UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP
305M810T1645

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
164se.1
INSTITUTO DE FÍSICA

MEDIDAS DE TRANSIÇÕES ÓPTICAS EM CANDIDATOS A MEIO LASER ATIVO: APLICAÇÃO A CENTROS DE COR

EVELY MARTINS

Dissertação apresentada ao Instituto de Física, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Junior

SÃO PAULO - 1990

Luiz Carlos Scavarda do Carmo

Defesa: 20/04/90

ℓ.1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Martins, Evely
Medidas de transições opticas em candidatos a meio laser ativo: aplicações a centros de cor. São Paulo, 1990.

Tese(Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.
Área de Concetração: Física do Estado Sólido.
Orientador: Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Junior.

Unitermos: 1.Espectroscopia laser; 2.Centros de cor.

USP/IF/SBI - 04/90

AOS MEUS PAIS

AGRADECIMENTOS

Agradeço de modo especial ao

PROF. DR. NILSON DIAS VIEIRA JUNIOR,

pela orientação, pelo apoio e incentivo, e principalmente pela confiança em mim depositada.

Agradeço ainda:

.ao **PROF. DR. SPERO PENHA MORATO**, pela orientação inicial, amizade e estímulo na realização deste trabalho;

.ao **IPEN/CNEN/SP**, por possibilitar a elaboração deste trabalho em seus laboratórios;

.ao **CNPQ** pelo apoio financeiro;

.à **ANDREA**, pela sincera amizade e pelo crescimento dos cristais de KCl:Tl;

.ao **PROF. DR. LINN F. MOLLENAUER**, e à **SÔNIA L. BALDOCHI**, pelo fornecimento de amostras;

.ao **DR. CLÁUDIO SULAK** e sua equipe, especialmente ao **CARLOS** e à **BETH**, pela irradiação das amostras com feixe de elétrons;

.ao **DR. ANTONIO ROBERTO LORDELLO** e à **SUSY F. SABATO**, pelas análises de espectrografia semi-quantitativa;

.ao **LUIS GALEGO**, pelas medidas de difração de raios X;

.ao **IEO**, pela construção da câmara criogênica;

.ao **WILSON** e à **MARIA SILVIA**, pelos testes de vácuo;

.ao **GREGORIO** por possibilitar a utilização do criostato;

.ao **GESSÉ, TORT** e **BABY**, pelo apoio técnico;

.à **LÚCIA**, pelo auxílio e pelas discussões;

.ao **MARCOS TADEU**, pela coloração aditiva;

.aos **BOLSISTAS** ,pela "força", amizade, incentivo, ... por tudo;

.à **LILIA**, por todos os obstáculos que ultrapassamos juntas;

.ao **SANTIAGO**, pela amizade, bom humor e tolerância no laboratório;

.ao **FERNANDO**, **ANDERSON** e **RICARDO**, pela ajuda na confecção da tese;

.ao **PUIG**, pela cessão do programa para gráficos, pela ajuda com o computador, pelo companheirismo e amizade;

.à todas as pessoas do **ME** pela amizade, contribuição e encorajamento sempre presentes;

.à **CLÁUDINHA**, pelas discussões na preparação para o exame de qualificação e principalmente pela amizade;

.aos meus PAIS e às minhas IRMÃS, pelo carinho, apoio e tolerância;

.ao CÁSSIO, pela compreensão e pelo carinho durante todo esse tempo;

Enfim, à todos que contribuiram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

EVELY

RESUMO

Centros de cor e íons de metal de transição em cristais iônicos tem mostrado um grande potencial como candidatos a meios laser ativos sintonizáveis. Para se determinar se tais materiais são apropriados ou não para operar como meios laser, seus parâmetros espectroscópicos fundamentais tem de ser conhecidos. No presente trabalho, nós descrevemos um método espectroscópico que permite determinar o diagrama de níveis de energia da espécie investigada, o tempo de decaimento, a eficiência quântica e a secção de choque de emissão. Primeiramente, o tempo de decaimento foi medido usando-se um bombeamento senoidal de excitação e detecção sensível à fase. Usando-se um criostato projetado especialmente, nós somos capazes de medir o tempo de decaimento no intervalo de temperatura de 77K a 310K, e portanto, a dependência com a temperatura da eficiência quântica. Esta técnica foi aplicada ao $Tl^0(1)$:KCl, F_2:LiF, F_3^+:LiF e F_2^+:LiF onde tempos de decaimento de 1,6μs, 17ns, 4ns e 28ns foram medidos, respectivamente. Posteriormente, usando-se uma técnica de absorção rotulada foi possível determinar absorções do estado excitado das espécies estudadas, mesmo com a interferência de outros centros. Isto é particularmente importante em centros de cor devido a presença de várias outras espécies durante a formação dos centros. Além disso, esta técnica pode identificar absorções do estado excitado que podem eliminar candidatos a meio laser ativo. Esta técnica foi usada em cristais de KCl:Tl onde níveis de energia do centro de cor laser ativo $Tl^0(1)$ foram identificados. Vários outros agregados de Tl, devido a preparação do cristal, que perturbam o centro $Tl^0(1)$ também foram observados.

