

# Mecanismos de desexcitação de cristais de $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$

Deexcitation mechanisms of  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$  crystals

Recebido em 06/03/95 - Aceito para publicação em 30/04/95.

IPEN-DOC- 5842

Martha Marques Ferreira Vieira-Marcos Duarte-Evely Martins-Sonia Licia Baldochi-Nilson Dias Vieira Junior  
Divisão de Ótica Aplicada, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 05508-900-São Paulo-SP, Brasil

CDU: Fluoretos (546.16); Lasers (621.375.626)- CNPq; Propriedades ópticas e espectroscópicas (1.05.07.16-7)

## Resumo

Foram estudados os mecanismos de desexcitação do estado  ${}^4T_2({}^4F)$  para um novo candidato a meio *laser*.  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ . Em baixas temperaturas, o tempo de decaimento é constante, decrescendo rapidamente acima de 80 K. Tal decréscimo é atribuído a processos não-radiativos, resultantes de uma emissão de fônons em cascata do estado vibracional excitado do nível  ${}^4T_2({}^4F)$  para o estado vibracional altamente excitado do nível fundamental  ${}^4T_1({}^4F)$ . O tempo de decaimento em função da temperatura foi ajustado segundo o modelo de Mott-Seitz, tendo sido obtida uma excelente concordância, e determinados os seguintes parâmetros: tempos de vida radiativo  $\tau_R = 580 \mu\text{s}$  e não-radiativo,  $\tau_N = 0,17 \mu\text{s}$ ; energia de ativação  $\Delta E = 587 \text{ cm}^{-1}$ .

## Abstract

The deexcitation mechanisms from the  ${}^4T_2({}^4F)$  level for a promising new vibronic laser material,  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ , is reported. The decay time is constant at low temperatures, decreasing very rapidly above 80 K. This decrease is attributed to non-radiative processes, resulting from the multiphonon emission from the excited vibronic level  ${}^4T_2({}^4F)$  to the highly excited vibronic fundamental level  ${}^4T_1({}^4F)$ . The decay time dependence on the temperature was fitted according to the Mott-Seitz model, showing a good agreement. The following parameters were determined: radiative lifetime,  $\tau_R = 580 \mu\text{s}$ , non radiative lifetime,  $\tau_{NR} = 0,17 \mu\text{s}$ , and activation energy,  $\Delta E = 587 \text{ cm}^{-1}$ .

Num estudo prévio<sup>#1</sup>, foi relatada a caracterização espectroscópica de um novo candidato a meio *laser*:  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ . Esse sistema possui duas bandas intensas de absorção, na região de  $20000 \text{ cm}^{-1}$  (500 nm), correspondente à transição  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ , e na região de  $8264 \text{ cm}^{-1}$  (1210 nm), correspondente à transição  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ , com larguras de banda da ordem de 20 %, e uma banda mais fraca em  $16667 \text{ cm}^{-1}$  (600 nm), correspondente à transição  ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ . O  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$  possui uma única emissão, correspondente à transição  ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ , centrada em 1588 nm e com largura à meia altura FWHM de 426 nm. Neste trabalho, são apresentados os mecanismos de desexcitação do estado  ${}^4T_2({}^4F)$  em função da temperatura.

A dependência com a temperatura do tempo de vida luminescente  $\tau$  do íon em um cristal pode ser dada por :

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_R(T)} + \frac{1}{\tau_{NR}^0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}, \quad (1)$$

onde  $\tau_R(T)$  é o tempo de vida radiativo,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $\Delta E$  é a energia de ativação, definida adiante. O segundo termo do lado direito é o tempo de vida não radiativo,  $\tau_{NR}(T)$ , segundo o modelo de Mott-Seitz<sup>#2</sup>, em que a dependência com a temperatura pode ser dada

