

Espectroscopia Optogalvânica em Lâmpadas de Catodo Oco com Neônio

João Victor Boechat Gomide*, Artemio Scalabrin* ,Armando Mirage**

* Instituto de Física Gleb Wataghin- UNICAMP

** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- CNEN

I- Introdução:

O efeito optogalvânico é uma mudança das propriedades elétricas de uma descarga em um gás quando iluminada com radiação com um comprimento de onda correspondente a uma transição atômica ou molecular da descarga. Esta mudança é devida à absorção e pode ser usada para investigações espectroscópicas e analíticas sem necessidade de se monitorar opticamente a absorção da radiação ou a luz reemitida.

A temperatura eletrônica relativamente alta na descarga abre um grande número de possibilidades. Há populações atômicas e moleculares significativas em níveis distantes do estado fundamental numa descarga com alta temperatura eletrônica. Ions atômicos e moleculares e radicais moleculares podem ser produzidos e elementos refratários podem ser jogados na fase gasosa e excitados. O efeito optogalvânico pode ser usado para detectar transições entre estados eletronicamente excitados em átomos e moléculas, e para detectar o espectro de íons, radicais livres e elementos refratários.

II- Montagem experimental:

O aparato experimental que utilizamos para fazer espectroscopia optogalvânica é mostrado na figura 1.0 laser de

corante CR-490 bombeado por um laser de argônio CR-8 é usado como fonte de luz. O comprimento de onda do laser de corante é sintonizado por um filtro birrefringente. A luz do laser é modulada em intensidade por um "chopper" mecânico, que manda o sinal de referência para um amplificador sensível a fase (lock-in). Foi usada rodamina 6G como corante, com o laser operando na faixa de 5650-6200 Å, com a potência de saída variando entre 10 e 350 mW, o diâmetro do feixe de 1 a 2 mm e a largura de banda de aproximadamente 0,2 Å.

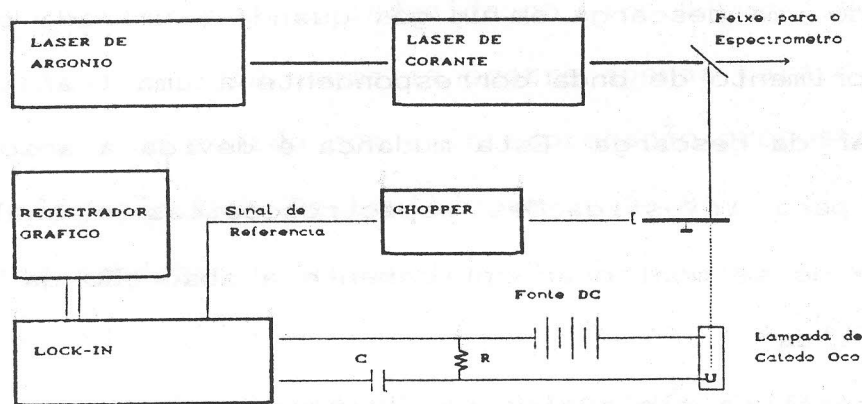


Figura 1: Aparato experimental para espectroscopia optogalvânica.

Para obter-se a descarga, utilizamos lâmpadas de catodo oco. O capacitor tira o sinal dc da descarga. O lock-in monitora a voltagem no resistor, que está em série com a lâmpada. Trabalhamos com lâmpadas comerciais com catodo de cobre, alumínio, níquel e cobalto e com duas lâmpadas construídas no IPEN, com catodo de cobre. Elas foram operadas com a corrente variando entre 1,5 e 15 mA.

III- Resultados obtidos:

Na faixa de 5650 a 6200 Å foram observadas 52 transições do NeI. Não observamos nenhuma transição do neônio ionizado. Todas as

transições de absorção começam em níveis de energia eletrônica excitados. Elas podem ser divididas em dois grupos: $1s \rightarrow 2p$ e $2p \rightarrow 3s, 4d, \dots$ (notação de Paschen). Na figura 2 mostramos o diagrama de níveis para as transições $1s \rightarrow 2p$.

