

PROPRIEDADES DINÂMICAS DA FLUORESCÊNCIA DE CENTROS  
 $Pb^{+}(1)$  EM  $BaLiF_3:Pb$

Lúcia Prado, Jean-Pierre Denis\*, Nicole Tercier\*, Nilson D. Vieira Jr., Sonia Licia Baldochi e Spero Penha Morato  
IPEN-CNEN/SP, C.P.11049, CEP 05422-970, São Paulo, Brasil  
\*CNRS(ER211), 1, Place Aristide Briand, 92190 Meudon, France

Medidas de tempo de decaimento foram efetuadas para a emissão luminescente observada em 880 nm (77 K) para cristais de  $BaLiF_3:Pb$  submetidos a irradiação com elétrons de alta energia. Essa emissão foi atribuída anteriormente a centros tipo  $Pb^{+}(1)$  em  $BaLiF_3$  que já se mostraram laser ativos em cristais de  $KMgF_3$ . O valor obtido foi da ordem de 1.25  $\mu s$  e permaneceu praticamente inalterado no intervalo de temperaturas compreendidas entre 10 e 300 K.

### INTRODUÇÃO

Com a descoberta de centros de cor associados a íons metálicos uma nova classe de meios laser ativos foi estabelecida. O protótipo desse laser é o centro  $KCl:Tl^{0}(1)$ <sup>1</sup>. Esse centro envolve um íon metálico substitucional, que tem um potencial atrativo maior que o dos íons do cristal. Associado a um centro F adjacente, o elétron do centro F é parcialmente partilhado pelo íon metálico de tal forma que o modelo para esse centro consiste, portanto, em um átomo neutro de Tl perturbado por uma vacância adjacente.

Centros isoeletrônicos ao  $Tl^{0}(1)$  mais estáveis envolvendo íons de  $Pb^{2+}$ , o centro  $Pb^{+}(1)$ , mostraram-se laser ativos na região do infravermelho próximo em cristais perovskitas de  $KMgF_3$  dopados com  $Pb^{2+}$ . Observou-se no entanto um processo de fadiga da ação laser que pode ser explicada em princípio pelo fato da impureza divalente ser incorporada à rede numa posição substitucional ao íon de  $K^{+}$  o que impõe a presença de um defeito compensador de carga adicional.

Centros  $Pb^{+}(1)$  foram criados em nossos laboratórios no Ipen, em um novo cristal tipo fluorperovskita, o  $BaLiF_3$ , que permite incorporar o íon de  $Pb^{2+}$  substitucional a um íon de  $Ba^{2+}$ . Esse cristal é uma perovskita invertida, de simetria cúbica onde tanto o íon de  $Ba^{2+}$  como o íon de  $Li^{+}$  ocupam posições de simetria local  $O_h$ . A estrutura cristalina desse cristal pode ser vista na figura 1. Medidas espectroscópicas preliminares desse centro permitiram a identificação de três bandas de absorção situadas em 306, 488 e 738 nm a 77 K às quais está associada uma emissão assimétrica em 880 nm conforme pode ser visto na figura 2. Esses resultados ajustam-se perfeitamente à teoria de campo cristalino desenvolvida para o centro laser ativo  $Tl^{0}(1)$ .

Dando continuidade à caracterização espectroscópica desse centro promissor laser

\*\* Apoio FAPESP, CNPq-RHAE

Trabalho parcialmente desenvolvido pelos três primeiros autores no "Laboratoire de Physicochimie des Matériaux", Meudon, France.

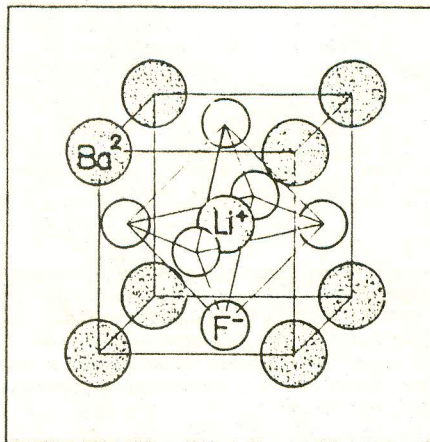


fig.1- Estrutura cristalina do  $BaLiF_3$ .

ativo são apresentados, no presente trabalho, os resultados referentes às propriedades dinâmicas da fluorescência desses centros tais como tempo de decaimento e espectroscopia resolvida no tempo da emissão de interesse.

