

DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE LUMINESCÊNCIA DO YF_4
UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

MARTHA M. F. VIEIRA, ÉCIO J. FRANÇA, SONIA L. BALDOCHI, SPERO P.
MORATO (INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - CNEN/SP)

RESUMO

Foi feito um estudo das propriedades óticas do LiYF_4 utilizando-se técnicas espectroscópicas de absorção, emissão, excitação e fotoacústica. Foram utilizados três métodos para se determinar a eficiência quântica de luminescência, baseados em parâmetros provenientes desses espectros. Esses métodos foram aplicados a quatro bandas centradas em 517, 577, 743 e 792 nm. São apresentados e discutidos os valores da eficiência quântica de luminescência obtidos.

*Trabalho desenvolvido com o apoio da FAPESP, CNPq e CAPES

I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo a determinação da eficiência quântica de luminescência em cristais. Inicialmente foi feito um estudo para a determinação da eficiência quântica radiativa do íon Nd^{3+} na matriz LiYF_4 , cristal esse cujo crescimento está sendo desenvolvido em nossos laboratórios. Nessa determinação foi utilizado um método baseado em parâmetros provenientes dos espectros fotoacústico, de absorção e de excitação.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1. AMOSTRA

A amostra utilizada, YLF:Nd³⁺ (1%), foi crescida pelo método Czochralski pelo grupo de crescimento de cristais do Dr. Jenssen (MIT). Essa amostra foi cortada, lapidada e polida em nossos laboratórios e a orientação verificada oticamente.

2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓTICA

Para obtenção dos espectros de absorção ótica utilizou-se um espectrofotômetro comercial, CARY modelo 17D. Para a realização de medidas com luz polarizada, os polarizadores foram colocados entre o feixe incidente e a amostra, e diante do feixe de referência. O comprimento de onda da radiação incidente foi variado entre 400 e 900 nm.

3. ESPECTROSCOPIA DE EXCITAÇÃO

Para obtenção do espectro de excitação do YLF:Nd³⁺ foi utilizada, como fonte de excitação, uma lâmpada de Xenon de 150W da Bausch&Lomb, associada a um monocromador Jarrell-Ash de 1/4m para monocromatização dessa luz de excitação, que era modulada por um chopper PAR Mod. 192. A monitoração da luz emitida pela amostra foi feita com um monocromador Spex de 1m associado a um detetor de PbS e um amplificador Lock-in PAR, MOD. 5209. Foi feita a normalização do espectro obtido em função da luz incidente devido à distribuição espectral da lâmpada de Xe, à eficiência da grade de difração e a flutuações na intensidade da lâmpada.

O sinal de excitação foi monitorado nos comprimentos de onda de 1047 e 1053 nm, correspondentes às transições intermultipletos

$^4F_{9/2} - ^4I_{11/2}$ mais intensas, nas polarizações σ e π , na temperatura ambiente. O comprimento de onda da luz de excitação foi variado entre 450 e 900 nm.

4. ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

Os espectros fotoacústicos (FA) foram obtidos utilizando-se uma célula FA projetada e construída em nossos laboratórios. Devido à diversidade de dimensões da amostra, foi construída uma cavidade cilíndrica na qual a amostra era fixada utilizando-se parafina fundida. A parafina traz como vantagens a possibilidade de se esculpir cavidades adequadas a cada amostra, além de ser translúcida, o que diminui o sinal de fundo, e má condutora de calor. Na célula FA utilizou-se um microfone de eletreto comercial, sendo que um pré-amplificador "home-made" fazia o casamento de impedância com o lock-in da PAR, Mod. 186A. Para excitação das amostras utilizou-se uma lâmpada de Xe de 700 W da Hanovia, cuja radiação era monocromatizada por um monocromador Jarrell-Ash de 1/4m e modulada por um chopper PAR, Mod. 192. Para a normalização do sinal FA utilizou-se um fotodiodo Centronic BPX 65 e um lock-in PAR, Mod. 186A, para monitorar a radiação incidente, sendo a razão entre os dois sinais feita por um Ratiometer PAR, Mod. 188 e registrada num HP, mod. 7100 BM.