Foram observados sinais positivos e negativos de voltagem, como se pode ver no espectro mostrado na figura 3. As absorções $2p \rightarrow 3s, 4d, \dots$ apresentaram sinais negativos para todos os valores de corrente na faixa em que operamos. Nove das dez absorções $1s \rightarrow 2p$ apresentaram sinais de voltagem positivos para corrente baixas (4 mA), que se tornaram negativos à medida que a corrente era aumentada. Isto é devido ao tempo de vida dos níveis envolvidos, à taxa de ionização dos mesmos e aos processos de colisão na descarga.

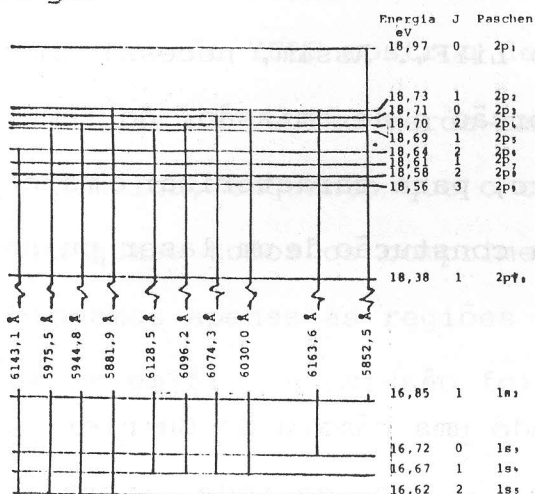


Figura 2: diagrama de níveis do neônio com as transições $1s \rightarrow 2p$

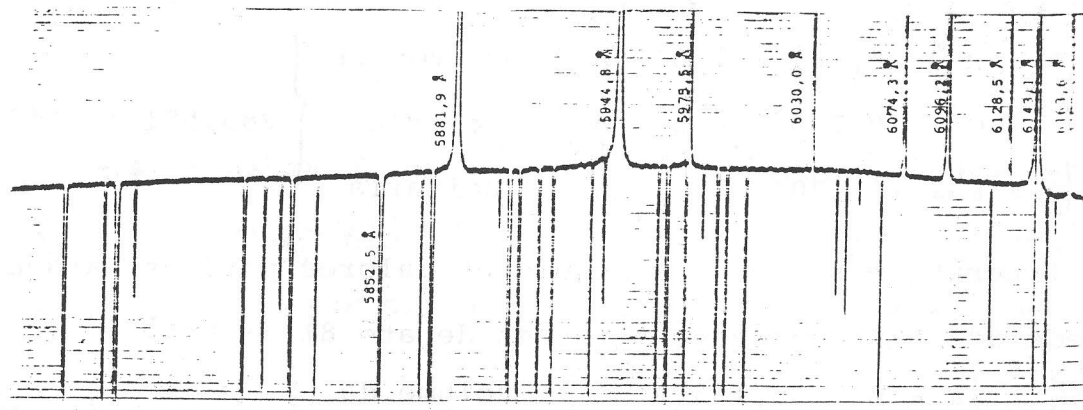


Figura 3: espectro optogalvânico do neônio, com corrente da lâmpada de 4,2 mA e λ entre 5700 e 6170 Å.

MARLY BUENO DE CAMARGO, LAÉRCIO GOMES, NELSON BATISTA DE LIMA E SPERO PENHA MORATO - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - CNEN/SP - HOWARD JOSEPH GUGGENHEIM - BELL TELEPHONE LABORATORIES.

I. INTRODUÇÃO

O nosso objetivo é a construção de uma fonte laser pulsada de Er, baseada na transição ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ do Er^{3+} , que produz um esquema de bombeamento óptico de quatro níveis na região onde o olho não é afetado e pode ser operada à temperatura ambiente.

O nosso cristal tem uma alta concentração de Er, 40%, tratando-se de um cristal misto. Nada consta na literatura sobre uma tão alta concentração só de Er no LiYF_4 . Assim, necessitamos de medidas de espectroscopia de absorção e de emissão, do tempo de vida dos níveis fluorescentes, etc, para caracterizar o material e determinar o seu potencial para a construção de um laser pulsado.