ABSTRACT

Color centers and transition metal ions in ionic crystals have shown a qreat potential as candidates for tunable laser sources. In order to determine whether or not such materials are suitable to operate as laser media, their fundamental spectroscopic parameters have to be known. In the present work we describe a spectroscopic method that can determine the energy level diagram of the species under investigation, the decay time, quantum efficiency and emission cross section. Firstly, the decay time was measured by using a sinosoidal pumping excitation and phase sensitive detection. Using a specially home designed cryostat we were able to measure the decay time in the temperature range of 77K to 310K, and therefore, the temperature dependence of the quantum efficiency. This technique was applied to the $Tl^0(1)$:KCl, F_2:LiF, F_3^+:LiF and F_2^+:LiF, where decay times of 1.6μs, 17ns, 4ns and 28ns were measure, respectively. Secondly, by using a pump-probe technique we were able to determine the excited-state absorption of the studied species, even under the interference of other centers. This is particulary important in color centers due to the presence of several other species during the centers formation. Besides, this technique can identify excited state absorptions that can eliminate laser medium candidates. This technique was used in KCl:Tl crystals where laser ative $Tl^0(1)$ color center energy levels were identified. Besides, several other Tl aggregates due to the crystal preparation that perturb the $Tl^0(1)$ center were also observed.

ÍNDICE GERAL

I - INTRODUÇÃO 01

I.1 - MODELO DE COORDENADAS DE CONFIGURAÇÃO 04
I.2 - PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS RELACIONADAS A MEIOS LASER ATIVOS 10

II - DEFEITOS ASSOCIADOS AO ÁTOMO DE Tl 14

III - DESCRIÇÃO DO MODELO TEÓRICO 23

III.1 - DESDOBRAMENTO DE ENERGIA DO MULTIPLETO p DEVIDO AO POTENCIAL DA VACÂNCIA VIZINHA 23
III.2 - FUNÇÕES DE ONDA DO MULTIPLETO p 31
III.3 - EFEITO DO POTENCIAL DA VACÂNCIA NO ESTADO s ..32
III.4 - CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE ONDA TOTAIS 33

IV - PROPRIEDADES GERAIS DAS TRANSIÇÕES ÓPTICAS 37

V - CENTROS DE COR EM LIF 39

V.1 - CENTROS F_2 39
V.2 - CENTROS F_2^+ 43
V.3 - CENTROS F_3^+ 44

VI - PARTE EXPERIMENTAL 47

VI.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 47
VI.1.1 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS 47
VI.1.2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DO DOPANTE 49
VI.1.3 - TRATAMENTO TÉRMICO 50
VI.1.4 - POLIMENTO 52

VI.2 - CRIAÇÃO DOS DEFEITOS 53
VI.2.1 - ELÉTRONS 53
VI.2.2 - RAIOS GAMA 56
VI.2.3 - COLORAÇÃO ADITIVA 56
VI.2.4 - FORMAÇÃO DE AGREGADOS 58
VI.2.5 - FORMAÇãO DE CENTROS $Tl^0(1)$ 59

VI.3 - DESCRIÇÃO DO CRIOSTATO 61

VI.4 - MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA 65

VI.5 - TÉCNICA DE MEDIDA DE LUMINESCÊNCIA 72
VI.5.1 - MODULAÇÃO DO FEIXE 77
VI.6.2 - AMPLIFICADOR LOCK-IN 78

VI.6 - MEDIDA DE TEMPO DE DECAIMENTO 81

VI.7 - ESPECTRO DE EXCITAÇÃO 86

VI.8 - ABSORÇÃO ROTULADA 91

VII - APLICAÇÃO DO MODELO À ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO CENTRO DE $Tl^0(1)$ 101

VII.1 - COMPOSIÇÃO DAS FUNÇÕES DE ONDA DO MULTIPLETO P 102
VII.2 - COMPOSIÇÃO DAS FUNÇÕES DE ONDA TOTAIS 105

VIII - CONCLUSÃO 108

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 113

APÊNDICE I a1

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA **PAGINA**

01 Representação da vacância aniônica, centro F e alguns centros de cor laser ativos.....03

02 a.Diagrama de coordenadas de configuração; b.Diagrama simplificado do ciclo óptico de absorção e emissão.....06

03 Espectros de emissão de alguns lasers de centro de cor.....11

04 Representação esquemática em um plano [100] dos defeitos de (a) $Tl^0(1)$, (b) $Tl_2^0(1)$ e (c) modelo do centro primário $Tl^0(0)$.....15

05 Níveis de energia atômicos do Tl e do centro de cor $Tl^0(1)$.....16

06 Espectro de absorção óptica de cristais de KCl dopados com Tl, após a irradiação com elétrons e tratamento termo-óptico.....18

07 Funções de onda radiais (Rr) vêzes o raio para vários estados do Tl atômico.....20

08 Representação esquemática de centros associados as Tl.....21

09 Equivalência entre o centro de $Tl^0(1)$ e um átomo de Tl neutro perturbado por uma carga q, à uma distância r_0 (distância cátion-ânion).....23

10 Energia dos níveis do multipleto p em função da densidade do campo cristalino γ.....30

11 Modelo para os centros F_2 e F_3 em LiF.....40

12 Esquema de níveis de energia do centro F_2 em haletos alcalinos. Principais transições de absorção e emissão são mostradas.....41

