

Estudo dos processos de transferência de energia entre íons de érbio e impurezas moleculares de oxigênio em cristais de YLF (LiYF₄)

Studies of the energy transfer processes between erbium ions and oxygen molecular impurities in YLF (LiYF₄) crystals

Recebido em 06/03/95 - Aceito para publicação em 22/05/95

IPEN-DOC- 5846

Lilia Coronato Courrol-Laércio Gomes-Izilda Márcia Ranieri-Spero Penha Morato

Divisão de Materiais Optoeletrônicos, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 05422-970-São Paulo-SP, Brasil

CDU: Fluoretos (546.16); Lasers (621.375.626) - CNPq: Interação de átomos e de moléculas (1.05.05.04-0)

Resumo

Este trabalho pretende demonstrar a existência de processos de transferência de energia dos íons de Er³⁺ (em concentrações molares de 40%) para impurezas moleculares de Me²⁺(OH)₂, proposadamente introduzidas na rede do YLF, através de uma investigação da evolução temporal das emissões dos canais no infravermelho do Érbio na vizinhança de impurezas de oxigênio. Medindo-se os tempos de vida luminescentes, pode-se obter a probabilidade de transferência de energia dos íons de Érbio para essas impurezas.

Abstract

This work intends to prove the existence of the energy transfer from the erbium ions (in 40% molar concentration) to Me²⁺(OH)₂ molecular impurities introduced in the YLF lattice, by a investigation of the erbium infrared channels temporal evolution at the oxygen impurities neighborhood. Luminescence lifetime measurements can give the probability of energy transfer from the Er ions to these impurities.

1. Introdução e objetivos

A emissão laser do íon de Ho³⁺ em 2067 nm é particularmente interessante. Ela está situada numa região de transparência da atmosfera, possibilitando aplicações em telemetria, comunicações, LIDAR (radar a laser) e na área médica^{#2}. Os íons de Er em concentrações^{#1} altas (de 35% a 40%) são excelentes sensitizadores para o hólmio, transferindo energia de excitação do nível ⁵I_{3/2} (Er) para o nível ⁵I₇ (Ho) e propiciando condições de inversão de população e de eficiente ação laser a 300 K, em 2067 nm. Tal transferência de energia, no entanto, pode sofrer competição de outra, do Er para impurezas moleculares de oxigênio, a qual é investigada em detalhes neste trabalho.

Através de medidas das eficiências dos canais luminescentes do Er³⁺, em cristais YLF comerciais contendo 1,42% e 38,5% desse elemento, verificou-se um grande *quenching* (inibição de luminescência) no sistema altamente concentrado: (i) das transições ⁴S_{3/2} → ⁴I_{13/2}, ⁴I_{15/2}, por dois possíveis processos de relaxação cruzada envolvendo absorção de um fônon, favorecendo a população dos níveis ⁴I_{11/2} e ⁴I_{13/2}; e (ii) da luminescência total, de 6,8 vezes, a 300 K. As transições luminescentes em ⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} e ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} sofreram *quenching* provavelmente devido a transferência de energia para moléculas de Me²⁺(OH)₂ e HCO⁻, presentes no hospedeiro^{#3}.

2. Resultados

Cresceram-se no IPEN amostras de YLF dopadas com 40% de érbio (adicionadas ao material em fusão), identi-

ficadas como #68, e amostras com igual constituição e mais Mg²⁺(OH)₂ (#74), ou O_mH_n (#75), para fins de comparação com as amostras comerciais contendo: 38,5% Er. Em todos os casos, foi observada a presença de íons moleculares HCO⁻, uma impureza difícil de ser eliminada devido a utilização de cadinhos de grafite no crescimento. Os espectros no infravermelho dessas amostras são mostrados na *Figura 1*.

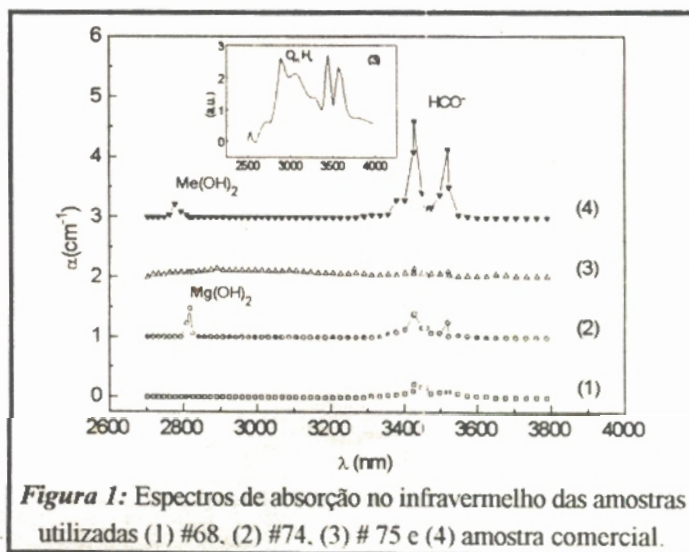


Figura 1: Espectros de absorção no infravermelho das amostras utilizadas (1) #68, (2) #74, (3) #75 e (4) amostra comercial.