simplesmente por um fator de Arrhenius para a probabilidade de ocupação dos elétrons no estado excitado. Para o íon de metal de transição  $\text{Co}^{2+}$ , os processos não radiativos resultam de uma emissão de fônons em cascata do estado vibracional excitado do nível  ${}^4T_2({}^4F)$  para o estado vibracional altamente excitado do nível fundamental  ${}^4T_1({}^4F)$ . A energia de ativação,  $\Delta E$ , é a diferença entre a do estado fundamental do nível  ${}^4T_1$  e aquela em que as parábolas de energia dos níveis  ${}^4T_1$  e  ${}^4T_2$  se cruzam. Por sua vez, se o decaimento é uma exponencial simples e se a absorção ótica independe da temperatura do cristal, a intensidade luminescente integrada  $I(T)$  é dada por<sup>#3</sup>:

$$I(T) = I_0 \frac{\tau(T)}{\tau_R(T)} \quad (2)$$

Então, a razão  $R(T)$ , entre o tempo de vida normalizado e a intensidade normalizada, é dada por :

$$R(T) = \frac{\tau(T)/\tau(0)}{I(T)/I(0)} = \frac{\tau_R(T)}{\tau_R(0)} \quad (3)$$

A razão  $R(T)$  permite determinar a influência da temperatura no tempo de vida radiativo. Experimentalmente, se a razão  $R(T)$  independe da temperatura,  $\tau_R(T)$  também independe, e o decréscimo do tempo de vida com  $T$  pode ser atribuído aos processos não-radiativos. Experimentalmente,

<sup>#1</sup>M Duarte-E Martins-S L Baldochi-N D Vieira Junior-M M F Vieira: *Caracterização espectroscópica de cristais de  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$* . Pesq Desenv tecnol 19, 24-25 (1995).

<sup>#2</sup>B Canny-D Curie. In: B Di Bartolo (ed): *Advances in Nonradiative Processes in Solids*. Series B: Phys. 249. New York & Londres: Plenum Press, 1989

<sup>#3</sup>M Stalder-M Bass-B H T Chai: *Thermal quenching of fluorescence in chromium-doped fluoride laser crystals*. J Am Soc B 9, 2271-2273 (1992).

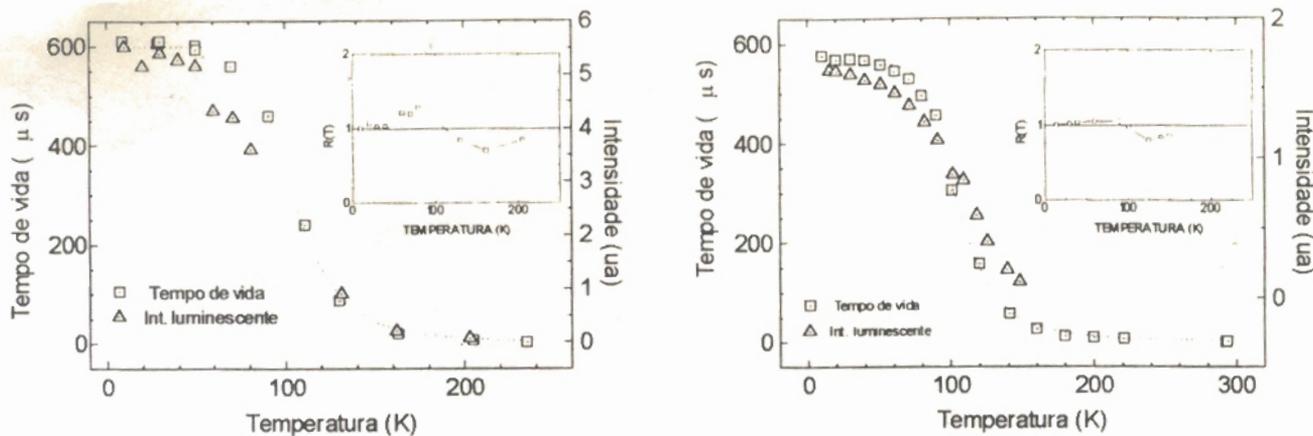


Figura 1: Tempo de vida e intensidade luminescente em função da temperatura para o  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ , 0,05 (direita) e 0,44 (esquerda), em mol %; linha tracejada: ajuste segundo a equação (4); janela menor: razão  $R(T)$  em função da temperatura.

