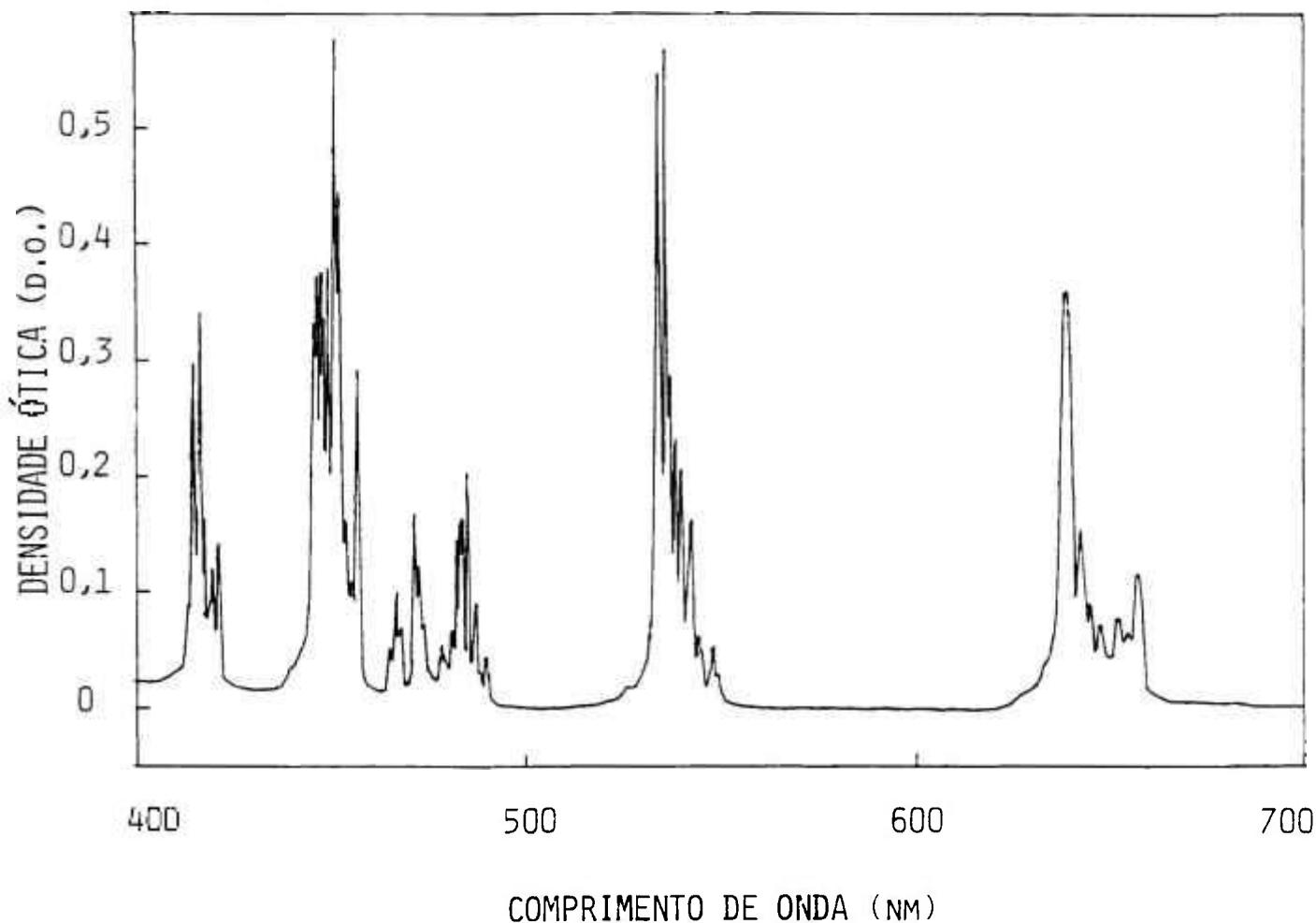


Figura 33. Espectro de absorção. YLF:Ho³⁺, 0,8 %.

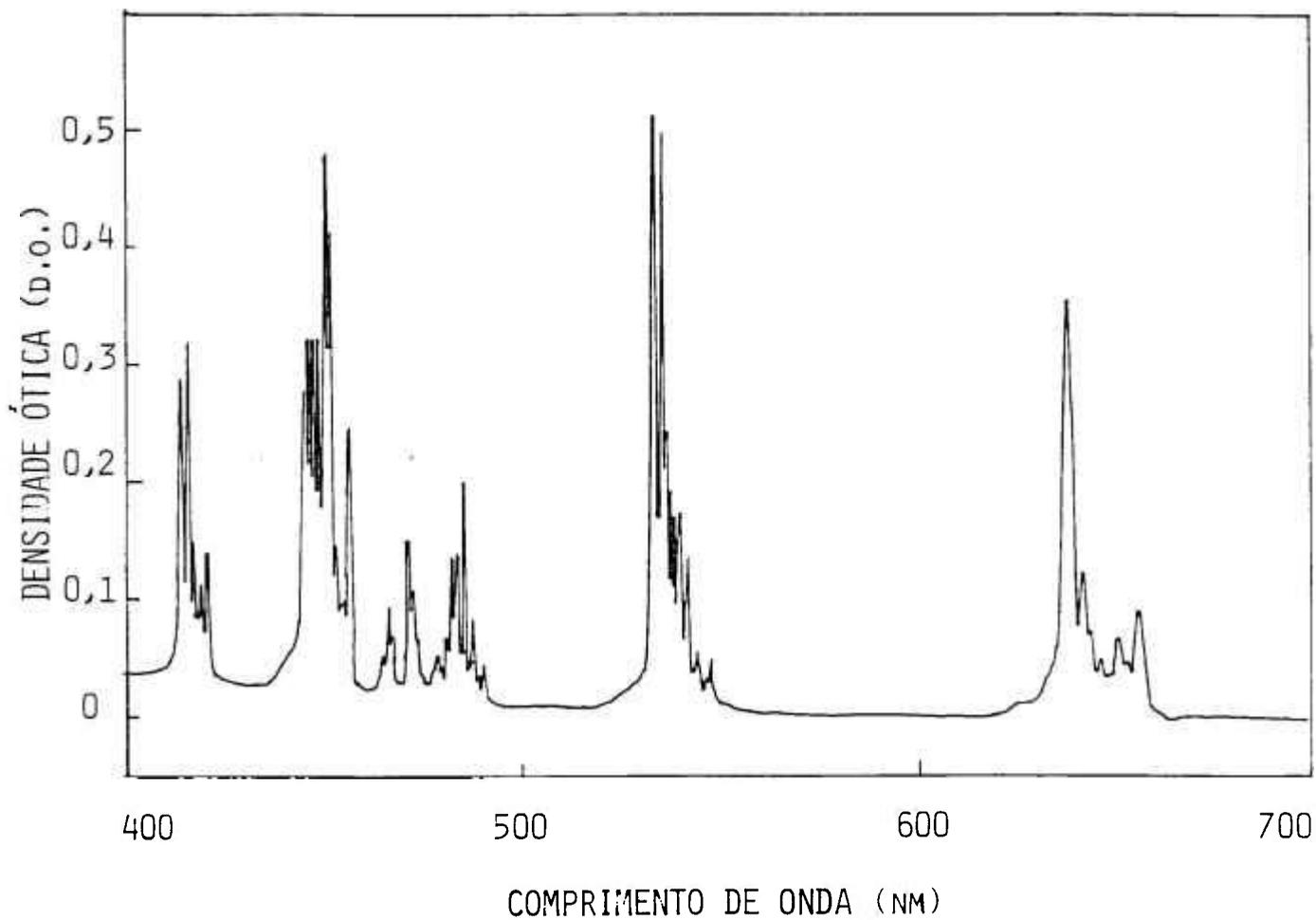


Figura 34. Espectro de absorção. YLF:Ho³⁺. 1%.