III. RESULTADOS OBTIDOS

Os espectros de excitação monitorados em 1047 e 1053 nm são mostrados nas Figuras 1 a 3, juntamente com o espectro fotoacústico, nas polarizações σ e π .

IV. CÁLCULO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE LUMINESCÊNCIA

Foi desenvolvido um novo método para a determinação da eficiência quântica de luminescência utilizando parâmetros obtidos dos espectros fotoacústico e de excitação. Esse método é derivado de outros dois existentes na literatura^{1,2}. Nesse método é necessário obter-se a derivada desses dois espectros para cada banda. Como a variação da eficiência quântica de luminescência é muito pequena dentro de cada banda, assume-se que ela seja constante. Do mesmo modo, o comprimento de onda varia muito pouco dentro de cada banda de absorção e assumimos um valor médio para o comprimento de onda de absorção. Deste modo, a derivada do sinal fotoacústico é constante para cada banda, mas varia de uma banda para outra. O mesmo ocorre com os espectros de excitação. Como os dois espectros são complementares, a soma de suas derivadas multiplicadas pelo inverso dos respectivos parâmetros de geometria ajustáveis (K_{FA} e K_{EX}) será igual a um.

$$dI_{FA}/d\beta = K_{FA} \{ 1 - \eta_A (\lambda_A / \lambda_0) \} \quad \beta - \text{coefic. abs. ótica}$$

$$dI_{EX}/d\beta = K_{EX} \eta_A (\lambda_A / \lambda_0) \quad \lambda_A - \text{compr. emiss. médio (banda)}$$

$$\eta_A = (1/K_{EX}) (dI_{EX}/d\beta) (\lambda_0 / \lambda_A) \quad \lambda_0 - \text{compr. de onda de emissão}$$

$$\eta_A - \text{efic. quânt. de luminesc.}$$

Fazendo-se um gráfico de $dI_{FA}/d\beta \times dI_{EX}/d\beta$ pode-se obter esses parâmetros ajustáveis e finalmente a eficiência quântica de luminescência.

A metodologia descrita acima aplica-se a materiais com apenas um canal luminescente. Nos outros casos, a contribuição dos diferentes canais deve ser considerada usando-se as "branching ratios". Numa avaliação preliminar este método foi aplicado ao estudo do YLF:Nd e as eficiências quânticas obtidas são mostradas na Tabela I.

TABELA I. Valores da Eficiência Quântica de Luminescência Obtidos
 Para as Bandas Centradas em λ (μm) com emissão em 1,047 e 1,054 μm

λ (μm)	η (1.047 μm)	η (1.054 μm)
0,517	0,12 \pm 0,02	0,18 \pm 0,02
0,577	0,16 \pm 0,02	0,20 \pm 0,02
0,742	0,17 \pm 0,02	0,13 \pm 0,02
0,792	0,29 \pm 0,02	0,27 \pm 0,02

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Y. Ohba, M. Mizuta, H. Kukimoto, J. Lum. 28, 111 (1983).
2. J. Hamilton, I Duncan, T. Morrow, J. Lum. 33, 1 (1985).