2. MEDIDAS DE PARÂMETROS DE REDE

Por difração de raios-X e usando uma câmara de Guinier (de pó) com padrão de Si obtemos os parâmetros da rede direta:

$$\left\{ \begin{array}{l} A = B = 5,161 \pm 0,010 \text{ \AA} \\ C = 10,720 \pm 0,027 \text{ \AA} \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{volume da} \\ \text{célula} \\ \text{unitária} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ 285,581 \pm 1,139 \text{ \AA}^3 \end{array} \right.$$

A literatura fornece os seguintes valores para os parâmetros de rede do LiYF_4 com concentrações de até 8% de Er^{3+} :

$$\text{LiYF}_4:\text{Er} \left\{ \begin{array}{l} A = B = 5,175 \text{ \AA} \\ C = 10,740 \text{ \AA} \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{volume da} \\ \text{célula} \\ \text{unitária} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ 287,624 \text{ \AA}^3 \end{array} \right.$$

A maior concentração de Er produziu uma contração dos parâmetros da rede e a estrutura se compactou. Isto provoca uma intensificação do campo cristalino, produzindo um maior desdobramento dos níveis de energia do Er.

3. MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Na figura 1, o espectro do YELF mostra as linhas estreitas e intensas características da configuração $4f^n$ devidas a uma interação elétron-fonon fraca. O Er^{3+} substitui o Y^{3+} num sítio de simetria S_4 . Há também o espectro do $LiYF_4:Er$ (1%) e do cristal puro. As linhas de absorção do Er^{3+} estão identificadas de acordo com a literatura.

4. MEDIDAS DE EMISSÃO

O cristal de YELF mostrou de forma visível três emissões distintas, duas na região verde-amarela do espectro e outra na região vermelha, enquanto que o cristal de 1% de Er emitiu luz verde para quase todos os comprimentos de onda ≤ 540 nm absorvidos. Selecionamos apenas as regiões de excitação onde o cristal com 40% de Er emitia. A emissão foi medida usando-se uma montagem padrão a 90° . Excitamos o cristal em ~ 376 nm, ~ 403 nm e ~ 448 nm. As emissões medidas estão nas figuras 2A, 2B e 2C.

5. CONCLUSÕES

Só o cristal de 1% de Er apresenta a emissão fraca em 850 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$). $^4I_{13/2}$ é o 1º estado excitado do Er^{3+} . A emissão $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ deve estar situada acima de 1500 nm, mas não foi medida.

A transição $^4I_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (estado fundamental) corresponde à

emissão verde, sendo muito mais intensa para o cristal de 1% de Er, excitando-se em 376 nm. Sua intensidade diminui com o aumento do comprimento de onda da luz de excitação. O intervalo espectral dessa emissão aumenta com a concentração e a temperatura, mostrando um aumento no "splitting" dos níveis do multiplete ${}^4S_{3/2}$. A emissão verde do cristal de 40% é cerca de 16 vezes mais fraca do que a do cristal de 1%.

A transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (estado fundamental) corresponde à emissão no vermelho e é muito mais intensa no cristal de 1%, excitando-se o cristal em 376 nm. Sua intensidade é menor do que aquela no verde e diminui mais ainda para a excitação em 403 nm. No cristal de 40% de Er, excetuando-se a excitação em 403 nm, ela é bem mais intensa que a emissão verde.

Observamos ainda que a menor concentração do Er^{3+} favorece a emissão verde (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), enquanto que a maior concentração favorece a emissão no vermelho (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) na região de 400 a 900 nm para a mesma excitação, apesar do efeito de "quenching" de luminescência observado. A luminescência cai drasticamente com o aumento da concentração do Er^{3+} na rede do $LiYF_4$. Isto mostra que: quando temos muitos Er^{3+} próximos uns dos outros, o decaimento dos níveis energéticos deles se dá por troca de fonons com a rede. As transições envolvendo emissões em comprimentos de onda de 900 a 3000 nm (possíveis para o Er^{3+}) não foram medidas. Assim, a constatação do "quenching" de luminescência fica condicionada à existência ou não de emissões acima de 900 nm.