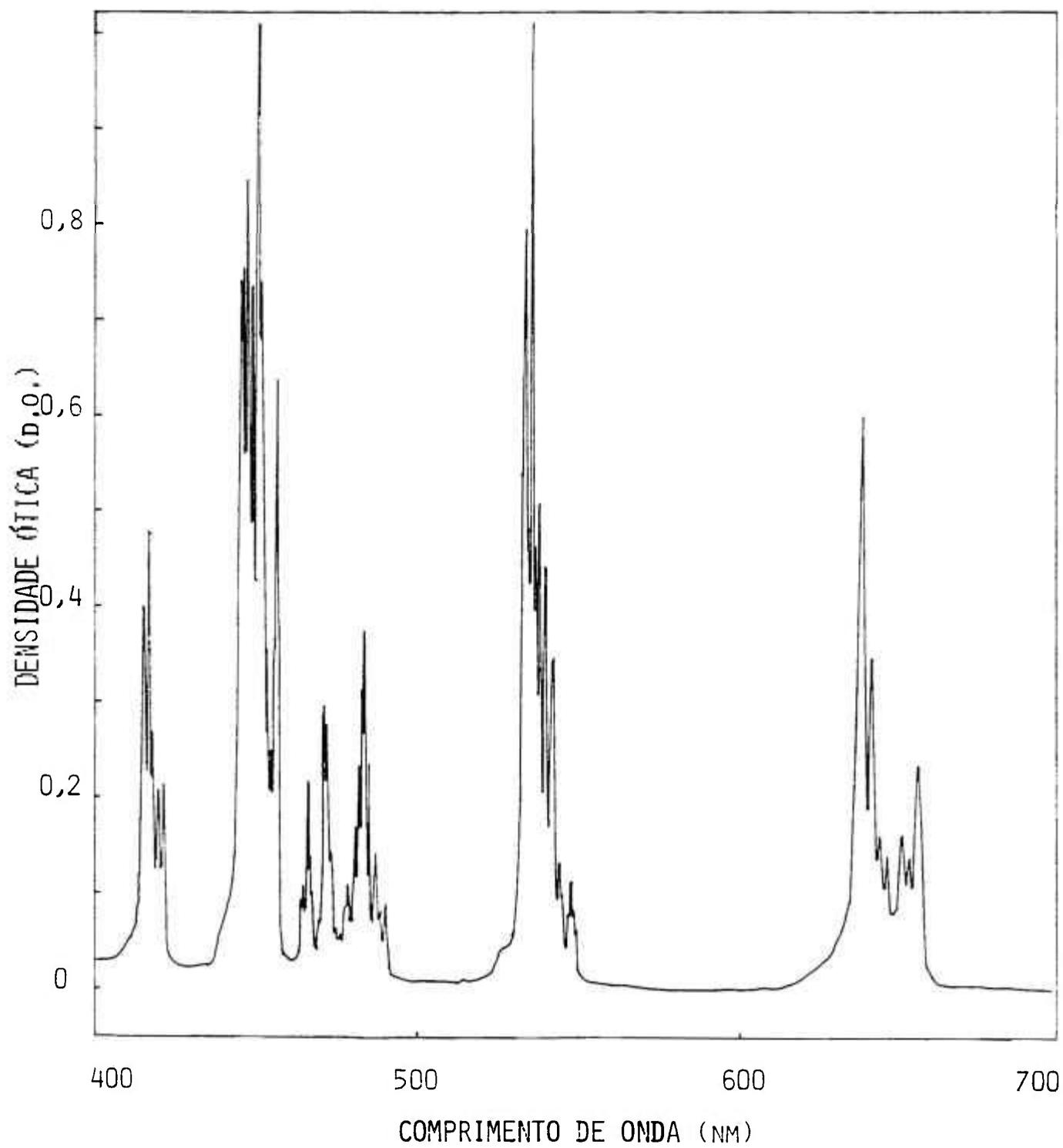


Figura 35. Espectro de absorção. YLF:Ho³⁺, 3 % .

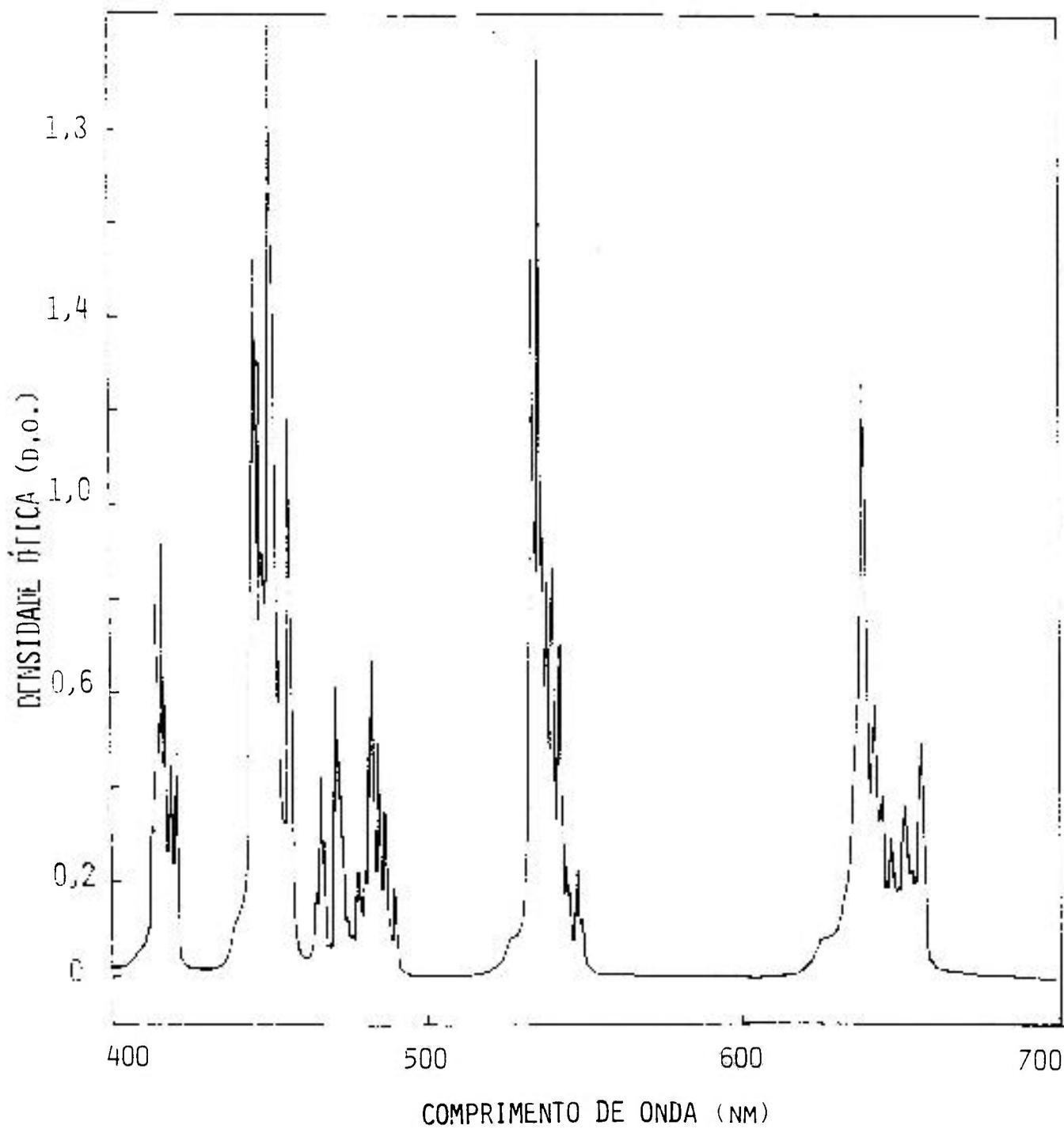


Figura 36. Espectro de absorção. YLF:Ho³⁺ , 7 %.

