

Parâmetros microscópicos de transferência de energia entre íons de terras-raras em YLF

Microparameters of energy transfer of rare-earths ions in YLF crystals

Recebido em 06/03/95 - Aceito para publicação em 24/04/95.

IPEN-DOC- 5845

Laércio Gomes-Luiz Vicente Gomes Tarelho-Lília Coronato Courrol-Spero Penha Morato

Supervisão de Materiais Optoeletrônicos, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN, 05508-900-São Paulo-SP,

Brasil

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

Resumo

Existem vários processos de transferência de energia entre os primeiros estados excitados dos íons de Er, Tm e Ho no YLF, os quais podem ser classificados de acordo com o tipo de interação. Têm-se assim as *relaxações cruzadas* (Er→Er, Tm→Tm, Ho→Ho), os *processos de transferência de energia não-radiativa ressonantes* (Tm→Ho) e *não-ressonantes* (Er→Tm, Er→Ho), e os *processos de retro-transferência de energia não-radiativa, também ressonantes* (Ho→Tm) e *não-ressonantes* (Ho→Er, Tm→Er).

Os mecanismos de tais transferências podem ser avaliados através da determinação dos *parâmetros microscópicos de interação* C_{D-D} , C_{D-A} , C_{A-D} (cm^6/s) e do *raio crítico de interação* R_C . Esses parâmetros foram obtidos utilizando-se o método de Förster-Dexter, que se baseia principalmente na integral de *overlap* entre as secções de choque de emissão do doador e de absorção do aceitador.

A secção de choque de emissão, para cada íon, foi obtida espectralmente e relacionada à secção de choque de absorção e à distribuição de Boltzmann, conforme desenvolvido por McCumber e aplicado às terras-raras por Payne. As constantes C_{D-A} para as interações Er→Ho e Er→Tm foram obtidas introduzindo-se na teoria existente a probabilidade de criação de fônons no processo, de modo a viabilizar a transferência de energia.

Abstract

There are several processes of energy transfer between the first excited states of Er, Tm and Ho ions in YLF. They are classified in *cross-relaxations* (Er→Er, Tm→Tm, Ho→Ho), *resonant* (Tm→Ho) and *non-resonant* (Er→Ho, Er→Tm) *non-radiative energy transfer processes*, and *resonant* (Ho→Tm) and *non-resonant* (Ho→Er, Tm→Er) *non-radiative back-transfer processes*.

The corresponding energy transfer mechanisms can be estimated in terms of the *microscopic parameters of interaction* C_{D-D} , C_{D-A} , C_{A-D} (cm^6/s) and the *critical radius* R_C . These parameters were calculated using the Förster-Dexter method of the *overlap* integral between the cross-sections of donor emission and of acceptor absorption. The emission cross section was obtained spectrally (for each ion) and related to the absorption cross section and to the Boltzmann distribution as developed by McCumber and applied by Payne to the rare-earths. The C_{D-A} and C_{A-D} parameters for the Er→Ho and the Er→Tm interactions were obtained using a modified theory, including the probability of phonon creation in order to allow the energy transfer.

1. Teoria

A probabilidade de transferência de energia entre um doador D e um aceitador A foi descrita por Förster-Dexter^{#1} e utilizada por Payne^{#2}, considerando-se interações de dipolo-dipolo do tipo:

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

onde C_{D-A} é um importante microparâmetro, que descreve a interação entre os íons envolvidos, e R é a distância de separação entre o doador e o aceitador. O parâmetro C_{D-A} , cuja dimensão é cm^6/s , pode ser obtido pela expressão:

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

$$R_C = \left(\frac{6c\tau}{(2\pi)^4 n^2} \int \sigma_a(\lambda) \sigma_e(\lambda) d\lambda \right)^{1/3} \quad (3)$$

em que R_C é o raio crítico de interação, τ é o tempo de vida do estado excitado 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. De acordo com o processo de transferência a ser determinado, podemos definir grandezas análogas para processos de relaxação cruzada, quando os íons doadores e aceitadores são da mesma espécie (C_{D-D}), e para processos de retro-transferência ou *back-transfer* (C_{A-D}).

