

MICROPARÂMETROS DE INTERAÇÃO DOADOR-ACEITADOR PARA ÍONS DE Er, Tm E Ho EM CRISTAIS DE YLF

Luiz V.G.Tarelho*, Lilia C.Courrol*,
Laércio Gomes e Spero P.Morato
Supervisão de Materiais Optoeletrônicos - MMO
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP

Os mecanismos de transferência de energia entre os primeiros estados excitados dos íons de Er, Tm e Ho podem ser avaliados através da determinação dos parâmetros microscópicos de interação: C_{D-D} , C_{D-A} ($\text{cm}^6 \text{s}$) e R_C (raio crítico). Esses parâmetros de interação foram obtidos utilizando-se o método de Förster-Dexter baseado na integral de overlap entre as secções de choque de emissão do doador e absorção do aceitador. Para as interações $\text{Er} \rightarrow \text{Ho}$ e $\text{Er} \rightarrow \text{Tm}$, o modelo existente foi modificado incluindo-se a probabilidade de criação de fônons na desexcitação do doador, viabilizando a transferência de energia.

INTRODUÇÃO

Atualmente existe um interesse crescente no desenvolvimento de lasers de íons de terras-raras, Ho^{3+} e Er^{3+} em cristais de YLF, que operam na região do infravermelho médio com grandes possibilidades de aplicações médicas e odontológicas. Particularmente estamos interessados no desenvolvimento do laser de Hólmio no YLF em $2,065 \mu\text{m}$ para aplicações em odontologia. Esse sistema envolve a presença de íons sensitizadores de Er e Tm em concentrações altas para viabilizar a operação laser do sistema. Nesse sentido faz-se necessário o estudo dos mecanismos de transferência de energia desses íons para o Ho. Num sistema físico real esses processos são definidos por uma grandeza média das interações microscópicas de transferência de energia um íon doador e um íon aceitador. Teoricamente essa média é obtida utilizando-se a função de distribuição randômica dos íons na rede. Nesse trabalho iremos utilizar a teoria existente para o cálculo dos microparâmetros para a interação Er-Er, Tm-Tm, Ho-Ho e Tm-Ho. No caso da interação Er-Ho e Er-Tm que são processos assistidos por fônons, esses parâmetros foram determinados utilizando-se uma adaptação do modelo atual incluindo-se a probabilidade de criação de fônons no sítio do doador.

TEORIA

A probabilidade de transferência de energia entre um doador e um aceitador considerando-se interações de dipolo-dipolo entre eles foi descrita por Förster-Dexter[1]:

$$W_{D-A} = \frac{C_{D-A}}{R^6} \quad (1)$$

onde C_{D-A} é um importante microparâmetro que descreve a interação entre os íons envolvidos e R é a distância de separação entre doador e aceitador.

O parâmetro C_{D-A} , cuja dimensão é cm^6/s , pode ser obtido pela expressão:

$$C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau} \quad (2)$$

$$R_C = \left(\frac{6c\tau}{(2\pi)^4 n^2} \int \sigma_a \sigma_e d\lambda \right)^{1/6}$$

onde R_C é o raio crítico de interação, τ é o tempo de vida do doador sem a presença do íon aceitador, c é a velocidade da luz, n é o índice de refração do cristal, σ_a é a secção de choque de absorção do aceitador e σ_e a secção de choque de emissão do doador. A integral de overlap entre as secções de choque sendo não nula caracteriza um processo de transferência de energia não radiativa ressonante ou quase ressonante sem a participação de fônons da rede.

As secções de choque de absorção dos íons foram obtidas utilizando-se espectros de absorção ótica das respectivas transições envolvidas na transferência e as concentrações dos íons participantes.

As secções de choque de emissão dos doadores podem ser relacionadas com as respectivas secções de choque de absorção utilizando-se a expressão de McCumber[2]:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{N_1}{N_2} \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{kT}\right) \quad (3)$$

onde é feita uma razão entre as populações de equilíbrio térmico do estado fundamental N_1 e excitado N_2 a uma temperatura T , e $\hbar\omega$ é a energia de absorção que se relaciona ao comprimento de onda λ .