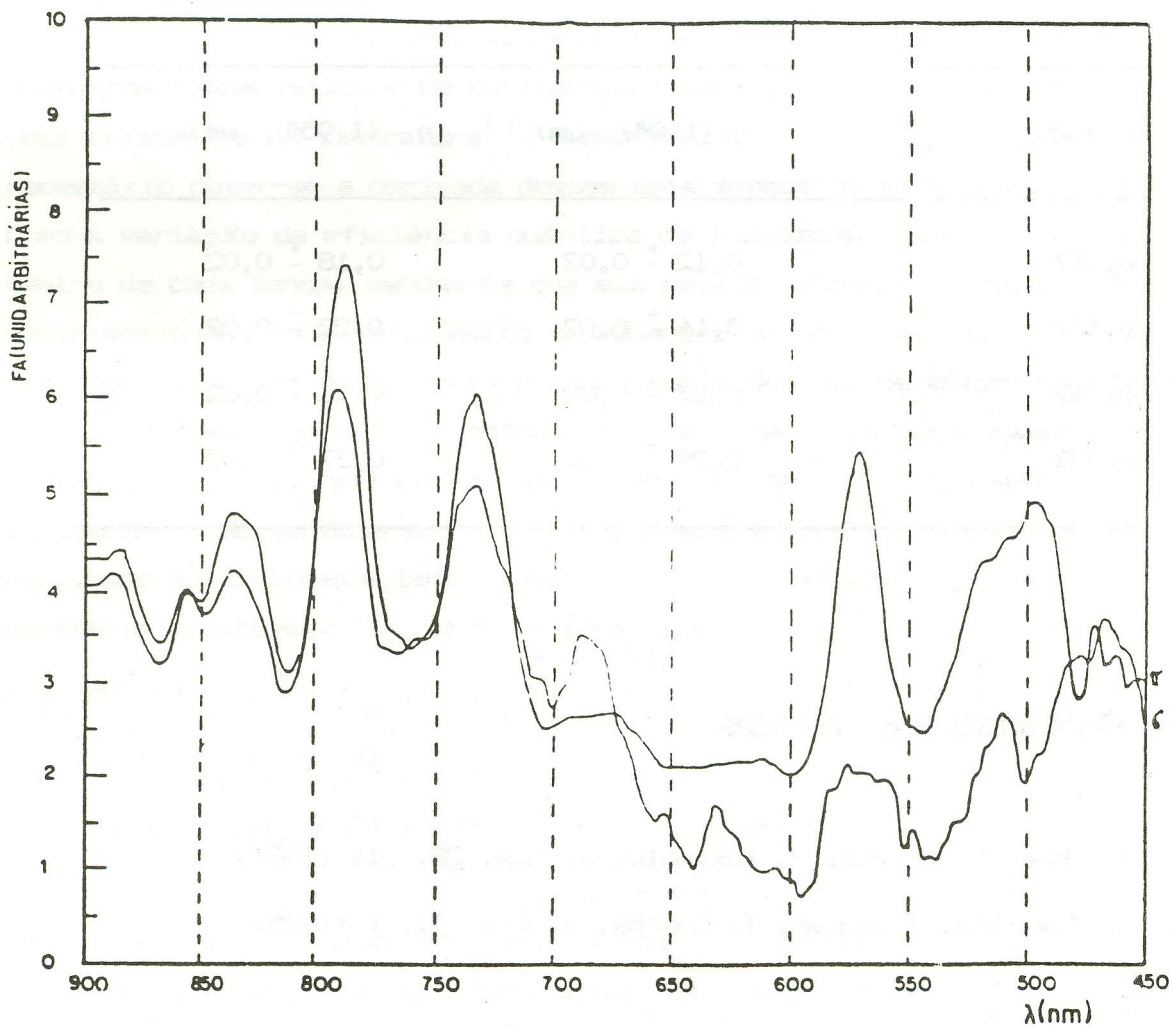


FIGURA 1. Espectro FA do Nd^{3+} :YLF (1% de Nd); resolução espectral da ordem de 10nm, nas polarizações σ e π , face do cristal paralela ao eixo c, T = 300 K.