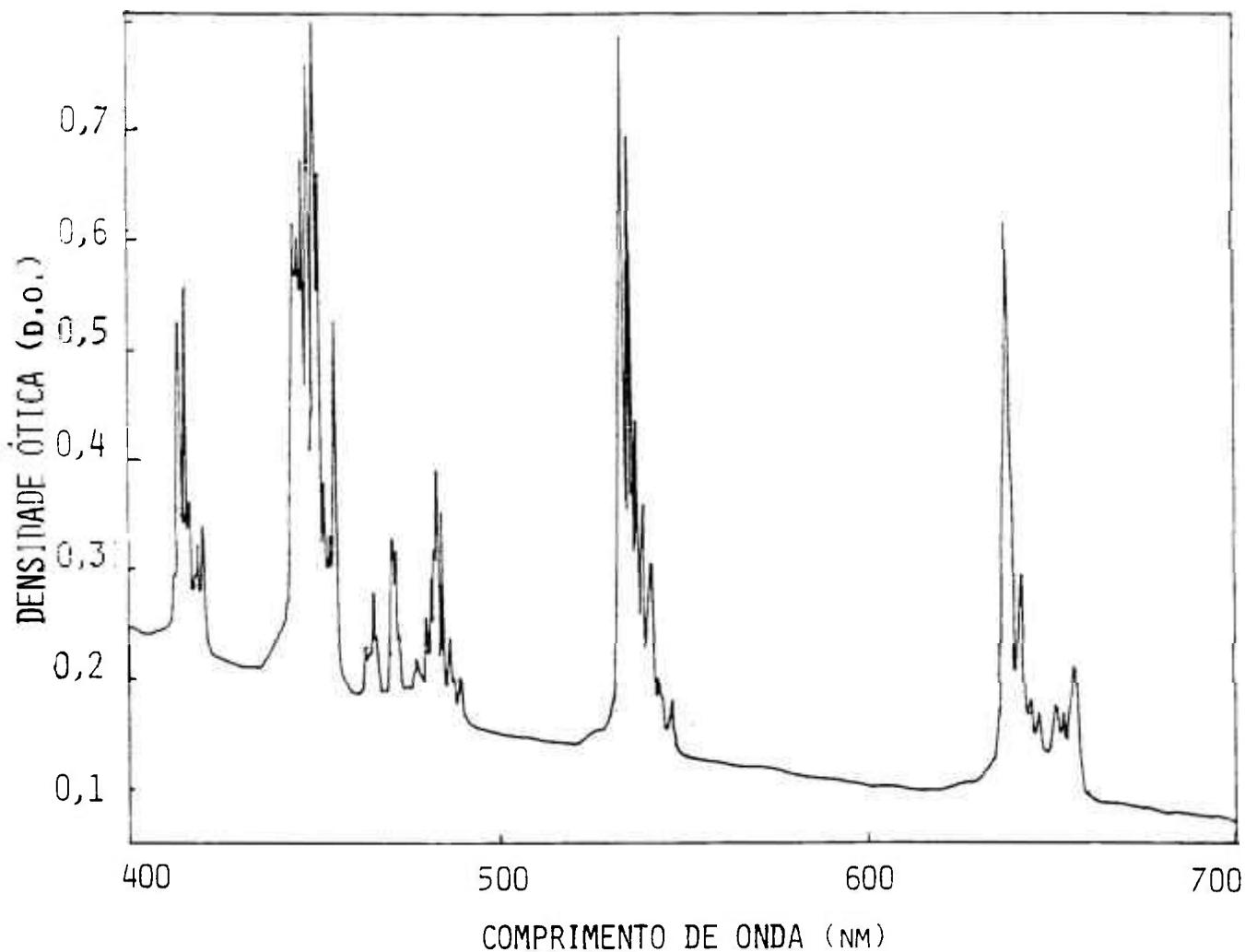


Figura 37. Espectro de absorção. YLF:Ho³⁺ , 100 %.

Espectros fotoacústicos - O estudo do comportamento do sinal FA em função da frequência foi feito para as diversas concentrações de YLF:Ho³⁺ e os resultados obtidos podem ser vistos nas figuras

38 e 39.

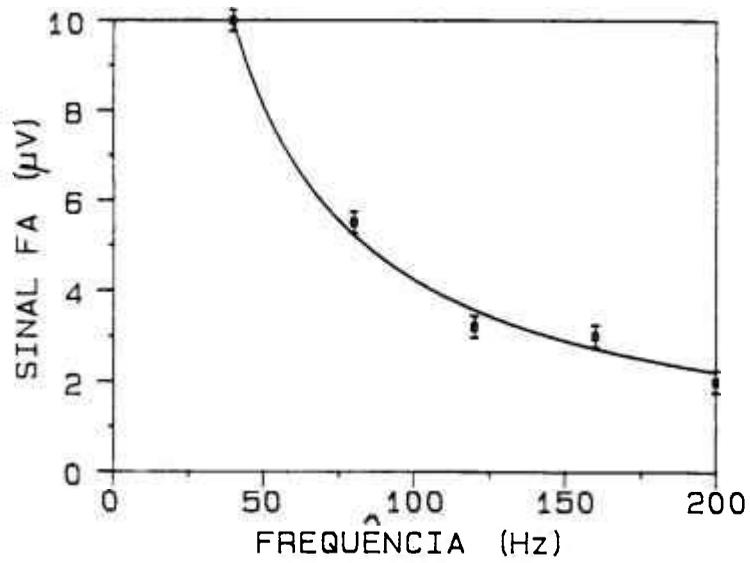


Figura 38. Sinal FA x frequência de modulação. $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$, amostras de 0,8 , 1, 3 e 7%.

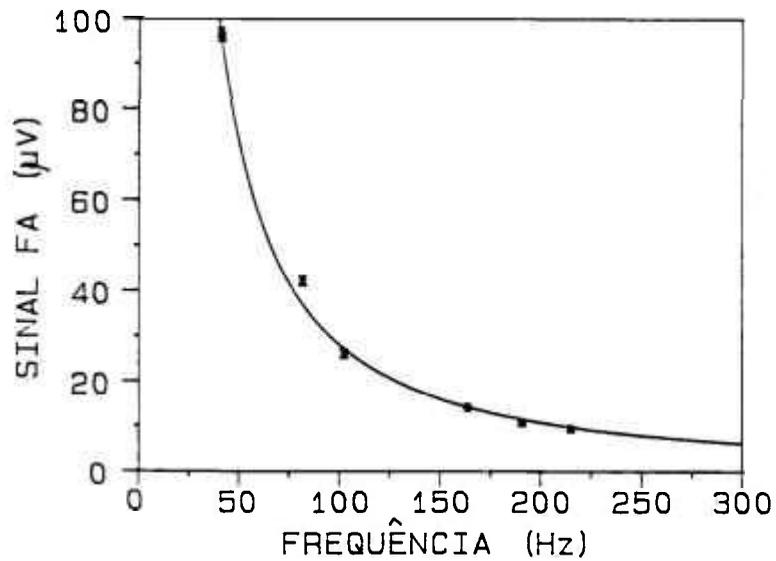


Figura 39. Sinal FA x frequência de modulação. $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$, amostra de 100%.