### PARTE EXPERIMENTAL

Os cristais de  $BaLiF_3:Pb$  utilizados no presente trabalho foram crescidos pelo método Czochralski e dopados com 0.14 mol% de chumbo conforme indicado pela análise de emissão espectrográfica do material crescido. Cristais de 1.4 mm de espessura foram submetidos a irradiação com elétrons de 1.5 MeV a uma dose de 127 MRad ( $20 \mu A \text{ min/cm}^2$ ) e a uma temperatura de aproximadamente  $-90^\circ C$ . Para as medidas a baixa temperatura utilizou-se um criostato refrigerador com circuito fechado de hélio.



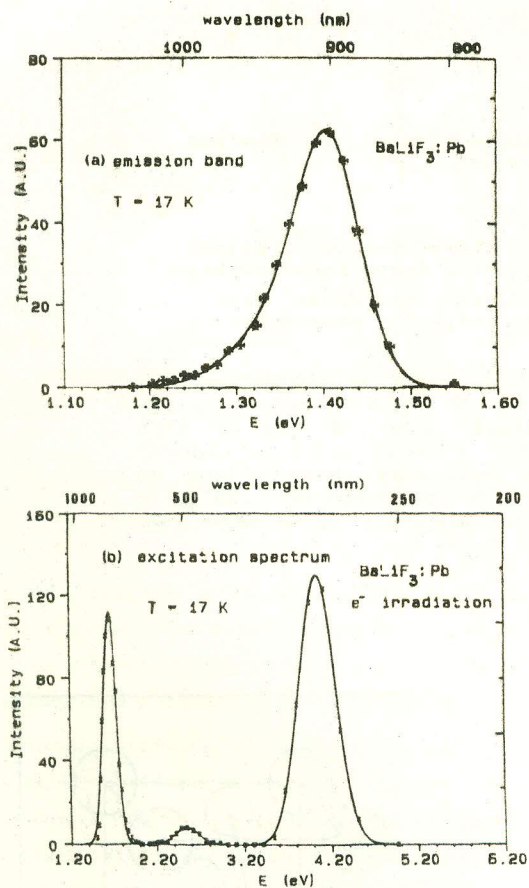


fig.2- a) Espectro de emissão característico de centros Pb<sup>+</sup>(1) em cristais de BaLiF<sub>3</sub>:Pb para T=17 K. b) Espectro de excitação correspondente ao comprimento de onda de emissão fixo em 880 nm mostrando a existência de três bandas de absorção correspondentes aos centros Pb<sup>+</sup>(1).

A figura 3 contém o diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para as medidas de tempo de decaimento e espectroscopia resolvida no tempo. A fonte de excitação dos centros Pb<sup>+</sup>(1) consiste de um laser de corante bombeado por um laser de nitrogênio pulsado (pulsos de 5 ns). O comprimento de onda de excitação selecionado foi 632 nm. O sistema de detecção é composto por um monocromador padrão de 0.5 m, uma fotomultiplicadora tipo S-1, um preamplificador e um integrador "box-car" PAR 162 dotado de um preamplificador modelo 164. O registro das curvas de decaimento é feito por um registrador XY. Para os espectros de emissão resolvidos no tempo utiliza-se um registrador XT. A sincronização entre o pulso de excitação laser e o acionamento da janela de varredura do box-car é feito por intermédio de uma fibra ótica que conduz o pulso laser até uma fotomultiplicadora tipo S-20. Para as medidas de tempo de decaimento utilizou-se uma constante de tempo de 0.1 μs e um tempo de duração da análise de 50 ns. Para as medidas de espectroscopia resolvida no tempo a duração da análise foi de 500 ns.

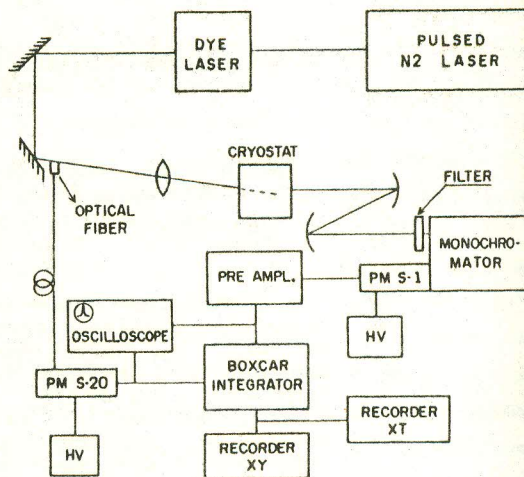


fig.3- Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para as medidas de tempo de decaimento e espectroscopia resolvida no tempo dos centros Pb<sup>+</sup>(1).

