

Mecanismos de desexcitação de cristais de BaLiF₃:Co²⁺

Deexcitation mechanisms of BaLiF₃:Co²⁺ 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 ⁴T₂(⁴F) para um novo candidato a meio *laser*. BaLiF₃:Co²⁺. 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 ⁴T₂(⁴F) para o estado vibracional altamente excitado do nível fundamental ⁴T₁(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 ⁴T₂(⁴F) level for a promising new vibronic laser material, BaLiF₃:Co²⁺, 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 ⁴T₂(⁴F) to the highly excited vibronic fundamental level ⁴T₁(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^{#1}, foi relatada a caracterização espectroscópica de um novo candidato a meio *laser*: BaLiF₃:Co²⁺. Esse sistema possui duas bandas intensas de absorção, na região de 20000 cm⁻¹ (500 nm), correspondente à transição ⁴T₁(⁴F)→⁴T₁(⁴P), e na região de 8264 cm⁻¹ (1210 nm), correspondente à transição ⁴T₁(⁴F)→⁴T₂(⁴F), com larguras de banda da ordem de 20 %, e uma banda mais fraca em 16667 cm⁻¹ (600 nm), correspondente à transição ⁴T₁(⁴F)→⁴A₂(⁴F). O BaLiF₃:Co²⁺ possui uma única emissão, correspondente à transição ⁴T₂(⁴F)→⁴T₁(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 ⁴T₂(⁴F) em função da temperatura.

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

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

onde $\tau_R(T)$ é o tempo de vida radiativo, k é a constante de Boltzmann e ΔE 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^{#2}, 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 Co²⁺, os processos não radiativos resultam de uma emissão de fônons em cascata do estado vibracional excitado do nível ⁴T₂(⁴F) para o estado vibracional altamente excitado do nível fundamental ⁴T₁(⁴F). A energia de ativação, ΔE , é a diferença entre a do estado fundamental do nível ⁴T₁ e aquela em que as parábolas de energia dos níveis ⁴T₁ e ⁴T₂ 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^{#3}:

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

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,

^{#1}M Duarte-E Martins-S L Baldochi-N D Vieira Junior-M M F Vieira: *Caracterização espectroscópica de cristais de BaLiF₃:Co²⁺*. Pesq Desenv tecnol 19, 24-25 (1995).

^{#2}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

^{#3}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).

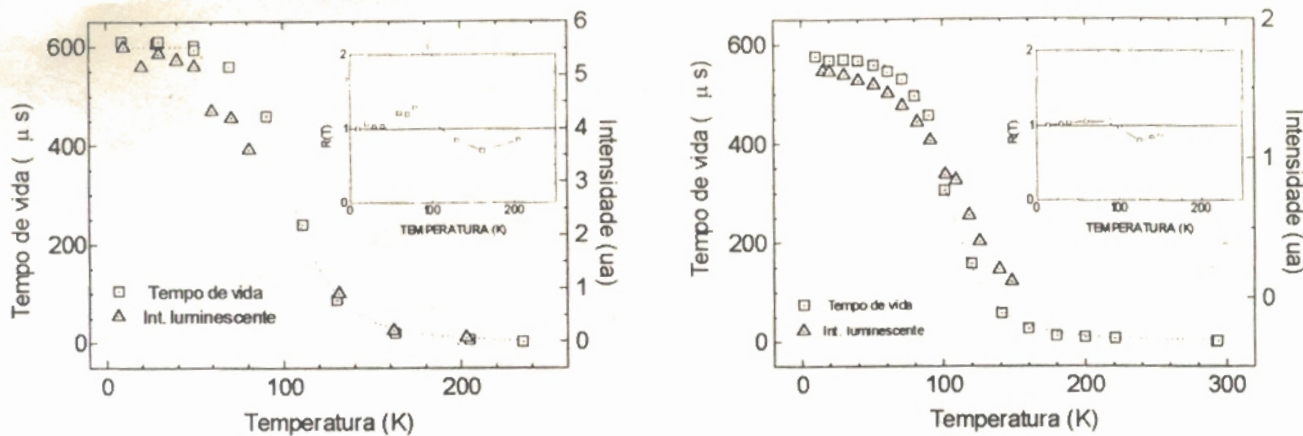


Figura 1: Tempo de vida e intensidade luminescente em função da temperatura para o $\text{BaLiF}_3:\text{Co}^{2+}$, 0,05 (direita) e 0,44 (esquerda), em mol %; linha tracejada: ajuste segundo a equação (4); janela menor: razão $R(T)$ em função da temperatura.

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 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 Co^{2+} no 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 ΔE 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, ΔE , é cerca de 587cm^{-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 509cm^{-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^{#4}.

C (mol %)	τ_R (ms)	τ_{NR} (ms)	ΔE (cm^{-1})	τ_{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.

^{#4}J Fergusson-D.I. Wood-K Knox: *Crystal-field of d^3 , d^7 ions. II. KCoF_3 , CoCl_2 , CoBr_2 , and CoWO_4* . J Chem Phys 39, 881-889 (1963).