As populações de equilíbrio N_1 e N_2 foram obtidas utilizando-se a distribuição de Boltzmann para os respectivos conjuntos de níveis Stark do estado fundamental e excitado[3]:

* Bolsistas FAPESP

$$N_1 = \sum_i g_i \exp(-E_i / kT)$$

$$N_2 = \sum_j g_j \exp(-E_j / kT) \quad (4)$$

onde $g_{i,j}$ é a degenerescência de cada nível Stark (i) ou (j).

Nas interações envolvendo ions de mesma espécie as expressões (1) e (2) representam as grandezas $W_{D \rightarrow D}$ e $C_{D \rightarrow D}$, respectivamente. Esse mecanismo de interação é conhecido como relaxação cruzada.

A transferência de energia de um doador para um aceitador pode ser de dois tipos [4]

não radiativa ressonante como se observa no caso da transferência $Tm \rightarrow Ho$ cuja integral de overlap não é nula.

não radiativa assistida por fônons, como é o caso das transferências $Er \rightarrow Ho$, $Er \rightarrow Tm$ (envolvendo criação de fônons) e $Ho \rightarrow Tm$ (envolvendo absorção de fônons).

No caso de transferência envolvendo criação de fônons, o microparâmetro $C_{D \rightarrow A}$ descrito na equação (2) pode ser obtido modificando-se essa expressão incluindo uma translação na energia de emissão do doador (de um valor $p\hbar\omega$) na direção da absorção do aceitador produzindo uma integral de overlap não nula [5]. A expressão modificada é apresentada a seguir:

$$C_{D \rightarrow A} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2} P_p \int \sigma_a(\lambda) \sigma_e(\lambda) d\lambda$$

$$\lambda' = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} - p\hbar\omega} \quad (5)$$

onde P_p representa a probabilidade (adimensional) de criação de p fônons com energia média $\hbar\omega$ e λ denota o comprimento de onda transladado.

CÁLCULO DOS RAIOS CRÍTICOS DE INTERAÇÃO

Nesse trabalho são considerados somente transferências de energia dos níveis doadores ${}^4I_{13/2}(Er)$ e ${}^3F_4(Tm)$ para o nível aceitador ${}^5I_7(Ho)$. O raio crítico de interação pode ser obtido da equação (2) envolvendo principalmente o cálculo numérico da overlap integral das secções de choque de emissão do doador e absorção do aceitador utilizando a concentração e tempo de vida dos níveis envolvidos. Os valores de concentração dos ions nos cristais utilizados e tempo de vida luminescente das transições envolvidas são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Constantes utilizadas no modelo

Íon	[mol %]	τ (ms)
Er	1	11
Ho	1.71	15.2
Tm	0.64	14.5

Aos tempos de vida dos primeiros estados excitados dos ions medidos pelo nosso grupo foram acrescentados os tempos reportados por outros autores, sendo que o valor apresentado acima consiste numa média dos tempos comumente aceitos.

As secções de choque de emissão e absorção experimentais para as transições ${}^4I_{13/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er, ${}^5I_7 \leftrightarrow {}^5I_8$ do Ho e ${}^3F_4 \leftrightarrow {}^3H_6$ do Tm são mostradas nas figuras (1), (2) e (3), respectivamente.

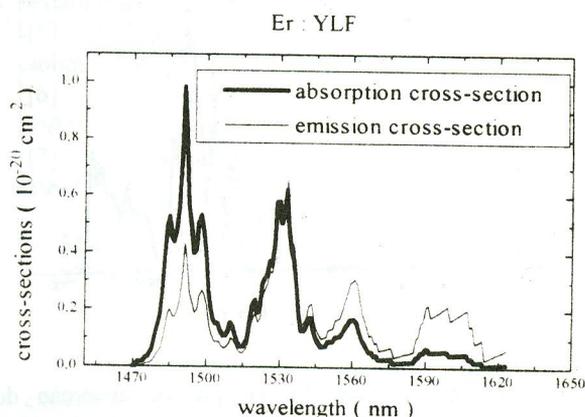


Figura 1 - Secções de choque para Er:YLF a 300 K.