O sinal FA para as amostras com concentrações baixas de Ho apresentou o seguinte comportamento médio :

$$SFA \propto \omega^{-1.1 \pm 0.1}$$

Para a amostra com 100 % de Ho o comportamento médio apresentado é descrito por :

$$SFA \propto \omega^{-1.4 \pm 0.1}$$

Os espectros fotoacústicos para as amostras com diversas concentrações foram obtidos com resolução da ordem de 15 nm devido ao uso de fendas de 2 mm no monocromador por causa da baixa intensidade do sinal FA. Os espectros embora com intensidade em unidades arbitrárias foram normalizados para poderem ser comparados entre si e podem ser vistos nas figuras 40 - 44.

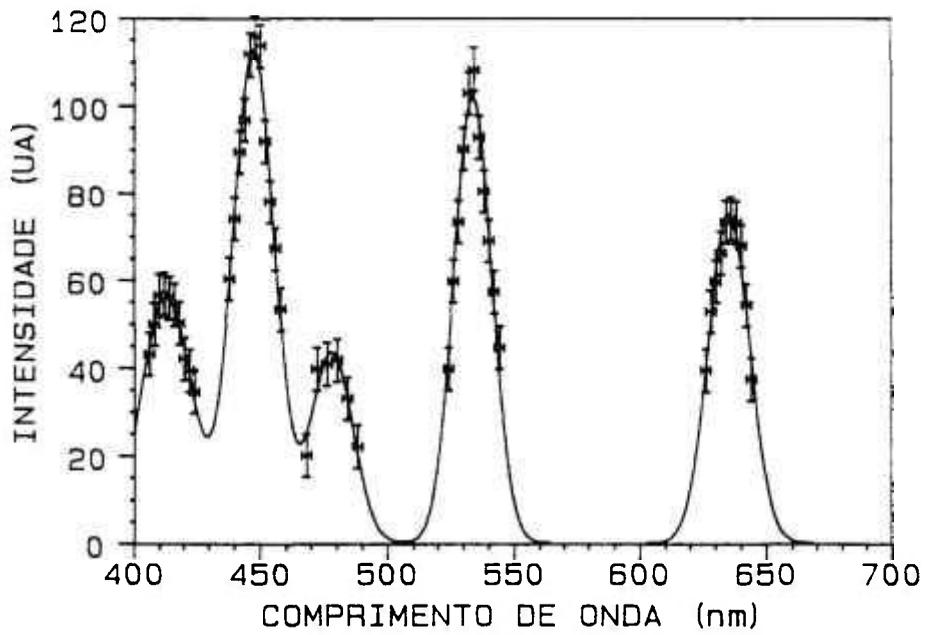


Figura 40. Espectro FA. YLF:Ho³⁺, 0,8 %.

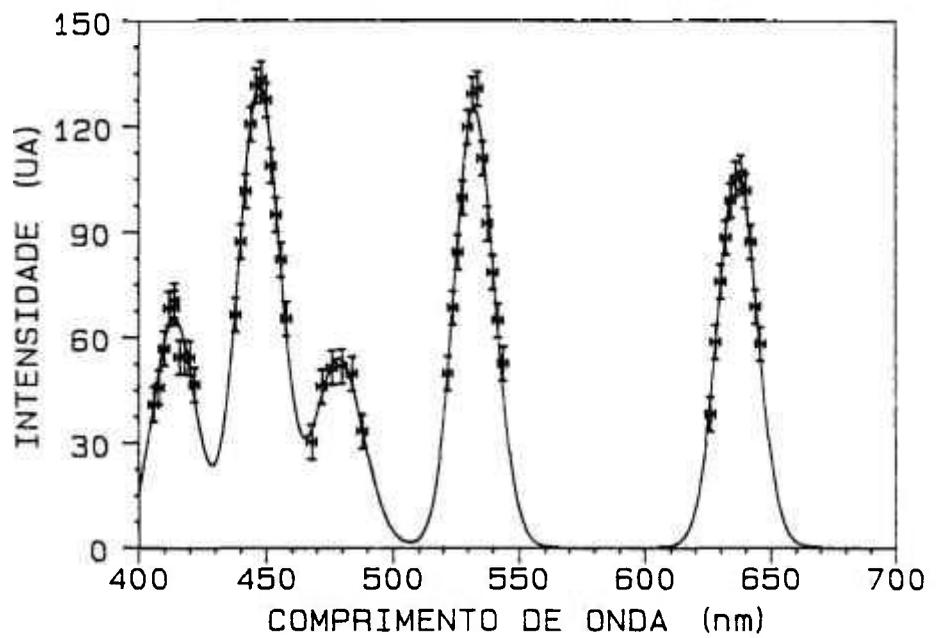


Figura 41. Espectro FA. YLF:Ho³⁺, 1 %.

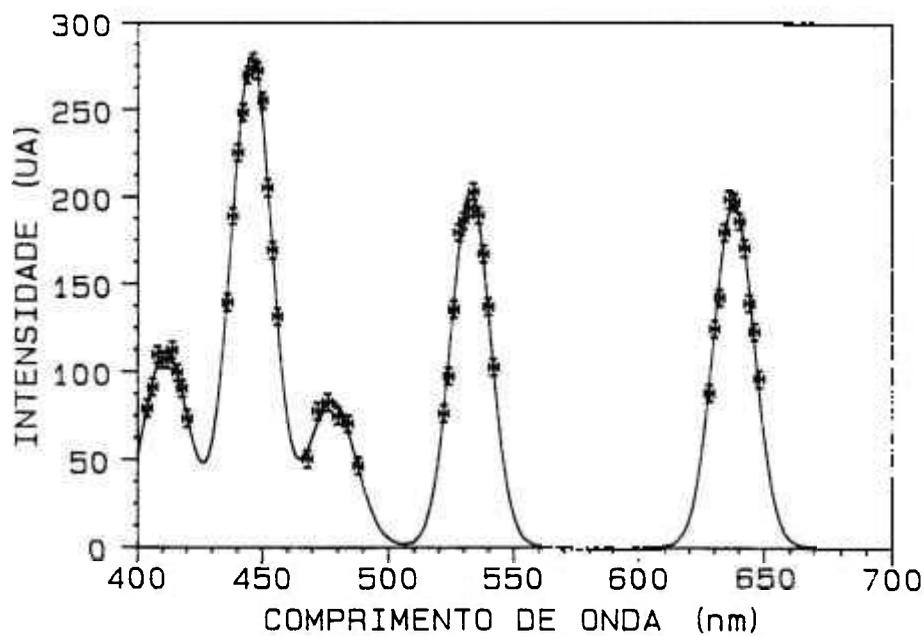


Figura 42. Espectro FA. YLF:Ho³⁺, 3 %.

