

Luiz Vicente Gomes Tarelho-Gregorio Perez Peiro-Laércio Gomes-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

Desenvolveu-se um modelo estatístico de distribuição binomial de íons de terras raras TR<sup>3+</sup> no cristal de YLF, permitindo a determinação do raio de difusão da energia do nível doador de íons de mesma espécie. A energia migrante provém de um processo de relaxação cruzada ressonante envolvendo pares de íons Er→Er e Tm→Tm.

Para determinar a eficiência de transferência de energia Er→Ho, desenvolveu-se um modelo considerando-se, primeiramente, a rápida difusão entre doadores e, depois, a transferência para o aceitador. Para o modelo, utilizaram-se o raio de difusão entre íons de Er na presença de íons aceitadores (Ho) e o raio crítico de interação doador-aceitador pelo modelo de Förster-Dexter<sup>#1</sup>, assumindo a interação dipolo-dipolo.

Para determinar a eficiência de transferência de energia Tm→Ho, deve-se levar em conta o processo de retro-transferência Ho→Tm, realizando um tratamento análogo ao dado à transferência Er→Ho. Utilizando-se a probabilidade efetiva de transferência de energia Tm→Ho, esse sistema comporta-se de modo semelhante ao sistema Er→Ho.

A eficiência de transferência Er→Ho obtida do modelo está de acordo com os valores encontrados na literatura.

## Abstract

A statistical model of binomial distribution of rare-earth ions in the YLF crystal was developed, allowing the determination of a diffusion radius of energy migration between donor levels. In that case, the migrating excitation is due to a resonant cross-relaxation process, involving Er→Er and Tm→Tm pairs of ions.

To determine the Er→Ho energy transfer efficiency, a model was developed, including a rapid diffusion between donors, followed by the energy transfer to Ho (acceptor). The model was obtained using the calculated diffusion radius in the presence of acceptors and the critical radius for donor-acceptor interaction. The critical radius was obtained using the Förster-Dexter model, assuming dipole-dipole interaction.

The Tm→Ho energy transfer efficiency can be determined using the same model, if one uses the effective energy transfer probability. In this case, the back-transfer process Ho→Tm is relevant and should be deduced from the direct Tm→Ho energy transfer process.

The determined transfer efficiency agrees with values found in the literature.

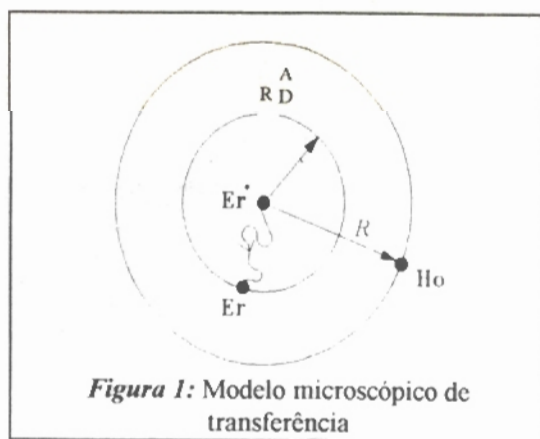
## 1. Teoria

A probabilidade média de transferência de energia doador-aceitador é obtida a partir da probabilidade de transferência microscópica, utilizando-se a seguinte expressão:

$$\bar{W}_{D-A} = C_{D-A} \int_{R_D^A}^{\infty} g(R)(R - R_D^A)^{-6} dR \quad (1)$$

onde  $C_{D-A}$  é um parâmetro de interação microscópico de dimensão (cm<sup>6</sup>/s) obtido de trabalhos anteriores<sup>#2</sup>. O raio de difusão  $R_D^A$  representa uma distância radial efetiva percorrida pela migração da energia de excitação do doador quando na presença do aceitador ( $R_D^A < R_D$ ). A distribuição  $g(R)$  representa a fração de pares de íons (doador-em-potencial)- aceitador considerando-se, primeiramente, a difusão rápida de energia entre doadores e, depois, a

transferência para o aceitador a partir do doador em-potencial, conforme é ilustrado na **Figura 1**.



**Figura 1:** Modelo microscópico de transferência

<sup>#1</sup>D L Dexter: *A theory of sensitized luminescence in solids*. J Chem Phys **21**, 836-850 (1953).

<sup>#2</sup>L Gomes-L V Tarelho-L C Courroul-S P Morato: *Parâmetros microscópicos de transferência de energia entre íons de terras raras em YLF*. Pesq Desenv tecnol **19**, 18-20 (1995)

Da definição de raio crítico sabemos que:

$$W_{D-A}(R = R_C) = \frac{1}{\tau} \quad (2)$$

Portanto, a constante  $C_{D-A}$  deve assumir um valor definido por:

$$C_{D-A} = \frac{(R_C - R_D^A)^6}{\tau} \quad (3)$$

A distribuição  $g(R)$ , que permite realizar a integração, é definida pela seguinte expressão:

$$g(R) = \frac{4\pi R^2}{\Gamma_0^3} [Ho](1 - [Ho]) \frac{4\pi}{3R_0^3} (R^3 - R_D^A)^3 \quad (4)$$

onde  $R_0^{-3} = 1.41 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[Ho]$  é a concentração do aceitador Ho (fração molar) e  $R_D^A$  é obtido da relação de igualdade entre as duas probabilidades microscópicas  $W_{D-A}$  (doador-aceitador) e  $W_{D-D}$  (doador-doador) para  $R = R_D$ .