13 Diagrama dos níveis de energia do centro F_2^+.....44

14 Diagrama de níveis de energia do centro F_3^+.....45

15 Representação esquemática da ordenação e preenchimento de orbitais moleculares para centros F_2 e F_3.....46

16 Diagrama do sistema de crescimento de cristais pelo método CZOCHRALSKI.....48
17 Dispositivo experimental para o crescimento de cristais pelo método de BRIDGMANN ESTÁTICO.....49
18 Representação do cristal de KCl:Tl obtido pelo método de BRIDGMANN.....50
19 Absorção óptica do NaI:Tl.....51
20 Aparatos simples para resfriamento dos cristais durante a irradiação.....55
21 Esquema da câmara que contém o cristal e o criostato.....62
22 Espectro de absorção óptica do KCl:Tl, à temperatura ambiente, antes da irradiação.....67
23 Espectro de absorção óptica do KCl:Tl, antes e após a fotoconversão.....68
24 Espectro de absorção óptica típico de um cristal de KCl:Tl, evidenciando as bandas pertencente ao centro de $Tl^0(1)$, além de outras correspondentes a defeitos associados ao Tl.....69
25 Espectro de absorção típico do LiF irradiado com elétrons, à temperatura ambiente.....70
26 Esquema do arranjo experimental para a medida de luminescência.....72
27 Espectro de emissão do centro $Tl^0(1)$ em KCl:Tl à temperatura de 77K.....73
28 Efeito da temperatura na emissão do centro $Tl^0(1)$ em KCl:Tl.....74
29 Espectro de luminescência do centro F_2 em LiF.....75
30 Espectro de luminescência do centro F_3^+ em LiF.....76
31 Modulador de polarização.....77
32 Esquema de um amplificador "lock-in".....79
33 Medida de tempo de decaimento, τ, dos centros $Tl^0(1)$, em função da temperatura do cristal.....84
34 Medida de tempo de decaimento, τ, dos centros F_2, em função da temperatura.....85
35 Arranjo experimental para a obtenção do espectro de excitação.....86

36 Espectro de excitação do cristal de KCl:Tl contendo centros de $Tl^0(1)$.....87
37 Arranjo experimental para a medida de excitação do $Tl^0(1)$ numa direção perpendicular ao feixe de excitação (medida a 90^0).....88
38 Espectro de excitação do KCl:Tl à 90^0.....89
39 Diagrama de fases relativas.....91
40 Espectro padrão de absorção rotulada dos centros de $Tl^0(1)$.....92
41 Arranjo experimental da medida de absorção rotulada.....93
42 Espectro de absorção rotulada dos centros $Tl^0(1)$.....94
43 Espectro de absorção rotulada de um cristal de KCl:Tl contendo defeitos associados ao Tl.....95
44 Distribuição de cargas do elétron do átomo de Tl e sua interação com a rede, nas configurações normal e relaxada.....99
45 Energias das transições $\Phi \longrightarrow \Psi$ e $\Phi \longrightarrow \chi$ em função da intensidade do campo cristalino γ.....101
46 Diagrama experimental dos níveis de energia dos centros de $Tl^0(1)$.....102

I - INTRODUCÃO

Centros de cor são centros ou defeitos constituídos de elétrons ou buracos armadilhados em imperfeições de natureza atômica ou molecular, tendo como característica comum a presença de bandas de absorção óptica na região de transparência espectral do cristal perfeito. Geralmente essas absorções causam o aparecimento de uma coloração típica, em geral visível nos haletos alcalinos, o que motivou o estudo sistemático desses centros, tanto pela determinação de sua natureza como também por ser uma maneira de se obter resultados sobre a rede cristalina[1]. Com a viabilização de algumas famílias desses centros de cor como meios laser ativos[2], houve um novo impulso no campo de estudos espectroscópicos desses materiais, em particular em haletos alcalinos. Estes sólidos se mostraram ideais para estudos teóricos e experimentais porque, além de possuirem estrutura cristalina de rede cúbica, suas propriedades são profundamente afetadas por fortes interações coulombianas resultantes do caráter altamente iônico destes compostos. As altas energias de ligação (da ordem de 200 kcal/mol) resultam em altos pontos de fusão[3] (da ordem de 10^3K), permitindo um larga faixa de temperatura para fenômenos físicos. Do ponto de vista óptico, o grande espaçamento entre as bandas eletrônicas (6 - 13 eV) acarreta a existência de uma larga região espectral com alta transmitância, a qual pode ser alterada através da produção de defeitos ou imperfeições, tais como os centros de cor. O estudo das propriedades ópticas dos centros de cor permite o conhecimento da estrutura dos defeitos responsáveis pela absorção da luz em determinada faixa espectral, dependendo do tipo de centro, bem como dos processos ou mecanismos de criação dos mesmos.

Centros de cor são produzidos de maneira controlada em cristais de haletos alcalinos por danos de radiação (irradiação do cristal com raios X, radiação γ, elétrons, nêutrons, etc.) ou por coloração aditiva (aquecimento do cristal perfeito em

atmosfera de vapor de metal alcalino), (coloração eletrolítica não permite o controle necessário à posterior estudo).

No estado primário, os cristais são tipicamente transparentes. Depois da irradiação são criados defeitos no cristal. O defeito eletrônico mais simples é a vacância aniônica (ausência de um ânion na rede cristalina), representada na figura 01 por um quadrado vazio no lugar de um íon negativo ausente. A vacância tem uma carga efetiva positiva e, capturando um elétron, forma o centro F (ver figura 01), que nos haletos alcalinos constitui o tipo mais simples de centro em cristais iônicos e pode-se dizer que representa na física dos defeitos eletrônicos em sólidos, o mesmo papel que o átomo de hidrogênio na física atômica. O nome surgiu da palavra alemã " *Farbe* ", que significa cor, devido à forte coloração imposta pelo centro no cristal, com bandas de absorção na região visível ou ultravioleta do espectro. Centros de cor mais complexos são formados pela agregação de centros F, ou durante a irradiação do cristal, ou mediante tratamento termo-óptico subsequente, ou ainda por diferentes efeitos de perturbação elétrica na vizinhança da vacância aniônica na qual está preso o elétron, devido à presença de impurezas no cristal.