Observa-se uma diferença entre a absorção determinada pela impureza Mg²⁺(OH)₂ em 2816,9 nm, proposadamente introduzida no crescimento, e a absorção da impureza observada na amostra comercial em 2771,6 nm. Identificamos essa banda como relacionada a absorção das impure-

#1 Todas as concentrações estão em mol%.

#2 J Arons: *Holmium laser cuts into medical application*. Laser Focus World 28, 65-69 (1992).

#3 M B Camargo-L. Gomes-S Penha Morato: *Quantitative analysis of erbium luminescence in LiYF₄ doped with low (1,41%) and high (38,5%) Er³⁺ concentration*. Optical Materials 4 (a ser publicado), 1995.

zas $Me^{2+}(OH)_2$, onde Me^{2+} é um metal divalente positivo. Por indicação de um estudo de espectrografia semiquantitativa na amostra comercial, esse metal deve ser Ti, Ca ou Ba^{#4,#5}.

Os tempos de decaimento dos níveis fluorescentes foram medidos com a utilização de um *dye laser* DL 220, bombeado por um laser de nitrogênio da Laser Photonics (energia de pulso de 10 mJ, com pulsos de 10 ns) como fonte de excitação, monocromador ou filtros de silício ou germânio, fotomultiplicadora ou detector de InSb e *boxcar averager* PAR 4402. Os tempos de vida das amostras altamente concentradas foram comparados aos das amostras com 1,42 % de érbio. Esses tempos de decaimento são mostrados na *Tabela 1*. Como a concentração de 40% de Er gera uma difusão rápida de energia entre os doadores, normalmente as curvas de tempo de vida obtidas são exponenciais.

Nível	Transição	1,42%	38,5%	#68	#74	#75
	(nm)	COM	COM	(IPEN)	(IPEN)	(IPEN)
$^4S_{3/2}$	841	0,29	0,020	0,010	-	-
$^4F_{9/2}$	664	0,3	0,0456	0,0485	0,0449	0,0445
$^4I_{9/2}$	812	0,3	0,010	0,020	-	-
$^4I_{11/2}$	994	3,92	2,07	1,8	3,89	3,94
$^4I_{13/2}$	1620	9,3	3,24	2,68	5,85	5,81

Tabela 1. Resultados das análises dos tempos de decaimento (em ms) dos níveis do Er nas amostras estudadas.

Através dos processos de *cross-relaxation*, os níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ são eficientemente populados. No entanto, o nível $^4I_{13/2}$ apresenta uma diminuição no seu tempo de vida,

indicando um *quenching* de 9,3 ms, na amostra de 1,42 % de Er, para 3~6 ms nas amostras contendo 40 % de Er e impurezas moleculares de oxigênio. Tal diminuição só pode ser explicada pela presença de um processo não-radiativo na desexcitação do nível que transfere energia do Er para centros capturadores de energia, como, por exemplo, as impurezas HCO, presentes na rede em todas as amostras estudadas.

Os dados referentes ao nível $I_{11/2}$ sugerem que o seu tempo de vida não apresente alterações substanciais. Isso pode ser justificado considerando-se que a probabilidade de transição da emissão $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (994 nm) é de 143 s^{-1} enquanto a probabilidade de emissão da transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (2,7 μm , ressonante com a absorção da molécula $Me^{2+}(OH)_2$) é cerca de oito vezes menor, 17 s^{-1} . Portanto, poderiam ser observadas alterações de no máximo 10% no valor do tempo de vida do nível $^4I_{11/2}$, caso houvesse transferência de energia para essas moléculas^{#6}.

As medidas de espectroscopia de emissão resolvida no tempo com excitação seletiva com *dye laser*, capaz de investigar a existência e as propriedades de multisítios, devem ser conclusivas. Para esses estudos, serão crescidos cristais de YLF:Eu³⁺ e YLF:Eu:Mg(OH)₂ nos próximos meses. A espectroscopia rotulada deve ser um outro método eficiente para demonstrar a transferência de energia para as moléculas identificadas nesse trabalho.

Agradecimentos

Este trabalho recebe apoio da FINEP/PADCT. A autora L C Courrol agradece à Fapesp, pela bolsa de pós-doutorado concedida.

^{#4}L C Courrol: *Estudo do processo de estabilização dos centros F^{2+} em cristais de LiF:OH- irradiados e espectroscopia dos produtos da dissociação do ion OH-* (Dissertação de Mestrado; L Gomes, orientador); São Paulo-SP: IPEN/CNEN, 1990.

^{#5}Handbook of Chemistry and Physics (53 ed). Ohio: The Chemical Rubber Co, 1972.

^{#6}A M Thachuk-A V Poletimova-M V Petrov: *Probabilities of intracenter spontaneous radiative and nonradiative intermultiplet transition in the Er^{3+} ion in the $LiYF_4$ crystal*. Opt Spectrosc 59, 680-682 (1985).