## RESULTADOS

A figura 4 mostra o comportamento do tempo de decaimento radiativo da emissão em 880 nm para o intervalo de temperaturas compreendido entre 10 e 300 K. Observa-se que esta não varia muito com a temperatura sendo da ordem de 1.25 μs.

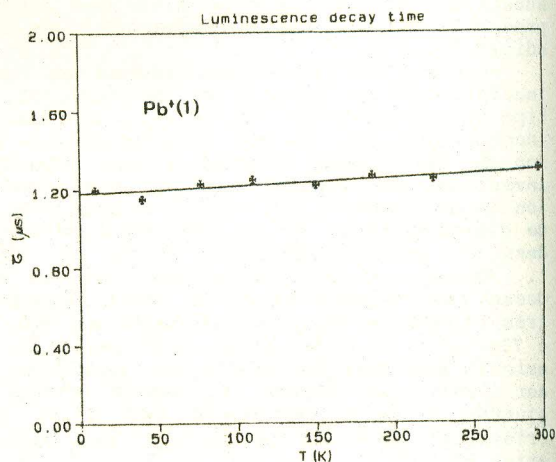


fig.4- Comportamento do tempo de decaimento da emissão dos centros Pb<sup>+</sup>(1) em cristais de BaLiF<sub>3</sub>:Pb em função da temperatura.



A figura 5 contém os resultados obtidos para as medidas de espectroscopia resolvida no tempo para a emissão situada em 880 nm. Essas medidas foram realizadas com dois objetivos. Primeiro, verificar se a assimetria observada na banda de emissão centrada em 880 nm poderia ser proveniente de um outro tipo de defeito formado durante o processo de irradiação do cristal. Segundo, se uma outra banda de absorção centrada em torno de 795 nm, de fraca intensidade, detectável apenas para temperaturas inferiores a 77 K e observada apenas para algumas amostras também corresponderia à desexcitação dos centros  $Pb^{+}(1)$ .

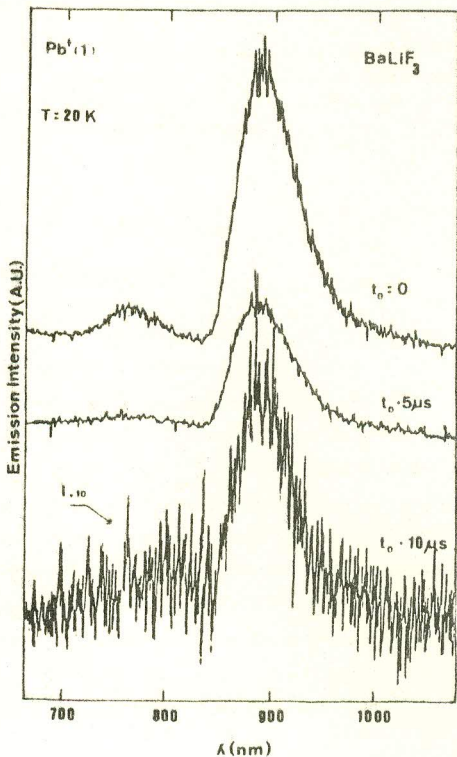


fig.5- Espectros de emissão, resolvidos no tempo dos centros  $Pb^{+}(1)$  em  $BaLiF_3:Pb$ . Medidas efetuadas a  $T=20 K$  a 0, 5 e  $10^3 \mu s$  após o acionamento do pulso de excitação laser.  $\lambda_{exc} = 632 nm$ .

Obteve-se três espectros de emissão com acionamento da janela de varredura do box-car a 0, 5 e  $10 \mu s$  após o tempo de acionamento do pulso de excitação. Verificou-se que as duas bandas são observadas em todos os espectros apesar de não guardarem a mesma proporção de intensidades. A assimetria da banda centrada em 880 nm também persistiu em todas as medidas.