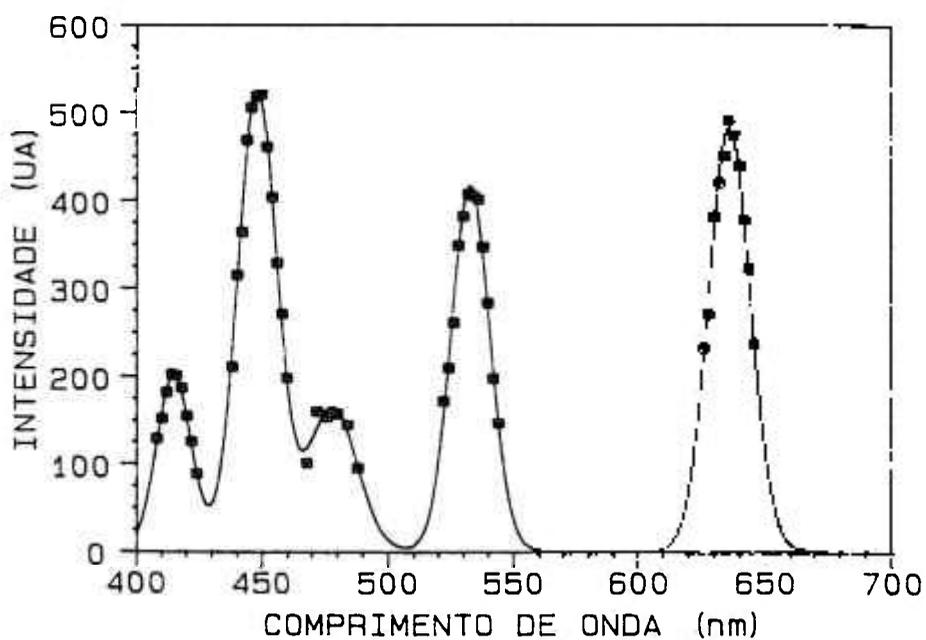


Figura 43. Espectro FA. YLF:Ho³⁺, 7 %.

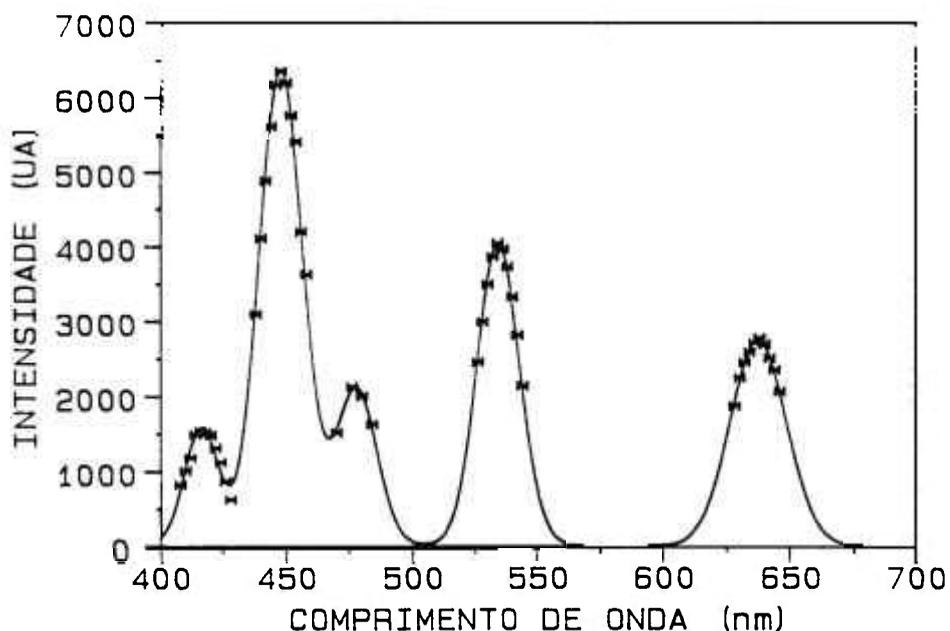


Figura 44. Espectro FA. YLF:Ho³⁺, 100 %.

Uma vez que a amostra de HoLF (Ho 100%), no espectro com resolução de 0,5 nm, apresenta um coeficiente de absorção ótica β da ordem de 500 cm^{-1} ($\mu_{\beta} = 1/\beta = 0,002 \text{ cm}$) no máximo da banda centrada em 450 nm, e o seu comprimento de difusão térmica μ_{α} é da ordem de 0,018 cm para $f = 40 \text{ Hz}$, poderia-se esperar que o sinal FA estivesse saturado, pois $\mu_{\beta} < \mu_{\alpha} > l_a$. Na verdade isto não ocorre porque a má resolução do aparato FA acaba gerando uma absorção mal resolvida pela amostra. Um espectro de absorção, obtido no aparato FA com resolução semelhante à usada na espectroscopia FA, revelou que o coeficiente de absorção ótica médio no máximo da banda na verdade é de 60 cm^{-1} e $\mu_{\beta} = 0,017 \text{ cm}$,

que é da ordem de μ_a , resultando num espectro FA não saturado.

EQL do YLF:Ho³⁺

Espectros de absorção

Em (35) é feito um estudo da área de absorção ótica em função da concentração de Ho para investigar este comportamento. Foi estudado o multiplete centrado em 450 nm e obteve-se o resultado mostrado na tabela 7.

Tabela 7. Razão das áreas em função da concentração de Ho no YLF:Ho³⁺ (35).

| | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| C (% Ho) | 0,8 | 1 | 3 | 7 | 100 |
| Razão das áreas | 1 | 1,1 | 2,6 | 4,5 | 25 |

Estes resultados mostram uma queda da eficiência, ou quenching da absorção devido à formação de "quasicenters" como citado em (2) para outros cristais. Por quasicenter entende-se algum tipo de estrutura arbitrária que generaliza as propriedades de muitos centros ativadores e que difere em estrutura, mas tem níveis Stark dos estados de energia muito semelhantes.

Foi feito então um estudo do coeficiente de absorção ótica β em função da concentração de Ho e um estudo similar para o sinal FA. Então, a partir do sinal FA corrigido pela absorção determinou-se F, a eficiência de conversão de energia luminosa em energia térmica. A utilização do coeficiente

de absorção ótica é mais prática que a da área, sendo porém este último mais rigoroso. Foi verificado, mediante comparação com os resultados da tabela 5, que o estudo do coeficiente de absorção em função da concentração é válido. O estudo foi feito para os espectros de absorção com resoluções de 0,5, 2 e 10 nm, e não foi observada influência da resolução nos resultados obtidos que são mostrados na tabela 8, com resolução de 10 nm, para os multipletos centrados em 415, 450, 480, 535 e 645 nm.

Tabela 8. Razão de β em função da concentração de Ho.

| C (% Ho) | 0,8 | 1 | 3 | 7 | 100 |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Banda (nm) | | | | | |
| 415 | 1,0 | 1,3 | 3,0 | 4,6 | 26 |
| 450 | 1,0 | 1,1 | 2,5 | 4,7 | 24 |
| 480 | 1,0 | 1,1 | 3,0 | 4,4 | 31 |
| 535 | 1,0 | 1,1 | 2,4 | 4,0 | 24 |
| 645 | 1,0 | 0,9 | 2,1 | 3,6 | 19 |
| Média | 1,0 | 1,1 | 2,6 | 4,2 | 25 |

Os dados da tabela 8, a menos de desvios, mostram que todos os multipletos excitados apresentam o mesmo comportamento, que pode ser melhor visualizado na figura 45.