Alguns tipos de centros de cor laser ativos estão representados na figura 01, como por exemplo, o centro $F_2^{(4)}$, que consiste de duas vacâncias vizinhas com dois elétrons armazenados (análogo à molécula de hidrogênio); o centro F_2^-, que é composto por um par de vacâncias com três elétrons capturados; o centro F_2^+, que consiste de duas vacâncias aniônicas com um elétron capturado. Os centros de cor denotados com um subscrito A incluem um íon de impureza substituindo um íon positivo no sítio mais próximo (por exemplo, uma impureza de Li em Na ou K). Os centros denotados por subscrito B compreendem a associação de uma vacância aniônica capturando um elétron com dois íons de impureza substitucional. O centro $Tl^0(1)$ é um outro centro laser ativo estável e importante, consistindo da associação de um átomo de Tl neutro e uma vacância.

Além de alterarem propriedades macroscópicas de condução

elétrica (ou iônica), magnéticas e térmicas, os centros de cor principalmente afetam as propriedades ópticas dos cristais, apresentando, além de absorções na região do " *gap* ", também luminescência típica.

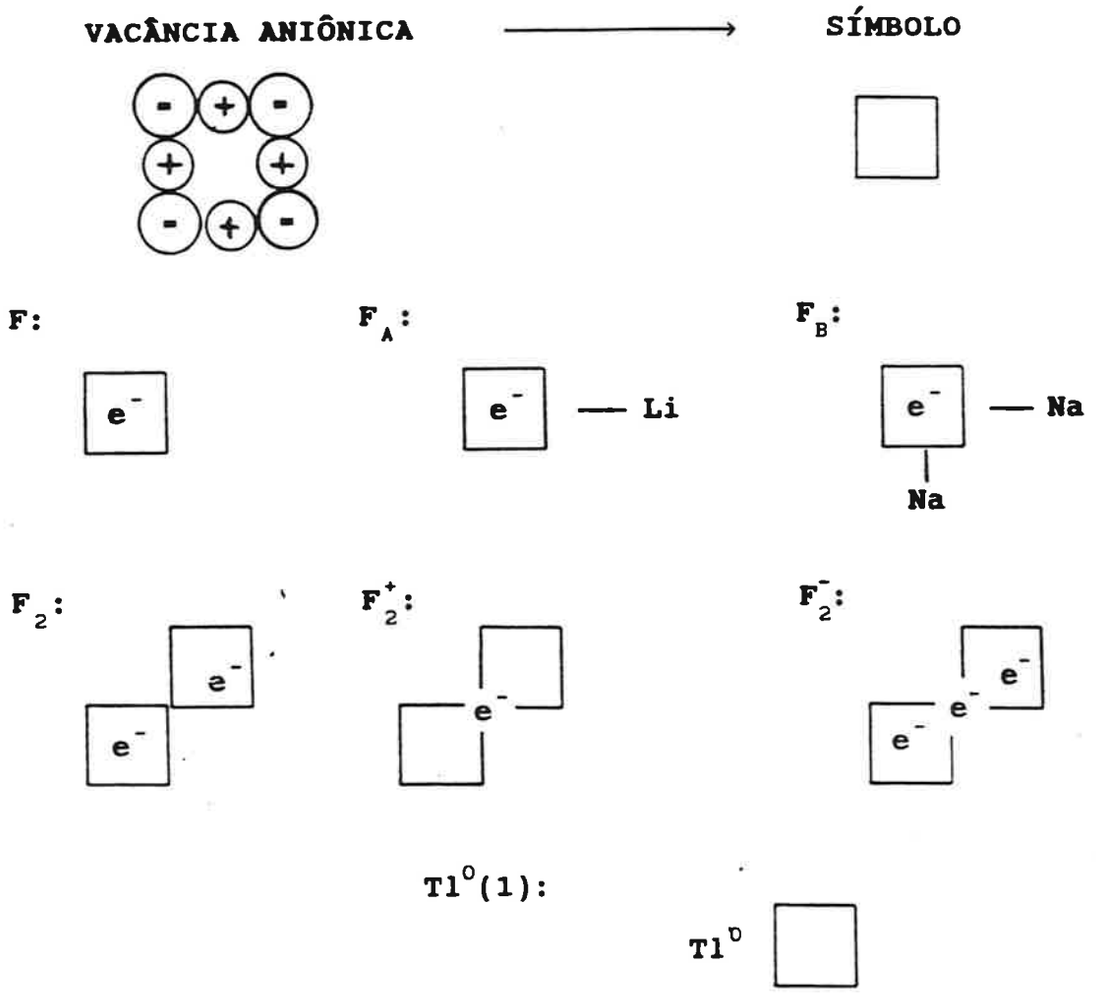


FIGURA 01: *Representação da vacância aniônica, centro F e alguns centros de cor laser ativos.*

A característica mais marcante dos centros de cor é a presença de bandas de absorção e emissão, ao contrário dos espectros dos átomos isolados no estado gasoso, que apresentam linhas ou raias. Observa-se também que as bandas de centros de cor se alargam com o aumento da temperatura, e as bandas de emissão sempre aparecem deslocadas para um comprimento de onda maior em relação à absorção. As bandas de centros de cor podem ser explicadas pelo modelo de coordenadas de configuração[5].