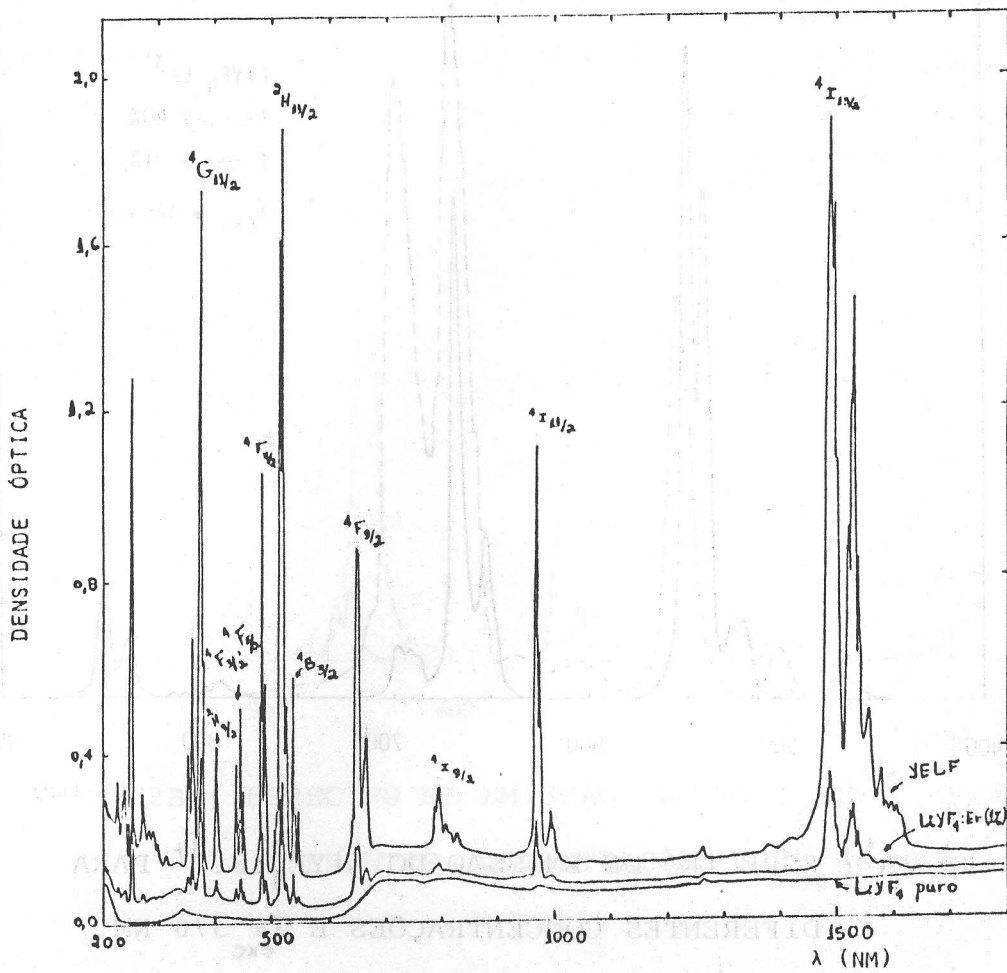


FIGURA 1: ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DO Er³⁺ NO YELF, NO LiYF₄:Er³⁺ (1%) E LiYF₄ PURO.