## DISCUSSÃO

Conforme pode ser visto na figura 4 o tempo de decaimento da emissão fluorescente dos centros  $Pb^{+}(1)$  praticamente independe da temperatura. Esse comportamento nos permite assumir que a eficiência quântica de luminescência seja igual a 1. Portanto, o tempo de decaimento luminescente é o tempo de decaimento radiativo real o que nos permite calcular a secção de choque de emissão para esses centros por intermédio da expressão:

$$\sigma_e = \frac{2}{\Delta\nu} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{1}{\tau_r} \frac{1}{n^2} \quad (1)$$

onde  $\lambda$  = comprimento de onda máximo da banda de emissão  
 $\Delta\nu$  = largura a meia altura da banda de emissão  
 $\tau_r$  = tempo de decaimento radiativo  
 $n_r$  = índice de refração

Para os cristais de  $BaLiF_3$  o índice de refração  $n=1.544$  e para os centros  $Pb^{+}(1)$ , a 77 K,  $\lambda = 880 nm$  (1.4 eV),  $\Delta\nu = 0.103 eV$  e  $\tau = 1.23 \mu s$  o que nos fornece uma secção de choque de emissão  $\sigma = 4,04 \times 10^{-18} cm^2$ .

A intensidade de oscilador para a configuração de estado relaxado da emissão pode ser calculada pela expressão:

$$f_1 = \frac{1}{8\pi^2} \frac{\lambda}{c r_0 \tau_r} \frac{1}{n} \left[ \frac{3}{n+2} \right]^2 \quad (2)$$

onde  $r_0$  é o raio clássico do elétron e  $c$  a velocidade da luz.

Obtem-se, portanto,  $f_1 = 0.0029$ .

Dos resultados obtidos para a espectroscopia resolvida no tempo nota-se que a assimetria verificada na banda de emissão em 880 nm deve ser uma característica desse tipo de centro em um cristal perovskita. Transições óticas correspondentes a agregados de centros F são fortemente permitidas e devem ter emissões com tempo de decaimento da ordem de ns o que elimina a possibilidade da assimetria observada ser proveniente da excitação simultânea desses tipos de defeito uma vez que, após  $10 \mu s$  a partir do acionamento do pulso laser, ela ainda pode ser observada. A banda de emissão situada em 795 nm por sua vez deve corresponder a uma provável perturbação na emissão dos centros  $Pb^{+}(1)$  causada pela presença de agregados de íons de  $Pb^{2+}$  ou de agregados de centros F na vizinhança dos centros  $Pb^{+}(1)$  em vista da proporção entre as intensidades de emissão dessa banda e da banda situada em 880 nm não ser mantida constante no decorrer dos três espectros observados.

## CONCLUSÕES

Medidas de dinâmica da fluorescência de centros promissores laser ativos  $Pb^{+}(1)$  em cristais de  $BaLiF:Pb$  foram realizados e permitiram a determinação do tempo de decaimento da emissão situada em 880 nm (77 K). O valor medido foi da ordem de 1.25  $\mu s$  e este permaneceu praticamente estável ao longo do intervalo de temperaturas compreendidas entre 10 e 300 K. Este comportamento aliado ao fato de que os centros  $Pb^{+}(1)$  constituem um sistema simples sugere uma eficiência quântica de emissão unitária. A secção de choque de emissão calculada foi da ordem de  $4,04 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ .

## ABSTRACT

Time decay measurements for the luminescent emission observed at 880 nm (77 K) of  $BaLiF:Pb$  crystals irradiated with high energy electrons were done. This emission was previously identified with  $Pb^{+}(1)$  centers in  $BaLiF$  crystals which had shown laser emission in  $KMgF$  crystals. The obtained value was about 1.25  $\mu s$  and it remained unchanged for temperatures between 10 and 300 K.

## REFERÊNCIAS

- [1] W. Guellerman, F. Luty and C.R. Pollock, Opt. Comm. 39,391(1981).
- [2] G. Horsch and H. J. Paus, Opt. Comm. 60(1,2),69(1986).
- [3] L. Prado, N.D. Vieira Jr., S.L. Baldochi, S.P. Morato and J.Y. Gesland, submetido a publicação.
- [4] S.L. Baldochi & J.Y. Gesland, Mat. Res. Bull. 27,891(1992).