I.1 - MODELO DE COORDENADAS DE CONFIGURAÇÃO

As bandas de absorção e emissão são atribuídas a processos eletrônicos, e as probabilidades de transição, eficiências quânticas, formas de linhas, e níveis de energia podem ser precisamente calculados das funções de onda do sistema. Com a aplicação do princípio semiclássico de *FRANCK-CONDON* pode-se reduzir a complexidade inicial do problema em sistemas cristalinos. Neste princípio considera-se que durante uma transição eletrônica o centro conserva a sua **coordenada de configuração Q**, que representa a distância do centro de cor aos íons vizinhos. No modelo de coordenadas de configuração cada estado de energia de um centro iônico é representado por uma função de onda que consiste do produto de uma função de onda eletrônica e uma função de onda vibracional , de acordo com a " *aproximação de Born-Oppenheimer* " (ou adiabática). Nesta aproximação, tratamos a rede como um meio pesado que não se move durante as transições eletrônicas, mas proporciona um potencial para os estados eletrônicos. As vibrações da rede tem o efeito de mudar o potencial, alterando, desta forma, os níveis de energia eletrônicos e produzindo um alargamento das energias de transição. Após a absorção, existe uma transição que leva ao " *deslocamento de Stokes* ", que consiste no deslocamento das bandas de emissão para um comprimento de onda maior em relação a absorção. Uma descrição qualitativa dessa situação é que os elétrons " vêem " e respondem às vibrações instantâneas da rede, assim sendo a rede responde somente para as posições médias dos elétrons. Esta descrição é a base para a " *aproximação de Born-Oppenheimer* ".

A energia potencial do centro depende das coordenadas normais dos átomos vizinhos. A mais importante dessas coordenadas é a que corresponde ao modo de respiro da rede ("*breathing mode*"), no qual todos os átomos do grupo de vizinhos mais próximos movem-se radialmente em fase. Os outros modos, nos quais parte dos íons movem-se não simétricamente, não influenciam a energia potencial tanto quanto o modo de respiro. Pode-se

então usar, como uma primeira aproximação, somente uma coordenada de configuração Q. O valor de Q oscila em torno de um ponto médio e, para pequenos deslocamentos, o centro comporta-se como um oscilador harmônico. Admitindo-se que as oscilações ocorram numa mesma frequência ω, a função de onda total pode ser escrita como:

$$\Psi_{k,n}(Q,\bar{r}) = \phi_k(Q,\bar{r})\ \chi_n(Q) \qquad (1)$$

onde ϕ_k e $\bar{r}$ são a função de onda eletrônica e a posição, respectivamente, e χ_n é uma autofunção do oscilador harmônico simples correspondendo a vibrações da coordenada de configuração Q.

O diagrama de coordenadas de configuração da figura 02.a mostra o estado fundamental (f) e o primeiro estado opticamente excitado (e) de um centro de cor, com a variação em energia do sistema de acordo com a coordenada Q, representada por parábolas associadas ao potencial vibrônico. Consideremos ainda que existam estados quânticos discretos da rede, que são representados pelos números quânticos *n*, quando o sistema está no estado fundamental, e por *m '*, quando o sistema está no estado excitado. Fisicamente, assume-se que os elétrons movem-se em um potencial bem determinado pelas posições atuais dos íons vizinhos. Entretanto, as posições de equilíbrio e estados vibracionais do núcleo (Q) são determinados pelas posições médias dos elétrons e só dependem do estado eletrônico. As diferentes formas e posições de equilíbrio das curvas de coordenada de configuração simplesmente refletem esta suposição.

Em termos deste diagrama, pode-se obter, ao menos qualitativamente, o "*deslocamento de Stokes*" e as larguras de banda de absorção e emissão, considerando-se, de acordo com a aproximação de "*Franck-Condon*", que as transições ópticas (A $\longrightarrow$ B e C $\longrightarrow$ D) são representadas no diagrama de coordenadas de configuração por setas verticais, indicando que os valores inicial e final de Q são iguais: as transições eletrônicas ocorrem tão rapidamente que, durante as mesmas, alteração alguma ocorre na rede.