As secções de choque de absorção dos íons foram

^{#1} D L Dexter: *A theory of sensitized luminescence in solids*. J Chem Phys 21.836-850 (1953).

^{#2} S A Payne-L L Chase-L K Smith-W L Kway-W F Krupke: *Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er³⁺, Tm³⁺ and Ho³⁺*. IEEE J Quant Electr 28.2619-2630 (1992).

obtidas medindo-se os espectros de absorção ótica das respectivas transições envolvidas nos processos ($^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ para o Ho, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ para o Er, $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ para o Tm) e as respectivas concentrações dos íons participantes:

$$\sigma_a = \frac{2.303 \cdot DO}{d \cdot N_{ion}} \quad (4)$$

onde DO é a densidade ótica da transição, d é a espessura do cristal e N_{ion} a concentração do dopante no cristal em cm^{-3} .

As secções de choque de emissão dos doadores foram obtidas a partir das respectivas secções de choque de absorção, utilizando a expressão de McCumber^{#3} aplicada aos íons de terras raras por Kushida^{#4}:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{N_1}{N_2} \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{kT}\right) \quad (5)$$

onde é feita uma razão entre as populações de equilíbrio térmico dos estados fundamental N_1 e excitado N_2 à temperatura ambiente, 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 dos estados fundamental e excitado:

$$N_1 = \sum_i g_i \exp(-E_i / kT) \quad (6)$$

$$N_2 = \sum_j g_j \cdot \exp(-E_{j'} / kT) \quad (7)$$

onde g_i e g_j são as degenerescências dos níveis Stark i e j , respectivamente.

Para as transferências de energia não-radiativas ressonantes, as *Equações 1 e 2* são aplicáveis. Porém no

Íon	[mol%]	τ (ms)
Er	1.00	11.0
Tm	1.71	15.2
Ho	0.64	14.5

Tabela 1: Constantes utilizadas no modelo

caso de transferência não ressonante assistida por fônons, pode-se modificar a *Equação 2*, incluindo-se uma translação na energia de emissão do doador, de valor $p\hbar\omega$, na direção da absorção do aceitador, produzindo uma integral de *overlap* não-nula. A expressão modificada proposta é:

$$C_{D-A} = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2} P_p \int \sigma_a(\lambda) \sigma_e(\lambda^*) d\lambda \quad (8)$$

$$\frac{1}{\lambda^*} = \frac{1}{\lambda} - p\hbar\omega \quad (9)$$

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.

2. Resultados

O raio crítico de interação pode ser obtido da *Equação 2*, envolvendo principalmente o cálculo numérico da integral de *overlap* das secções de choque de emissão do doador e de absorção do aceitador, utilizando a concentração dos estados e os tempos de vida das transições envolvidas. Na *Tabela 1*, apresenta-se uma média de valores experimentais obtidos pelos autores com os encontrados na literatura^{#5}.

As secções de choque de emissão e absorção experimentais para as transições: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er, $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ do Ho e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ do Tm são apresentadas nas *Figuras 1 e 2*, respectivamente. De posse dos espectros das secções de

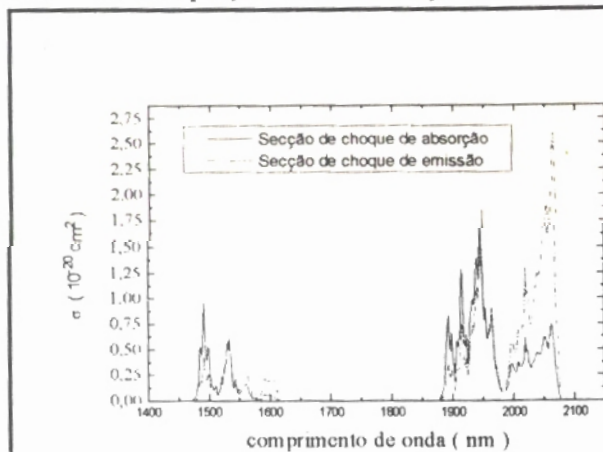


Figura 1: Secções de choque para Er:YLF a 300 K.