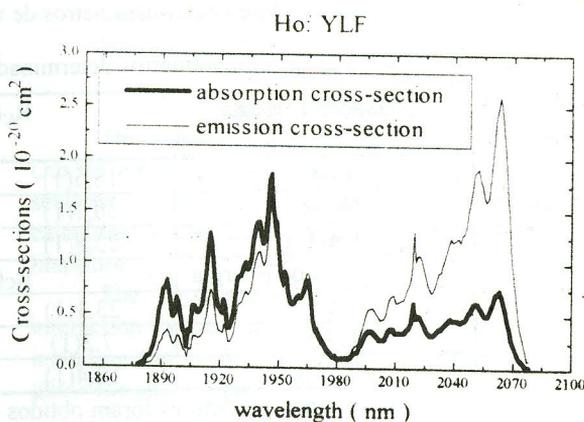


Figura 2- Secções de choque para Ho:YLF a 300 K.

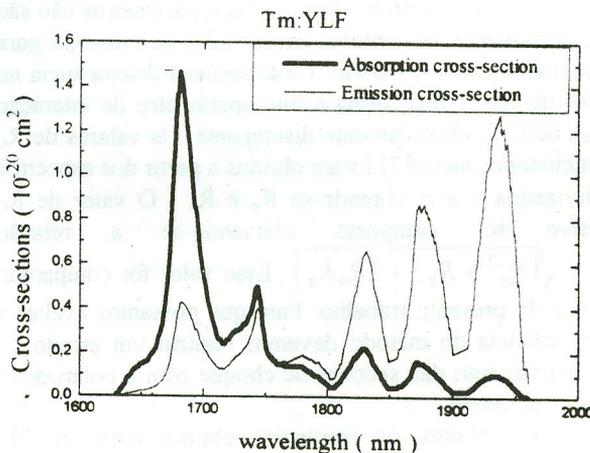


Figura 3- Secções de choque para Tm:YLF a 300 K.

O overlap entre as secções de choque de emissão do Tm e absorção do Ho e da secção de choque de emissão do Er e absorção do Ho são mostrados nas figuras (4) e (5), respectivamente.

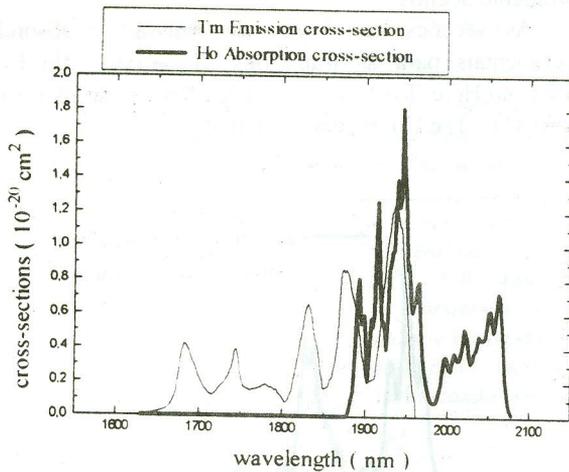


Figura 4 - Secção de choque de absorção do Ho:YLF e secção de choque de emissão do Tm:YLF a 300 K.