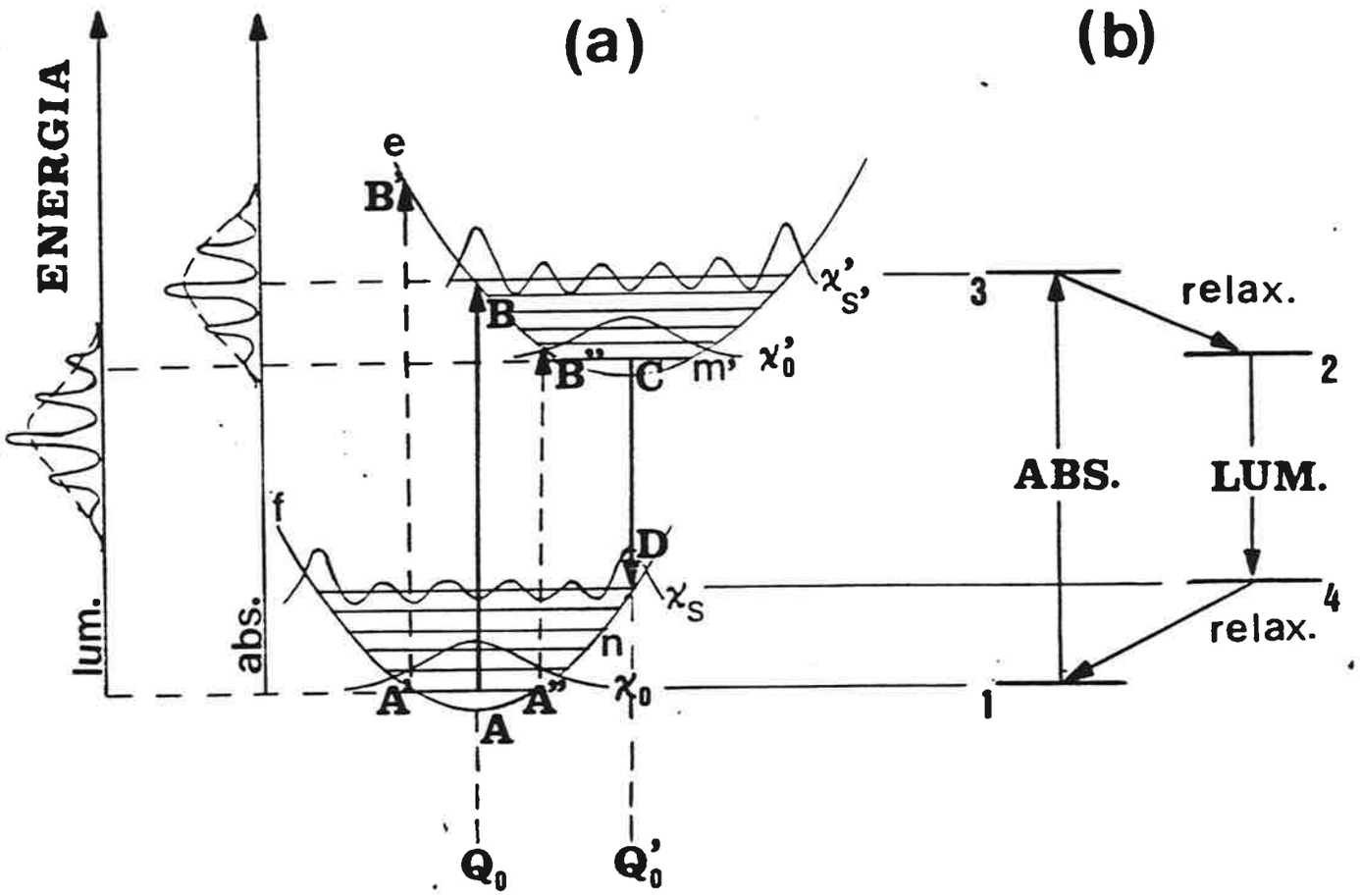


FIGURA 02: a.*Diagrama de coordenadas de configuração representando transições ópticas de um centro de cor, na aproximação de Born-Oppenheimer, com as respectivas bandas indicadas à esquerda. Os níveis eletrônicos correspondentes a configuração normal e relaxada, designados pelas coordenadas* Q_0 *e* Q'_0*, respectivamente, estão representados. Os níveis vibracionais representam a interação do centro com a rede cristalina. A distribuição de probabilidade do centro nos vários níveis vibracionais também é mostrada.* b.*Diagrama simplificado do ciclo óptico de absorção e emissão.*

Para o estado fundamental, representado pela parábola inferior, o sistema é caracterizado por uma massa iônica efetiva M, frequência vibracional ω e um valor de coordenada de configuração médio Q_0, e a parábola representa o potencial harmônico dado por:

$$V = 1/2\ M\omega^2\ (\ Q - Q_0\ )^2 \qquad (2)$$

No estado excitado, representado pela parábola superior, o valor médio da coordenada de configuração Q_0' é diferente de Q_0 do estado fundamental, pois no estado excitado, as propriedades eletrônicas do centro são diferentes e a interação do centro de cor com seus vizinhos também é diferente. A diferença ($Q_0' - Q_0$) explica o deslocamento de Stokes. Se o sistema absorve luz, uma transição eletrônica ocorre, levando o sistema ao estado excitado. A probabilidade de uma absorção envolvendo um estado vibrônico particular χ_n (Q) do estado eletrônico Φ_f $(Q,\bar{r})$ e o estado vibrônico $\chi_{m'}$ (Q) do estado eletrônico Φ_e $(Q,\bar{r})$ é proporcional ao quadrado da quantidade:

$$< \phi_e \mid e\bar{r} \mid \phi_f > < \chi_{m'} \mid \chi_n > \qquad (3)$$

onde o primeiro termo é o elemento de matriz de dipolo elétrico associado à transição óptica.

Em particular, se a temperatura for suficientemente baixa, somente o estado vibracional χ_0 do estado eletrônico fundamental estará populado; e, considerando que χ_0 só tem valores significativos num pequeno intervalo ΔQ em torno de Q_0, podemos supor que os estados eletrônicos fundamental $[\Phi_f\ (Q,\bar{r})]$ e excitado $[\Phi_e\ (Q,\bar{r})]$ não variam significativamente nesse intervalo ΔQ. Desse modo, a probabilidade relativa de uma absorção óptica atingir o nível vibracional m' varia de acordo com:

$$|\ < \chi_{m'} \mid \chi_0 >\ |^2 \qquad (4)$$

pois o elemento de matriz de dipolo-elétrico da relação (3) independerá dos níveis vibracionais envolvidos.