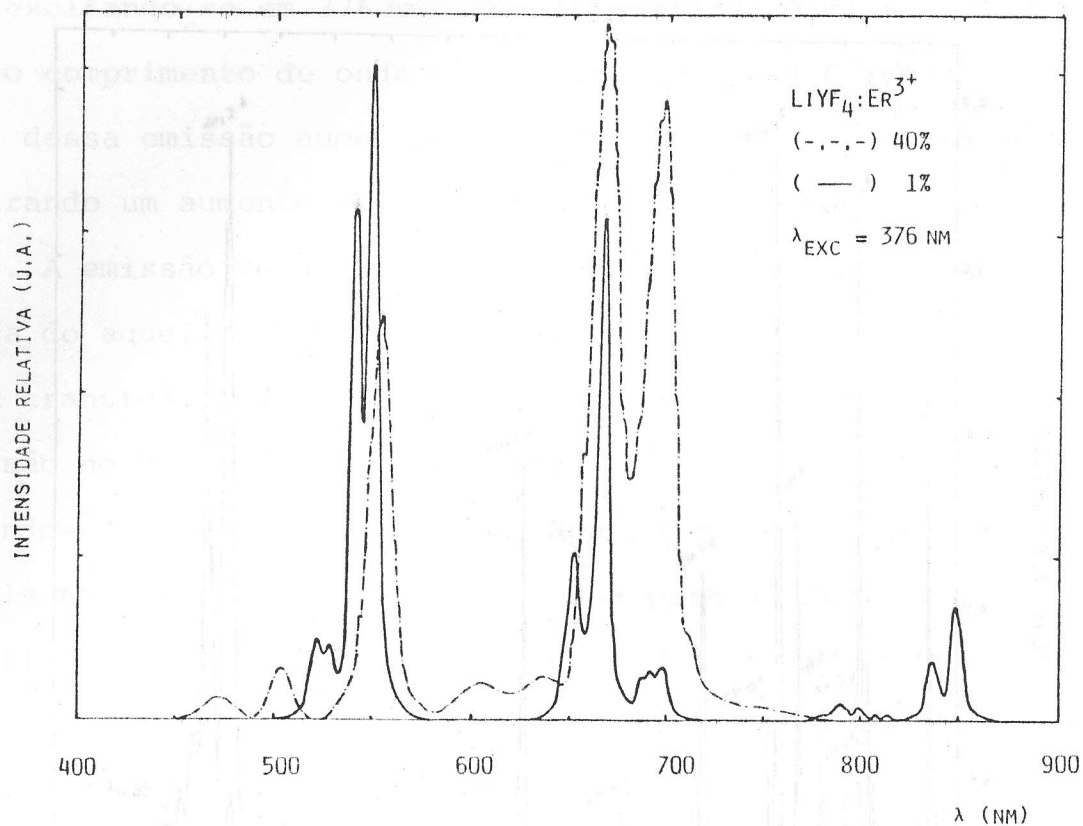


FIGURA 2A* : ESPECTRO DE EMISSÃO DO $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ PARA
 DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E $\lambda_{\text{exc}} = 376 \text{ NM}$.