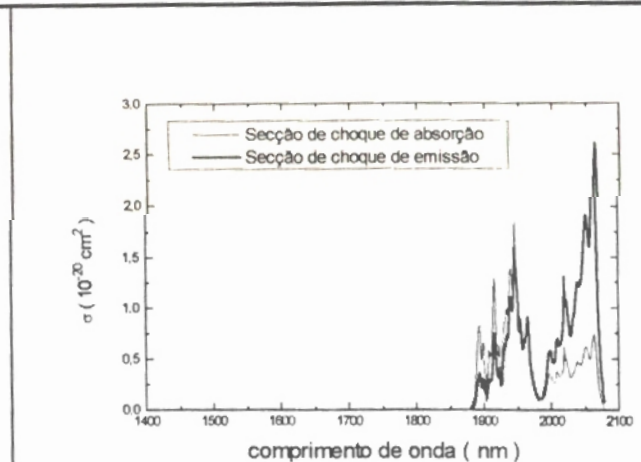


Figura 2: Secções de choque para Ho:YLF a 300 K.

^{#3}D E McCumber: *Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra*. Phys Rev **136**, A954-A957 (1964).

^{#4}T Kushida: *Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials*. J Phys Soc Japan **34**, 1319-1337 (1973).

^{#5}C I-i-Y Guiot-C Linares-R Moncorgé-M F Joubert: *Radiative transition probabilities of trivalent rare-earth ions in LiYF₄*. OSA Proceedings on Advanced Solid-State-lasers **15**, 91-95 (1993).

choque de absorção e emissão, podem-se efetuar as possíveis combinações de transferência de energia assistidas ou não por fônons. Os raios críticos para as interações entre doadores e aceitador foram obtidos a partir dos valores da integral de *overlap*, os quais são determinados com base nos espectros experimentais de absorção e emissão dos íons. Utilizando-se raios críticos, obtêm-se as constantes de interação C_{D-D} , C_{D-A} e C_{A-D} com bases nas *Equações 2 e 8*.

A *Tabela 2* apresenta os valores dos microparâmetros relevantes para os vários processos de transferência de energia possíveis no sistema Er,Tm,Ho:YLF.

3. Discussão e conclusões

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. Na *Tabela 2*, os processos de multifônon mais prováveis, que auxiliam as transferências $Er \rightarrow Tm$ e $Er \rightarrow Ho$, são de ordem 1 e 3, respectivamente.

Cabe ressaltar que o método demonstrou-se eficiente para determinação dos parâmetros microscópicos pois, nos casos $Er \rightarrow Er$, $Ho \rightarrow Ho$ e $Tm \rightarrow Tm$, reproduz os valores encontrados na literatura com desvios de até 5%. Os valores de raio crítico das transferências $Er \rightarrow Ho$ e $Er \rightarrow Tm$ foram obtidos pela primeira vez.

Agradecimentos

Este trabalho recebeu o apoio da *FAPESP* (proc. 90/3712-8) e da *FINEP-PADCT* (conv. 54.91.0293.00). O autor Luiz Vicente Gomes Tarelho agradece a bolsa concedida (FAPESP - proc. 92/3885-5).

Relaxação Cruzada	R_C (Å)	C_{D-D} (10^{-40} cm ⁶ /s)
Er → Er	18,5(1)	37(6)
Ho → Ho	30,1(1)	489(78)
Tm → Tm	23,8(1)	126(20)
Transferência de energia direta	R_C (Å)	C_{D-A} (10^{-40} cm ⁶ /s)
Tm → Ho	23,1(1)	105(17)
Er → Ho	7,3(1)	0,18(3)
Er → Tm	12,4(1)	3,3(5)
Retro-transferência de energia*	R_C (Å)	C_{A-D} (10^{-40} cm ⁶ /s)
Ho → Tm	15,1(1)	8,17(1)
Ho → Er	altamente improvável (10^{-5})	
Tm → Er	-	-

* sem participação de fônons

Tabela 2: Microparâmetros determinados a partir do modelo de Förster-Dexter. Na retro-transferência, não se considerou a participação de fônons.