determina-se a razão  $R(T)$  e então é escolhida a função para o ajuste das curvas de tempo de vida em função da temperatura. No caso do  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ , a razão  $R(T)$  obtida independe da temperatura dentro de uma margem de 20% de variação, o que pode ser explicado como erro experimental. Então, o tempo de vida pode ser dado pela equação (1), sendo que somente a parte não-radiativa depende da temperatura

$$\tau(T) = \frac{\tau_R}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}} \exp(-\Delta E/kT)} \quad (4)$$

As amostras de  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$  estudadas foram crescidas em nossos laboratórios pela técnica de Czochralski. Utilizaram-se nesse trabalho duas concentrações de cobalto em  $\text{BaLiF}_3$ , 0,05 e 0,44, em mol%. As medidas do tempo de decaimento foram realizadas num aparato convencional, onde utilizaram-se geometria em ângulo reto e técnica *lock-in* (AC). A transição  ${}^4T_1(4F) \rightarrow {}^4T_1(4P)$  (banda em 500 nm) foi excitada por um *laser* de corante pulsado, sendo a amostra colocada em um criostato comercial de circuito fechado de hélio (Air Products) que possibilitava a variação gradual da temperatura no intervalo de 10 K a 300 K. A emissão integrada era coletada por um detector de InSb, refrigerado a 77 K (Judson Infrared) e o sinal processado por um integrador Box Car, PAR 4402.

Na Figura 1, podem-se ver as curvas de tempo de vida, a intensidade luminescente, o ajuste segundo a equação (4) e as razões  $R(T)$  para as duas concentrações de  $\text{Co}^{2+}$  no  $\text{BaLiF}_3$ . Na Tabela 1, estão relacionados os parâmetros obtidos por meio dos ajustes para as mesmas situações.

Na Figura 1, pode-se constatar visualmente que o comportamento do tempo de vida e da intensidade luminescente é semelhante para as duas amostras e começa a decrescer na mesma temperatura: em torno de 80 K. Isto mostra que o mecanismo de desexcitação não-radiativa, envolvido no decréscimo do tempo de vida, tem uma temperatura de ativação independente da concentração de Co, o que é ratificado pelos valores de  $\Delta E$  mostrados na Tabela 1. Isto significa que podemos considerar o íon de Co isolado na matriz (mesmo porque as concentrações nos cristais disponíveis são muito baixas). Tal resultado era esperado, uma vez que esse processo é simplesmente um fator de probabilidade de ocupação do elétron no estado excitado. A forte dependência do tempo de vida luminescente com a temperatura pode ser explicada como segue: a energia de ativação do processo de desexcitação não-radiativa por multifônons,  $\Delta E$ , é cerca de  $587\text{cm}^{-1}$ , e o número médio de fônons envolvidos na transição (fator de Huang-Rhys), para o  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$  é  $S=4$ , com uma energia do fônon dominante de  $509\text{cm}^{-1}$ . Portanto, é altamente provável que ocorra a desexcitação não-radiativa com o aumento da temperatura. O longo tempo de vida radiativo encontrado para o  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$  era esperado, pois trata-se de uma transição de dipolo magnético em simetria octaédrica<sup>#4</sup>.

C (mol %)	$\tau_R$ (ms)	$\tau_{NR}$ (ms)	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau_{300K}$ (ms)
0.05	600(5)	0,15(8)	599(38)	-
0.44	560(5)	0,20(8)	575(28)	1,0(5)

Tabela 1: Valores para o ajuste do tempo de vida do  $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$ , com duas diferentes concentração C de cobalto.

<sup>#4</sup>J Fergusson-D.I. Wood-K Knox: *Crystal-field of  $d^3$ ,  $d^7$  ions. II.  $\text{KCoF}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoBr}_2$ , and  $\text{CoWO}_4$* . J Chem Phys 39, 881-889 (1963).