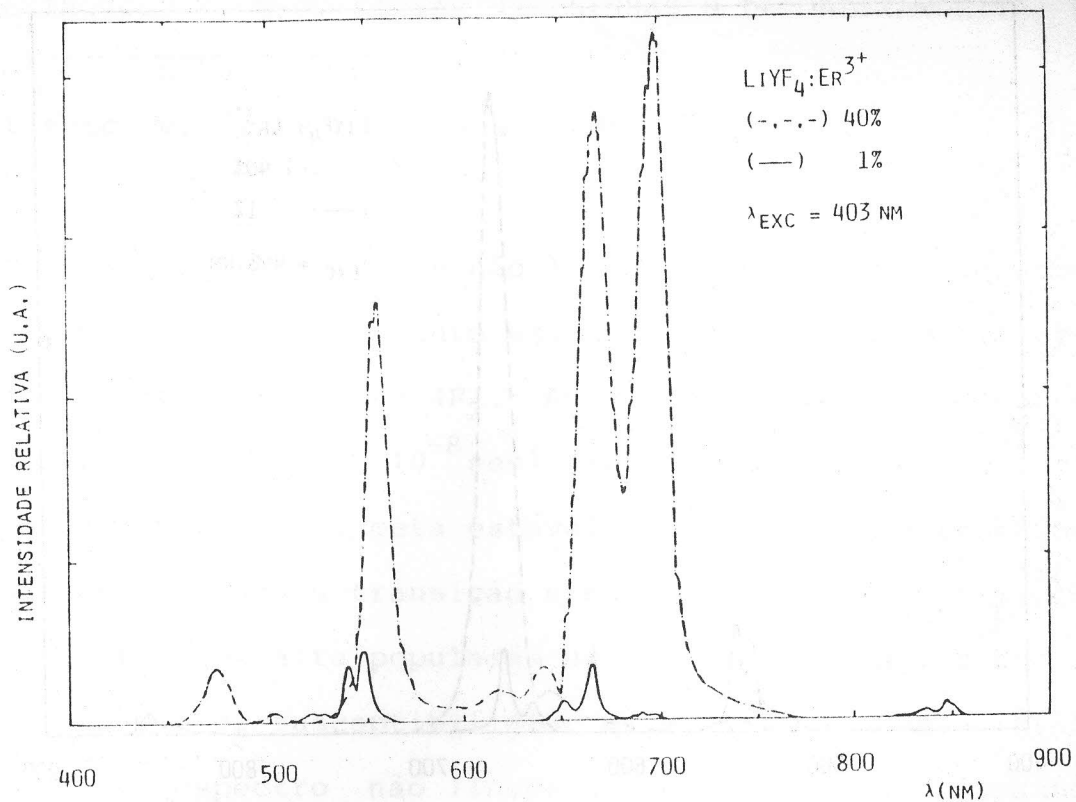


FIGURA 2B* : ESPECTRO DE EMISSÃO DO $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ PARA
 DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E $\lambda_{\text{exc}} = 403 \text{ nm}$.

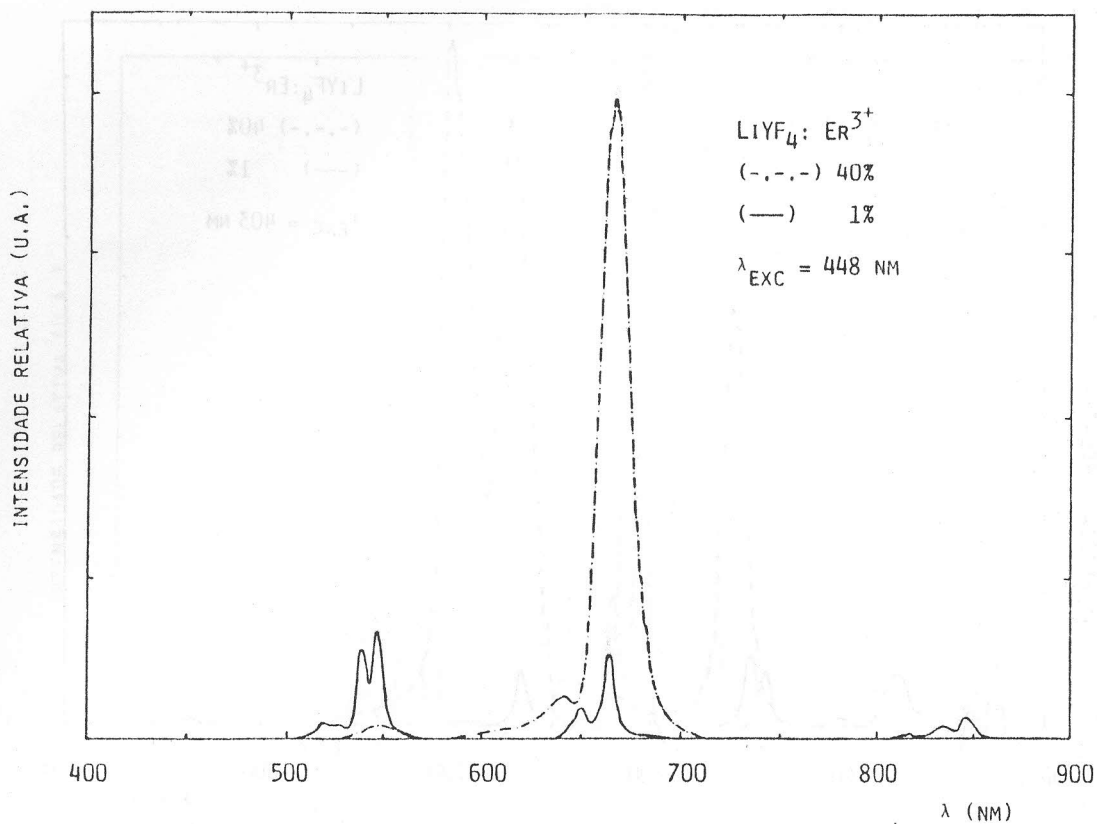


FIGURA 2C* : ESPECTRO DE EMISSÃO DO $\text{LiYF}_4: \text{Er}^{3+}$ PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E $\lambda_{\text{exc}} = 448 \text{ nm}$.

* USAMOS FENDAS DIFERENTES NO MONOCROMADOR DE SAÍDA:
 CRISTAL DE 1% DE Er: ENTRADA 1,5 MM; SAÍDA 1,5 MM
 CRISTAL DE 40% DE Er: ENTRADA 1,0 MM; SAÍDA 0,5 MM