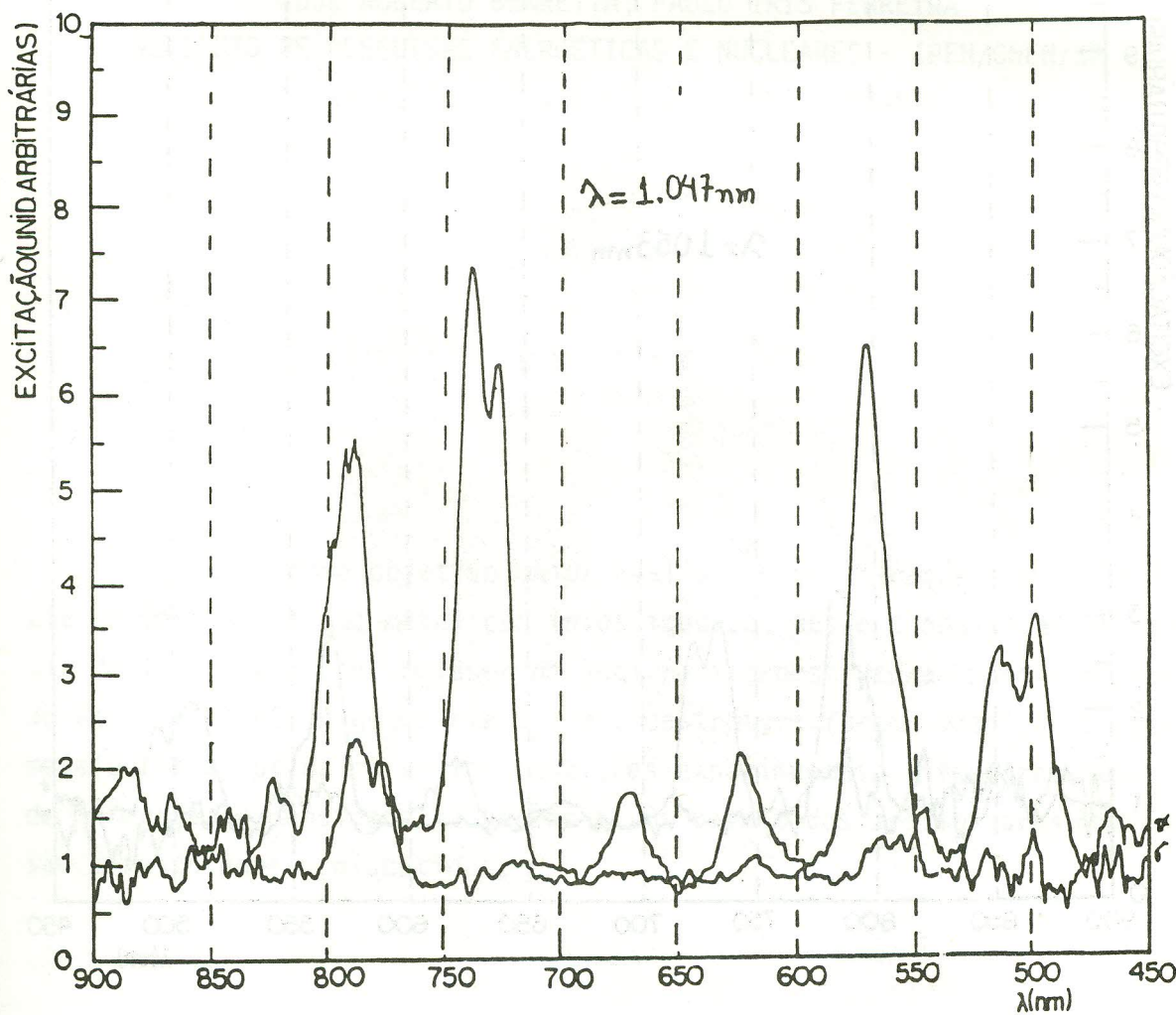


FIGURA 2. Espectro de excitação do Nd³⁺:YLF; emissão em $\lambda = 1047 \text{ nm}$; σ e π polarizado; T = 300 K.