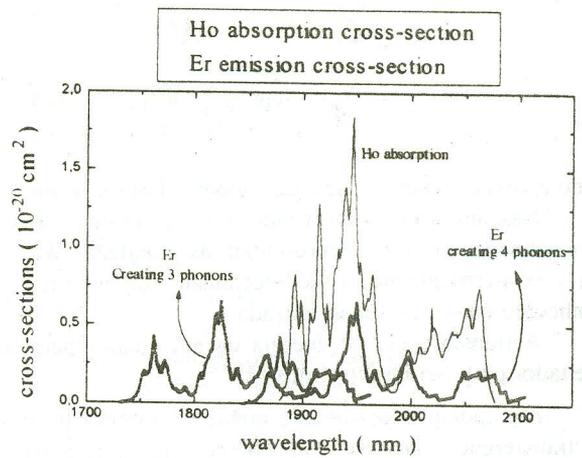


Figura 5 - Secção de choque de absorção do Ho:YLF e secção de choque de emissão do Er:YLF a 300 K.

Os valores dos raios críticos para as interações entre doadores e aceitador foram obtidos experimentalmente a partir dos valores da overlap integral. Utilizando os valores de raios críticos obtém-se as constantes C_{D-A} e C_{D-D} das equações (2) e (5).

Os valores desses microparâmetros de interação são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Microparâmetros determinados a partir do overlap entre as secções de choque

Relaxação Cruzada	$R_C(\text{Å})$		$C_{D-D}(10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s})$		
	Er-Er	18,5(1)	(17,3)	37(6)	(24,4)
Ho-Ho	30,1(1)	(29,5)	489(78)	(433.6)	
Tm-Tm	23,8(1)	(26,4)	126(20)	(233.5)	
Transferência de Energia	$R_C(\text{Å})$		$C_{D-A}(10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s})$		
	Tm-Ho	23,1(1)	(21,2)	105(17)	(62.6)
	Er-Ho	7,3(1)	-	0,18(3)	-
	Er-Tm	12,4(1)	-	3,3(5)	-

Valores entre parênteses foram obtidos da literatura

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os valores obtidos para os microparâmetros não são muito próximos dos valores encontrados na literatura para a interação Er-Er e Ho-Ho. Uma pequena discrepância no valor do raio crítico torna o microparâmetro de interação C_{D-D} ou C_{D-A} absurdamente discrepante. Os valores de R_C mencionados na ref[7] foram obtidos a partir dos espectros polarizados π e σ obtendo-se R_σ e R_π . O valor de R_C efetivo foi composto efetuando-se a relação $R_C = \sqrt{R_\sigma^2 + R_\pi^2 + 2R_\sigma R_\pi}$. Esse valor foi comparado com o do presente trabalho. Para que possamos avaliar a concordância do método devemos realizar um estudo do comportamento das secções de choque com a polarização da luz incidente.

No entanto, os resultados obtidos para luz não polarizada são mais importantes para a compreensão do meio laser sob bombeamento com lâmpada flash.

O modelo proposto de cálculo de microparâmetros para transferência de energia assistida por fônons demonstra sua aplicabilidade na determinação da probabilidade de transferência de energia bem como sua eficiência. Num trabalho posterior é feito uma comparação dos valores de probabilidade de transferência de energia obtidos experimentalmente com os valores obtidos pelo método da integral de overlap.

Os valores de microparâmetros apresentados na tabela 2 para a transferência Tm→Ho correspondem a um processo de multifônon de ordem um e para a transferência Er→Ho correspondem a uma transferência de energia assistida por 3,25 fônons, sendo portanto um processo misto com 53% de ordem 3 e 47% de ordem 4.

Para obter a ordem do processo de transferência Er→Ho foi feito o cálculo do overlap acoplado-se vários fônons ao processo. Combinando-se esse valor com a

probabilidade de criação desses fônons (figura 6) pode-se determinar uma região de máximo ($p=3,25$) que confere maior probabilidade de transferência (figura 7).