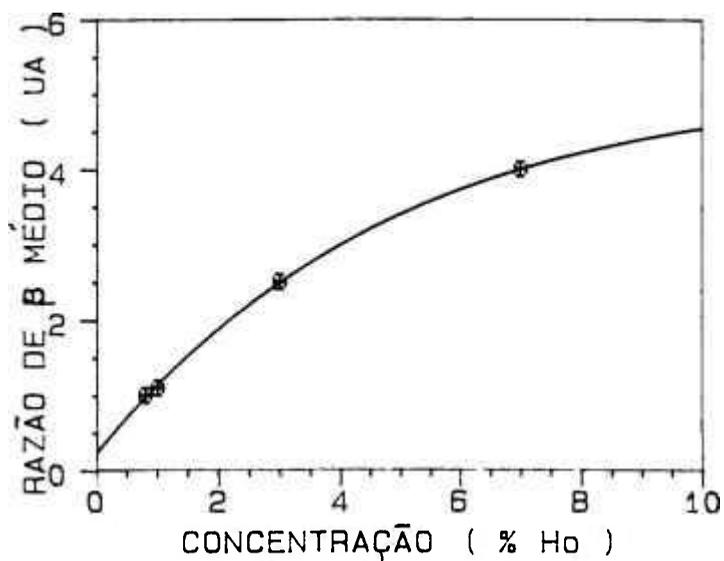


Figura 45. Gráfico média das razões de β x concentração de Ho em YLF. Multipletos excitados : 415, 450, 480, 535 e 645 nm.

Como mencionado anteriormente este comportamento é explicado pela formação de "quasicenters" e os resultados obtidos mostram que este fato é independente do multiplete excitado.

Espectros FA

O estudo da seção anterior foi repetido para os espectros FA e os resultados obtidos são apresentados na tabela 9.

Tabela 9. Razão do Sinal FA em função da concentração de Ho.

| C (% Ho) | 0,8 | 1 | 3 | 7 | 100 |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Banda (nm) | | | | | |
| 415 | 1,0 | 1,2 | 2,0 | 3,6 | 27 |
| 450 | 1,0 | 1,1 | 2,4 | 4,5 | 55 |
| 480 | 1,0 | 1,3 | 2,2 | 4,2 | 55 |
| 535 | 1,0 | 1,2 | 1,9 | 3,8 | 37 |
| 645 | 1,0 | 1,4 | 2,7 | 5,0 | 36 |
| Média | 1,0 | 1,2 | 2,2 | 4,2 | 42 |

Mais uma vez os dados apresentam um mesmo comportamento médio que pode ser visto na figura 46.

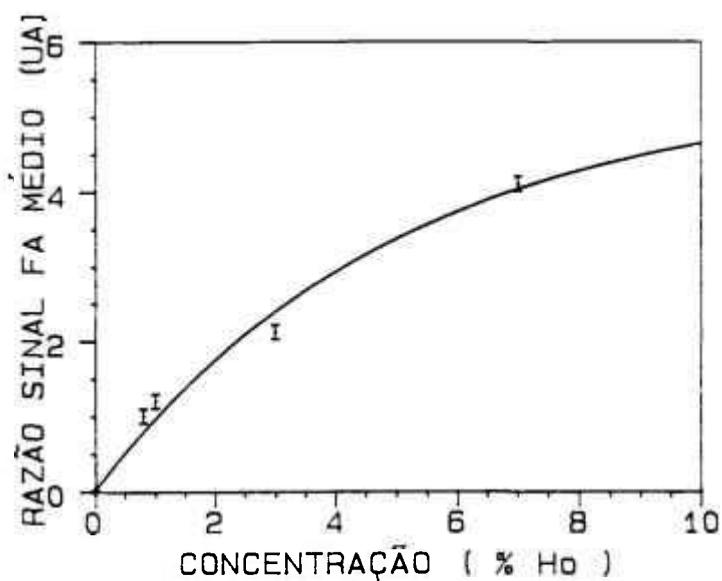


Figura 46. Gráfico Sinal FA médio em função da concentração de Ho em YLF. Multipletos excitados : 415, 450, 480, 535 e 645 nm.

Os resultados obtidos, mostrados na tabela 9 e figura 46, se corrigidos pelo coeficiente de absorção ótica (tabela 8 e figura 45), resultam num $F(\lambda)$ que se mostra constante em função da concentração de Ho em YLF, o que está em desacordo com o esperado, que seria um aumento de F com o aumento da concentração de Ho (são favorecidas as desexcitações não radiativas).

Método I - Segundo o método descrito no capítulo II, calculamos a EQL do YLF:Ho³⁺ a partir do sinal FA e considerando a EQL do HoLF (com 100 % de Ho) como sendo zero.

A intensidade do sinal FA para o HoLF, pode ser expressa como :

$$I_{FA}(\lambda) = A \beta(\lambda)$$

Utilizando-se os dados das tabelas 8 e 9 obtivemos $A = 2,3$ UA. Os valores então obtidos para a fração de energia absorvida convertida em calor, F , para as amostras são mostrados na tabela 10.

Tabela 10. F em função da concentração de Ho em YLF.

| | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|-----|
| c (% de Ho) | 0,8 | 1 | 3 | 7 | 100 |
| F | 0,43 | 0,43 | 0,42 | 0,42 | 1 |

A EQL pode ser calculada a partir de F por (cap. II) :

$$\eta = (1 - F) \frac{\lambda_e^*}{\lambda}$$

Com os valores de b_i apresentados no cap. III, calculamos os valores de λ_e^* , mostrados na tabela 11.

Tabela 11. Comprimento de emissão médio λ_e^* em função da concentração de Ho.

| | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|
| c (% de Ho) | 0,8 | 1 | 3 | 7 | 100 |
| λ_e^* (nm) | 1100 | 1100 | 1300 | 1500 | 1100 |

Foram então obtidos os valores da EQL, mostrados na tabela 12.

Tabela 12. EQL em função da concentração de Ho em YLF (método I).

| c (% de Ho) | η |
|---------------|---------|
| 0,8 | 1,4±0,3 |
| 1 | 1,4±0,3 |
| 3 | 1,7±0,3 |
| 7 | 1,9±0,3 |
| 100 | 0 |

Método II -Calculamos a EQL, agora, levando em conta os espectros FA e os valores das razões de ramificação b_i (mostrados no cap. III).

A partir dos espectros FA e de absorção e da equação 27 obtivemos os gráficos de $I_{FA}(\lambda)/\beta(\lambda)$ em função do comprimento de onda de excitação, para cada concentração de Ho, mostrados na figura 47.

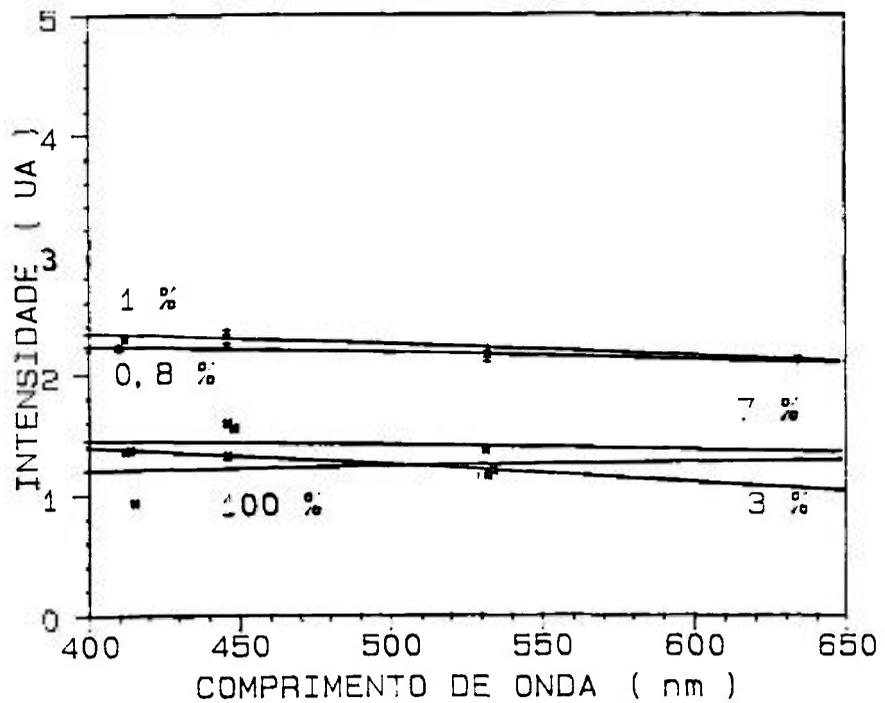


Figura 47. Gráficos $I_{FA}(\lambda)/\beta(\lambda) \times \lambda$. YLF:Ho³⁺ 0,8; 1; 3; 7 e 100% de Ho (método II).