O valor de (4) será máximo quando $|\chi_0|^2$ e $|\chi_{m'}|^2$ forem máximos para o mesmo valor de Q. Conforme se pode notar na figura (02.a), $|\chi_0|^2$ é máximo nos "pontos de retorno", ou seja, nos pontos onde a linha horizontal que representa o nível vibrônico encontra a parábola. Desse modo, as absorções ópticas mais prováveis serão representadas por setas que se iniciam no ponto A (Q = 0 e n = 0) no estado fundamental e alcançam o estado excitado no ponto B (máximo de $|\chi_{m'}|^2$): seta AB na figura 02.a. Simultaneamente, absorções tais como A'B' e A''B'' estarão acontecendo, tendo porém probabilidades de ocorrência bem menores, resultando numa menor intensidade de absorção, fato este ilustrado na curva à esquerda da figura 2.a: esta curva deveria ser constituida por várias "linhas finas", mas na verdade muitos modos vibracionais secundários participam do processo, alargando e sobrepondo tais linhas, gerando assim bandas homogênias, cujas larguras dependem da temperatura de acordo com a população estatística dos estados vibracionais *n*.

Em temperaturas suficientemente baixas, algumas transições individuais se destacam da curva obtida. Em particular, transições entre os dois níveis vibracionais zero (n=0 e m'=0) evidenciam-se como nítidas linhas proeminentes. Tais linhas são conhecidas como linhas de "*zero-fonôn*", pelo fato de não ocorrer troca de fônons entre o centro de cor e a rede.

Após a excitação eletrônica decorrente de uma absorção óptica, níveis vibracionais elevados do nível fundamental são atingidos. Essa energia vibracional é transmitida à rede, numa transição não-radiativa com criação de fônons, atingindo-se rapidamente (- 10^{-13}s) o nível vibracional zero (m'=0) do estado excitado: B $\longrightarrow$ C na figura 02.a. O sistema (centro de cor + rede) estará então no *estado excitado relaxado*. A probabilidade de uma transição radiativa - *Luminescência* - desse estado excitado relaxado ao n-ésimo nível vibracional do estado fundamental é, como antes, proporcional ao quadrado de:

$$< \Phi_f(Q_0',\bar{r}) \mid e\bar{r} \mid \Phi_e(Q_0',\bar{r}) > <\chi_{\bar{n}}(Q_0') \mid \chi_0(Q_0') > \qquad (5)$$

onde Q_0' é o valor médio da coordenada de configuração do estado

excitado.

Com a mesma argumentação anterior, infere-se que a transição mais provável será aquela representada pela seta CD: origem em $Q = Q_0'$ e $m'=0$, e extremidade no ponto onde a linha horizontal do n-ésimo nível vibracional encontra a parábola do estado fundamental. Essa transição, mais lenta que o relaxamento não-radioativo, tem valores típicos para tempo de decaimento entre 10^{-6}s e 10^{-9}s. Do n-ésimo nível vibracional atingido, o sistema decai rapidamente (- 10^{-13}s) por um processo não-radiativo até retornar ao menor nível vibracional (n=0) do estado fundamental, completando assim um ciclo óptico de absorção e emissão de quatro níveis, representado na fugura 2.b. A largura da banda de emissão irá depender da amplitude de vibração da rede, ou seja, é proporcional ao número de fônons emitidos depois da transição eletrônica. As formas das bandas de absorção e emissão são Gaussianas (ou aproximadamente Gaussianas). A meia largura W varia com a temperatura:

$$W = W_0 \; [\; \coth (\hbar \omega / 2kT) \;] \qquad (6)$$

onde ω é a frequência vibracional do estado inicial e W_0 é a meia largura a T=0K. Este resultado vem da probabilidade de ocupação térmica de vários níveis vibracionais[6].

O diagrama de coordenadas de configuração completo da figura 02.a é freguentemente substituido pelo diagrama mais simples da figura 02.b. Existem somente os níveis χ_0 e χ_s' da configuração normal e χ_0' e χ_s da configuração relaxada. Esse diagrama simplificado torma óbvio que do ponto de vista da ação laser, um centro com bandas com "*deslocamento de Stokes*", constitui um sistema de "quatro níveis" ideal para bombeamento óptico. Para tais sistemas, os fótons absorvidos na configuração normal produzem uma população invertida própria a ação laser. Além disso, outras propriedades espectroscópicas qualificam candidatos a meio laser ativo. Essas propriedades são o tema deste trabalho.

I.2 - PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS RELACIONADAS À MEIOS LASER ATIVOS

Lasers usando centros de cor em cristais iônicos, desenvolvidos nos últimos anos, formam uma classe nova de fonte de radiação coerente em comprimentos de onda sintonizáveis dentro da banda de emissão. Embora a atividade laser no ultravioleta (UV) próximo tenha sido demonstrada com um tipo particular de centro de cor, a maioria dos centros laser ativos operam no infravermelho (IR) próximo. Variando-se o tipo de centro e o cristal matriz, pode-se cobrir uma região de 0,5 μm a 4 μm de alcance sintonizável[7].

Lasers contínuos (*cw*) e "*mode-locking*"[8] sintonizáveis sobre vários segmentos desta região são importantes na espectroscopia molecular, no estudo da propagação de pulsos curtos (picosegundos e femtosegundos) em fibras ópticas, no estudo espectroscópico em semicondutores e moléculas, tanto no regime linear como não linear, e em numerosas outras aplicações mais específicas. O grande interesse pelo desenvolvimento desses lasers deve-se principalmente à sua faixa de operação, pois eles complementam a região do espectro que não é atingida pelos lasers de corantes.