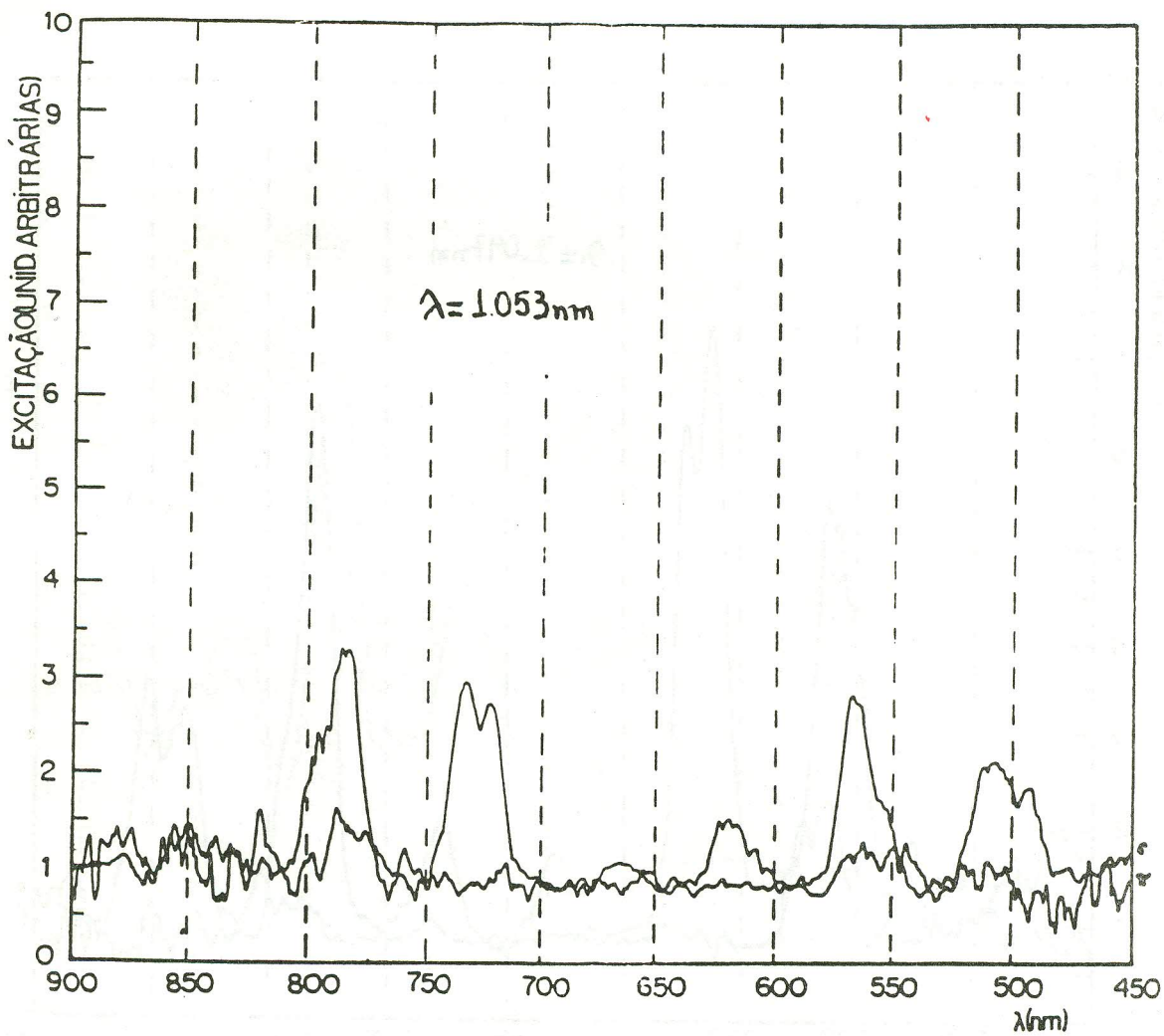


FIGURA 3. Espectro de excitação do Nd³⁺:YLF; emissão em $\lambda = 1053 \text{ nm}$; σ e π polarizado; T = 300 K.