A partir dos coeficientes das retas da figura 47 obtivemos os valores da EQL para as diversas amostras de YLF:Ho³⁺, como mencionado no capítulo II, e que são mostrados na tabela 13.

Tabela 13. EQL em função da concentração de Ho em YLF (método II).

| C (% de Ho) | η |
|---------------|---------|
| 0,8 | 1,3±0,2 |
| 1 | 1,0±0,2 |
| 3 | 1,0±0,2 |
| 7 | 1,0±0,2 |
| 100 | 0,2±0,2 |

Os resultados obtidos para a EQL (tabelas 12 e 13) mostram que a EQL não diminui com o aumento da concentração, mantendo-se praticamente constante. Estes resultados não concordam com os obtidos em (35) e mostrados no cap. III. Também, fisicamente é esperado que para concentrações altas como 7 %, a EQL seja muito menor do que para baixas concentrações, devido a processos de multifônons. Isto nos leva a concluir que embora os resultados para concentrações de 0,8 e 1 % pareçam estar corretos, o mesmo não ocorre para as concentrações de 3, 7 e 100 %. Algumas hipóteses podem ser aventadas na tentativa de explicar este erro :

- Devido à má resolução espectral dos espectros FA, a sensibilidade do método foi reduzida a tal ponto de não detectar as variações na EQL, dando sempre um valor médio. Portanto todas os resultados poderiam estar incorretos;
- Com o aumento da concentração, o sinal FA não poderia mais ser expresso como diretamente proporcional ao coeficiente de absorção pois a amostra deixaria de ser opticamente transparente;

- Problemas como sinal de background poderiam ser os causadores do erro.

Na tentativa de encontrar uma solução, foi repetido o método I para a determinação da EQL, mas desta vez utilizando como fonte de excitação um laser. O laser foi escolhido por permitir uma boa resolução espectral, por seu comprimento de onda de excitação estar numa região pouca absorvedora no YLF:Ho³⁺ (485 nm) e por gerar sensivelmente menos sinal de background que a lâmpada.

Os resultados obtidos para o estudo do sinal FA em função da concentração, são mostrados na figura 48. Eles indicam um aumento mais acentuado do sinal FA em função da concentração do que o observado para a absorção ótica. Estes resultados mostram que com o aumento da concentração de Ho o cristal torna-se menos eficiente radiativamente, i.e., o aumento da concentração favorece os processos não radiativos, concordando com o reportado na literatura⁽³⁵⁾.

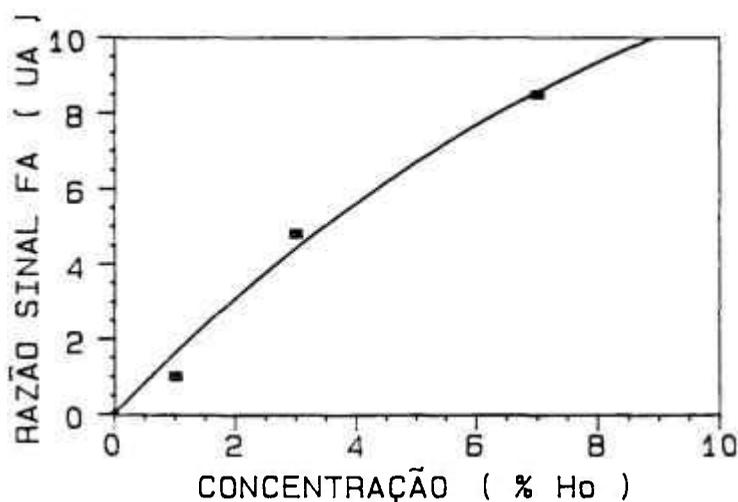


Figura 48. Gráfico sinal FA x concentração de Ho. $\lambda_{exc} = 480$ nm.

Estas medidas não puderam ser feitas para a amostra de HoLF que quebrou acidentalmente. Portanto fizemos as medidas para a EQL relativa das amostras de 1, 3 e 7 % de Ho em YLF, que são apresentados na tabela 14.

Tabela 14. EQL relativa em função da concentração de Ho em YLF.

| c (% de Ho) | η |
|---------------|-----------|
| 1 | 1,0±0,2 |
| 3 | 0,4±0,2 |
| 7 | 0,20±0,08 |
| 100 | 0 |

A incerteza elevada nos resultados deve-se ao fato de que a EQL foi obtida a partir de uma outra EQL já com incerteza considerável. Portanto, considerando-se os dados das tabelas 12 e 13 para as amostras de 0,8 e 1 % como corretos e utilizando-se a EQL relativa apresentada na tabela 14 e o fato de termos considerado a EQL para o HoLF como zero, os resultados obtidos para a EQL das amostras de YLF:Ho³⁺ podem ser vistos na tabela 15.

Tabela 15. EQL corrigida para as amostras de YLF:Ho³⁺.

| c (% de Ho) | η |
|---------------|---------|
| 0,8 | 1,3±0,3 |
| 1 | 1,2±0,3 |
| 3 | 0,5±0,2 |
| 7 | 0,3±0,1 |
| 100 | 0 |

Valores para a EQL do YLF:Ho³⁺ não foram encontrados na literatura, além dos valores para a EQL relativa citados na tabela 5. Os resultados obtidos neste trabalho, se comparados aos da tabela 5, apenas quanto ao comportamento de queda, apresentam um comportamento semelhante, mostrando no entanto, uma queda maior da EQL com o aumento da concentração. A EQL obtida para a concentração de 1 % de Ho (1,2±0,3) se comparada com a EQL teórica, calculada no capítulo II, (1,8), mostra uma certa concordância, e evidencia também o fato de haverem transições que envolvam mais de um fóton na desexcitação (a EQL é maior que um), lembrando que a EQL teórica é apenas uma estimativa.

VI - CONCLUSÕES

O protótipo do medidor desenvolvido, embora se encontre na fase inicial de caracterização, necessitando de calibrações com outras fontes de intensidade luminosa e verificação da linearidade com respeito à região espectral, foi utilizado no presente trabalho e por outros laboratórios para normalização da intensidade luminosa do aparato experimental, mostrando um desempenho satisfatório.

Quanto à espectroscopia fotoacústica, conclui-se que é fundamental o domínio da técnica para que fenômenos como o alargamento da meia largura da banda do espectro fotoacústico e saturação do sinal FA sejam compreendidos e possam ser contornados.

No estudo para determinação da EQL, os resultados obtidos para a amostra de LiF:F_2^- apresentam um valor médio de $(0,5 \pm 0,1)$. O valor para a EQL encontrado na literatura⁽⁴⁾ é de 0,3 a 0,5, havendo portanto uma boa concordância.

Para o LiF:F_3^- , como resultado preliminar, obtivemos uma EQL de $0,9 \pm 0,2$, sendo que para a amostra estudada, com coeficiente de absorção no máximo da banda do centro F_2^- 1,5 vezes maior que o coeficiente de absorção no máximo da banda do centro F_3^- , a transferência de energia do centro F_3^- para o centro F_2^- foi estimada em 8 % da energia absorvida pelo centro F_3^- . Não há na literatura dados referentes ao LiF:F_3^- .