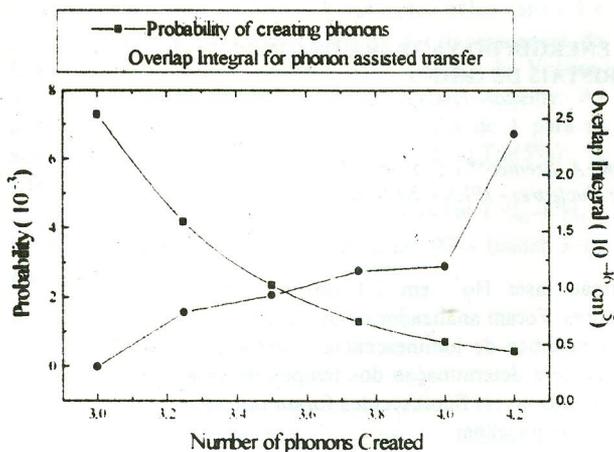


Figura 6 - Comportamento da probabilidade de criação de fônons e da integral de overlap para várias ordens de processos de multifônons.

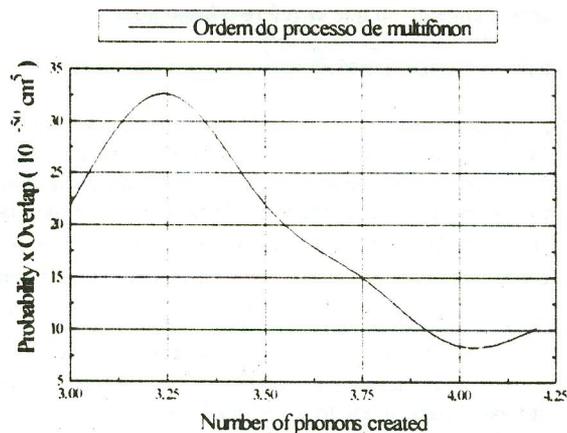


Figura 7 - Determinação da ordem do processo

Concluindo, o método demonstrou ser eficiente para determinação de parâmetros microscópicos havendo concordância nas ordens de grandeza dos microparâmetros. Uma comparação mais rigorosa demonstra certas divergências que podem ser atribuídas às condições experimentais diferentes em cada caso. O valor do raio crítico da transferência $\text{Er} \rightarrow \text{Ho}$ foi obtido pela primeira vez.

REFERÊNCIAS

- [1]. D.L.Dexter, J.Chem.Phys., 21, 836, 1953.
T.Förster, Z. Naturf., 49, 321, 1949.
- [2]. D.E.McCumber, Phys.Rev., 136, A954, 1964.
- [3]. M.E.Storm, IEEE J.Quantum Electron., 29, 440, 1993.
- [4]. F.Auzel, seminário "Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion-activated solids, exemplified by minilaser materials".
- [5]. B.di Bartolo, livro "Optical properties of ions in solids", Plenum-Press, New York, 1975.
- [6]. A.M.Tkachuk, Opt.Spectrosc.(USSR), 59, 485, 1985.
- [7]. S.A.Payne, IEEE J. Quantum Electron., 28, 2619, 1992.

MICROPARAMETERS OF DONOR-ACCEPTOR INTERACTION BETWEEN Er, Tm AND Ho (3+) IONS IN YLF CRYSTALS

The energy transfer mechanism between the first excited states of Er, Tm and Ho ions can be evaluated by using the microscopic parameters of interaction such: C_{D-A} , C_{D-A} (cm^6/s) and R_C (critical radius).

There are several processes of energy transfer:

Cross-relaxation: $\text{Er} \rightarrow \text{Er}$, $\text{Tm} \rightarrow \text{Tm}$ and $\text{Ho} \rightarrow \text{Ho}$

Non-radiative energy transfer:

resonant: $\text{Tm} \rightarrow \text{Ho}$

non-resonant: $\text{Er} \rightarrow \text{Ho}$, $\text{Er} \rightarrow \text{Tm}$

These parameters were calculated by the Förster-Dexter method of overlap integral between the cross-sections of donor emission and acceptor absorption. The calculated values were compared to the one found in the literature.

The C_{D-A} parameters for $\text{Er} \rightarrow \text{Ho}$ and $\text{Er} \rightarrow \text{Tm}$ interaction were obtained using a modified theory including the probability of phonon creation in order to allow the energy transfer.

Apoio Financeiro : FAPESP, FINEP