Essa relação estabelece um limite para a difusão da energia de excitação entre doadores, determinado pelo valor de  $R_D^A$ , que pode ser obtido da seguinte relação:

$$W_{D-A} = \frac{C_{D-A}}{(R_D - R_D^A)^6} = \frac{C_{D-D}}{R_D^6} = W_{D-D} \quad (5)$$

onde  $C_{D-D}$  foi determinado em trabalhos anteriores<sup>#3</sup>. O raio de difusão  $R_D$  foi determinado utilizando-se a distribuição estatística de ions de mesma espécie,  $f(R)$ , para o sistema simplesmente dopado com Er (ou Tm), definida pela seguinte expressão derivada de Chandrasekhar<sup>#4</sup>:

$$f(R) = \frac{4\pi R^2}{R_0^3} [ion](1 - [ion]) \frac{4\pi R^3}{3R_0^3} \quad (6)$$

onde  $[ion]$  representa a concentração em fração molar do ion doador (Er ou Tm).

O raio de difusão quadrático médio é obtido de<sup>#5</sup>:

$$R_D^2 = 6Dt^* \quad (7)$$

onde  $D$  é a constante de difusão, em  $\text{cm}^2/\text{s}$ , e  $t^*$ , em s, é o respectivo tempo característico, constantes que se determinam a partir da distribuição  $f(R)$  na forma:

$$D = \frac{8}{4\pi} \frac{R_0^6}{\tau} \int_{R_0}^{\infty} f(R) R^{-4} dR \quad (8)$$

e

$$t^* = \frac{\tau}{R_C^6} \int_{R_0}^{\infty} f(R) R^{-4} dR \quad (9)$$

$R_C(D-D)$  é ai o raio crítico de interação doador-doador, obtido em trabalhos anteriores<sup>#3</sup>,  $R_0 = 3.72 \text{ \AA}$  e  $\tau$  é o tempo de vida do nível doador na ausência do aceitador ( $^4I_{13/2}$  do Er e  $^3F_4$  do Tm).

A eficiência de transferência de energia do doador para o aceitador Ho é definida por:

$$\eta_t = \frac{\langle W_{D-A} \rangle}{(1/\tau) + \langle W_{D-A} \rangle} \quad (9)$$

Na Tabela 1, estão relacionados os valores dos parâmetros microscópicos utilizados nos cálculos deste trabalho, ressaltando que, no caso do Tm→Ho, foi empregado um raio crítico efetivo obtido pela diferença entre os transferências direta Tm→Ho: ( $R_{D-A} = 2.31 \text{ \AA}$ ) e de back-transfer Ho→Tm: ( $R_{D-A} = 15.1 \text{ \AA}$ ):

$$R_C^* = [(R_{D-A})^6 - (R_{A-D})^6]^{1/6} \quad (10)$$

Interação	$R_C(\text{\AA})$
Er → Er	18.5
Tm → Tm	23.8
Tm → Ho	22.8*
Er → Ho	7.3

*Tabela 1: Parâmetros microscópicos utilizados. Para a interação Tm→Ho, empregou-se um raio crítico efetivo  $R_C^*$ , Expressão 10.*

## 2. Resultados

Utilizando-se as Expressões 7, 8 e 9 obtêm-se os valores do raio de difusão  $R_D$  para várias concentrações de Er (10 a 60, em mol%) e Tm (0,5 a 20, em mol%) e, deles, os de  $R_D^A$  para o sistema contendo ions aceitadores (0,5 mol% de Ho). Os respectivos valores são apresentadas na Tabela 2.

Substituindo-se na Equação 1 os valores de  $R_D$  e  $R_D^A$  da Tabela 2, obtêm-se as probabilidades médias de

ion (mol%)	$R_D(\text{\AA})$	$R_D^A(\text{\AA})$
Er (10)	20.5	12.1
Er (20)	13.9	8.2
Er (30)	11.3	6.7
Er (40)	10.0	5.9
Er (50)	9.2	5.4
Er (60)	8.7	5.1
Tm (01)	87.7	84.0
Tm (05)	31.0	29.7
Tm (10)	20.5	19.6
Tm (20)	13.9	13.3

*Tabela 2: Raios de difusão para doadores na ausência ( $R_D$ ) e na presença ( $R_D^A$ ) de aceitadores.*

<sup>#3</sup> I. Gomes-I, V Tarelho-I, C Courroul-S P Morato: *Parâmetros microscópicos de transferência de energia entre ions de terra raras em YLF*. Pesq Desenv tecnol 19, 18-20 (1995)

<sup>#4</sup> S Chandrasekhar: *Stochastic problems in physics and astronomy*. Chicago-III: University of Chicago, 1989.

<sup>#5</sup> F Auzel: *Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion activated solids, exemplified by minilaser materials*. Seminário interno, Centre Nationale d'Estudos des Telecomunicacions, Paris, sep. 1992.