Para as amostras de YLF:Ho^{3+} , o estudo do comportamento do coeficiente de absorção em função da concentração

mostrou, como apontado em (35) para a banda centrada em 450 nm, um quenching de absorção devido à formação de quasicenters, como citado em (2) para outros cristais, e que este quenching independe do multiplete excitado na região de 400 - 650 nm. Os resultados obtidos para a EQL do YLF:Ho³⁺ aproximam-se dos resultados para a EQL relativa calculada em (35), mostrando que os cristais com 0,8 e 1 % apresentam as maiores EQL, caindo com o aumento da concentração de Ho no YLF, devido a processos de transferência de energia e de multifônons.

Os métodos empregados se adequaram melhor a amostras de centro de cor, com uma banda larga de absorção, do que para as amostras de terras raras, com bandas finas. Para estas últimas amostras, foi necessária a utilização de fontes lasers na excitação para contornar o problema da baixa resolução dos espectros FA e baixa sensibilidade da célula da célula FA. As EQL's do YLF:Ho³⁺ apresentam ainda uma incerteza elevada devido também à utilização de comprimentos de onda médios de emissão, que foram calculados a partir de razões de ramificação preliminares, e que nem sempre são uma boa aproximação, caso os canais de emissão estejam distribuídos ao longo do espectro ótico.

VII - PROPOSTAS DE CONTINUIDADE

A tendência natural é interfaciar o sistema com um computador para aumentar a velocidade e praticidade do aparato, sendo este o próximo passo a ser executado.

A utilização de fontes de excitação de alta intensidade e melhor resolução espectral, como lasers sintonizáveis, além da utilização de microfones com melhores sensibilidades são um pré-requisito indispensável para evolução e ampliação dos possíveis materiais a serem estudados.

Pretende-se ainda determinar a EQL em baixas temperaturas, região de operação de muitos lasers, para possibilitar também uma maior compreensão dos processos físicos envolvidos.

VIII - Apêndice A

No tratamento estatístico dos resultados, os erros obtidos foram calculados levando-se em conta as incertezas das medidas realizadas. Estas incertezas eram obtidas da precisão do aparelho, ou, no caso dos espectros, eram o ruído do espectro obtido, e após serem digitalizados, eram ajustadas funções pelo método dos mínimos quadrados. As incertezas destas medidas eram então propagadas, levando-se em conta a matriz de co-variância, para o resultado final.

Uma melhor descrição do tratamento estatístico de dados utilizado neste trabalho pode ser encontrada em (41).

IX - REFERÊNCIAS

- 1 - H. Mailliet, O Laser - Princípios e Técnicas de Aplicações, Ed. Mamole, 1987; International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research, Near-Future Chemistry in Nuclear Energy Field, Feb. 15-16 (1989), Oarai, Ibaraki, Japan.
- 2 - A. A. Kaminskii, Laser Crystals, Ed. Springer Verlag, vol. 14, 1981.
- 3 - L. F. Mollenauer e J.C. White, Tunable Lasers Topics in Applied Physics, vol.59, Ed. Springer Verlag, 1987.
- 4 - T. T. Basiev et all , IEEE J. Quant. Elect. 24 (6), 1052 (1988).
- 5 - J. N. Demas e G. A. Crosby, J. Phys. Chem. 75 (6), 991 (1971).
- 6 - A. Rosencwaig e A. Gersho, J. Appl. Phys. 47 (64), 64 (1976).
- 7 - A. G. Bell, Am. J. Sci. 20, 305 (1880).
- 8 - A. G. Bell, Philos. Mag. 11 (5), 510 (1881).
- 9 - J. Tyndall, Proc. R. Soc. Lond. 31, 307 (1881).
- 10 - W. C. Roentgen, Philos. Mag. 11, 308 (1881).
- 11 - M. L. Viengerov, Dokl. Akad. Nauk, SSSR 19, 687 (1938).
- 12 - J. G. Parker, Appl. Opt. 12, 2974 (1973).
- 13 - A. Rosencwaig e A. Gersho, Science 190, 556 (1975).
- 14 - A. C. Tam, Rev. Mod. Phys. 58 (2), 382 (1986).
- 15 - L. C. Aamodt et all, J. Appl. Phys. (48) 927 (1977).
- 16 - F A. McDonald e G. C. Wetsel Jr., J. Appl. Phys. 49 (4) 2313 (1978).
- 17 - F. A. McDonald, Appl. Opt. 18 1363 (1979).
- 18 - H. S. Bennett e R. A. Forman, J. Appl. Phys. 48 1432 (1977).

- 19 - C. L. Cesar et all, Phys. Rev. Let. 42 1570 (1979).
- 20 - R. S. Quimby e W. M. Yen, J. Appl. Phys. 51, 4985 (1980).
- 21 - T. Miyanaga et all, J. Phys. D : Appl. Phys. 18, 1113 (1985).
- 22 - B. Mongeau et all, Can. J. Phys. 64, 1056 (1986).
- 23 - G. Busse et all, Opt. Comm. 28 (3), 341 (1979)..
- 24 - R. W. Guthrie e F. D. Medina, J. Appl. Phys. 57 (9), 4486 (1985).
- 25 - V. N. Rai et all, J. Phys. E : Sci. Instum. 20 1472 (1987).26
- A. Rosencwaig e E. A. Hildum, Phys. Rev. B 23 (7), 3301 (1981).
- 27 - Y. Ohba et all, J. Luminesc. 28, 111 (1983).
- 28 - J. Hamilton et all, J. Luminesc. 33, 1 (1985).
- 29 - Y. Li et all, J. Luminesc. 50, 69 1991.
- 30 - W. B. Fowler, Physics of Color Centers, Academic Press, 1968.
- 31 - H. R. Fettermman, Tese de doutorado, Universidade de Cornell.
- 32 - W. Gellermann et all, J. Appl. Phys. 61 (4), 1297 (1987).
- 33 - A. Brenier et all, J. Phys. France 50, 1463 (1989).
- 34 - A. A. Kaminskii, Proceed. Int. Conf. Lasers'80, 328, December 15-19 (1980).
- 35 - L. C. Courrol et all, artigo submetido ao Phis. Rev. B (1992); L. C. Courrol, Seminário Geral de Área, IPEN/CNEN-SP, 1992.
- 36 - D. S. Kliger, Ultrasensitive Laser Spectroscopy, Academic Press, 1983.
- 37 - V. P. Zharov e V. S. Letokhov, Laser Optoacoustic Spectroscopy, Ed. Springer Verlag, 1985.
- 38 - F. A. McDonald, Can. J. Phys. 64, 1023 (1986).
- 39 - V. N. Rai et all, J. Phys. E : Sci. Inst. 20, 1472 (1987).

40 - A. E. Hughes, Solid State Commun. 4, 337 (1966).

41 - O. A. M. Helene e V. R. Vanin, Tratamento Estatístico de Dados Em Física Experimental, Ed. Edgard Blücher ltda., 1981.

"Mas eu não quero me encontrar com gente louca,"
observou Alice.

"Oh, Você não pode evitar isso,"
replicou o gato :

"Todos nós aqui somos loucos. Eu sou louco. Você é louca."

"Como sabe que eu sou louca ?"

indagou Alice

"Deve ser," disse o gato, "ou não teria vindo aqui."

Lewis Carroll em "Alice no país das
maravilhas".