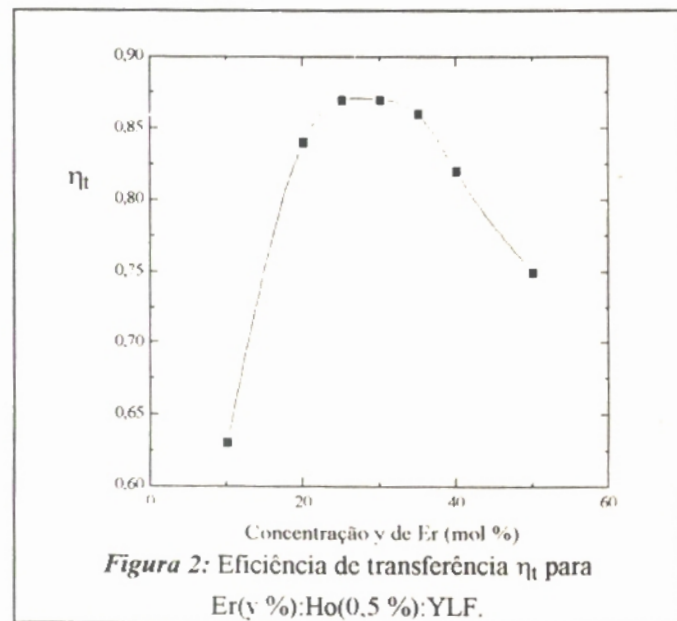
transferência  $\langle W_{D-A} \rangle$  para as várias concentrações de doadores. Introduzindo esses  $\langle W_{D-A} \rangle$  na *Equação 9*, determinam-se as eficiências de transferência do sistema Er:Ho:YLF para uma concentração fixa de Ho, como mostra a *Figura 2*.

Na *Figura 3*, pode-se observar a dependência da eficiência de transferência Er→Ho com a variação da distância entre ions, para concentrações fixa de Er e variável de Ho.

A constante de interação  $C_D^A$  efetiva, determinada através do modelo, foi  $7,4 \cdot 10^{-42} \text{ cm}^6/\text{s}$  para o Tm:Ho:YLF e  $7,4 \cdot 10^{-45} \text{ cm}^6/\text{s}$  para o Er:Ho:YLF. Esta última correspondente a linha cheia da *Figura 2*.

### 3. Conclusões

Verificamos que a eficiência de transferência de energia do nível  $^4I_{13/2}$  do Er para o nível  $^5I_7$  do Ho apresenta uma região de máximo bem definida, indicando uma concentração



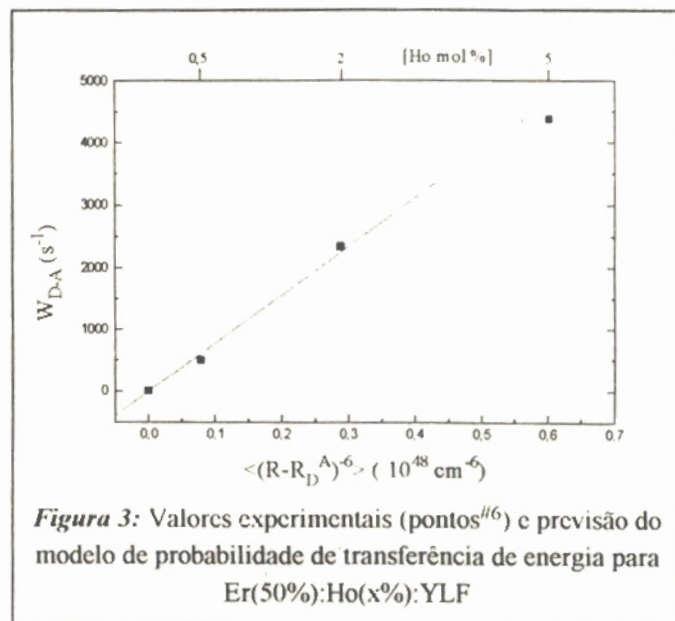
deal de Er entre 20 % e 35 % (cm mol), para uma transferência mais eficiente.

A *Figura 3* mostra a dependência da probabilidade de transferência de energia obtida pelo modelo (curva cheia) e permite comparação com valores medidos obtidos por Rubin<sup>#6</sup>.

Foi possível utilizar o modelo para determinar o comportamento do sistema Er:Ho:YLF, com boa reprodução do comportamento experimental. A previsão para o sistema de Tm:Ho:YLF é confiável, sendo que futuramente poderá ser feita uma comparação com dados experimentais.

### Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela FAPESP (proc. 90/3712-8) e pela FINEP-PADCT (conv. 54.91.0293.00). O autor Luiz Vicente Gomes Tarelho agradece a bolsa concedida (FAPESP - proc. 92/3885-5).



<sup>#6</sup>J Rubin-A Brenier-R Moncorgé-C Pedrini:  $Er^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$  energy transfer mechanisms at room temperature in YLiF<sub>4</sub> single crystals. J Physique **48**, 1761-1777 (1987).