As bandas de centros de cor laser ativos tipicamente possuem duas características que são vitais para a caracterização da operação laser eficiente. A primeira é que as bandas geralmente apresentam um extremo caso de alargamento homogêneo. Desta forma, todos os centros são aptos a contribuir com energia para dar um modo laser operando em uma única frequência com a banda bombeada (alta estabilidade de comprimento de onda). A segunda característica é que a banda de emissão usualmente representa uma transição totalmente (ou quase totalmente) permitida (intensidade de oscilador $f \geq 0,1$). Tais transições intensas ($\sigma \simeq 10^{-16}$ cm^2), distribuidas em larguras de bandas típicas, apresentam ganhos percentuais de algumas dezenas de único passo ("*single pass gain*") no cristal com somente 1 ou 2 mm de espessura e contendo somente modestas

densidades de centros ($N \approx 10^{17}/cm^3$). Finalmente, um grande ganho de seção de choque é vital para o desenvolvimento de meios " *mode-locking* " por bombeamento síncrono[9] .

A figura 03 mostra o espectro de emissão de alguns centros de cor em haletos alcalinos e o intervalo espectral coberto.

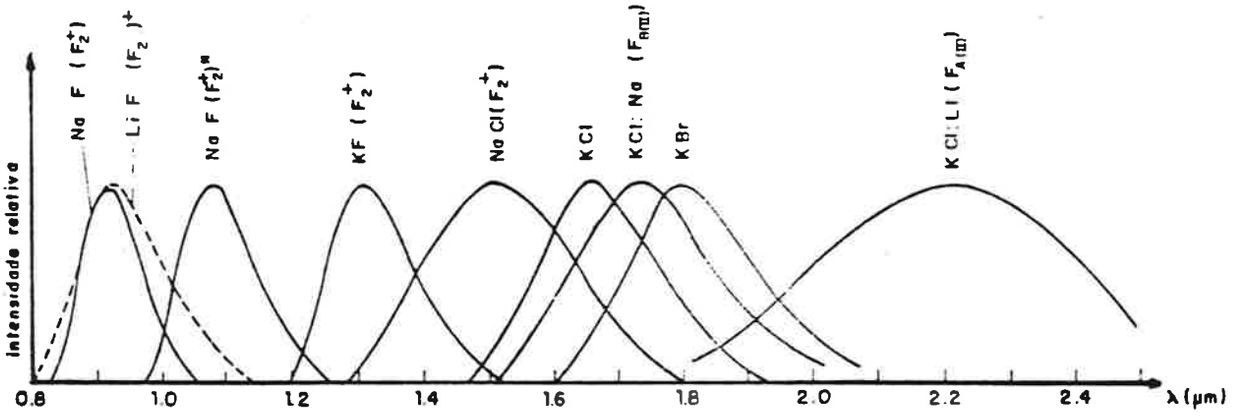


FIGURA 03: *Espectros de emissão de alguns lasers de centro de cor.*

Obviamente, nem todos os centros de cor se viabilizam como centros laser ativos. Em geral ocorrem dois tipos de problemas com centros de cor:

1 - Fenômenos de transição não radiativa ativados termicamente competem com as transições ópticas diminuindo a eficiência quântica do ciclo, tornando o laser ineficiente, como por exemplo o centro F_A(II)[10].

2 - Características intrínsecas do centro ou de outros centros compensadores de carga podem levar, por ativação térmica, à aniquilação de espécies potencialmente ativas. Este é, provavelmente, o mecanismo de destruição dos centros F_2^+ [11]. Consequentemente, até o momento, os lasers de centro de cor apresentam vida útil máxima quando operados a baixas temperaturas (tipicamente à temperatura de nitrogênio líquido, ≈ 77 K). A associação desses centros à impurezas compensadoras de carga pode levar a estabilização desses centros [12].

A oscilação laser pode ainda ser suprimida por processos competitivos[13], tais como:

1- branquamento ("*bleaching*") óptico ou degradação de centros de cor sob bombeamento óptico (*pump irradiation*);

2- degradação térmica ou termo-óptica à temperatura ambiente;

3- presença de absorção na região de emissão;

4- perdas não lineares devido à absorção do estado excitado;

5- perdas devido à formação de estados tripletos;

6- sobreposição de bandas de absorção de diferentes centros.

Com o presente trabalho, além das técnicas convencionais de espectroscopia óptica visando a obtenção de espectros de absorção, emissão e excitação do espécimem sendo estudado, foi implantada uma técnica de medida de absorção rotulada ("*tagging*"). Essa técnica permitirá a distinção entre as várias bandas de absorção presentes no cristal, após a criação de defeitos. Além da identificação das bandas de absorção do estado fundamental, a técnica permite a medida das intensidades das bandas de transição provenientes do primeiro estado excitado, medida esta de grande importância na determinação de auto-absorção desses centros. A ocorrência de auto-absorção do estado excitado leva à destruição dos centros ou a uma redução drástica na eficiência de bombeamento e, consequentemente, à eliminação dos centros como meio laser ativo. A técnica de absorção rotulada, mostrou-se extremamente eficiente na identificação dos níveis de energia dos centros de cor laser ativos F_2^+ [14] e $Tl^0(1)$ [15].

Com a espectroscopia óptica quantitativa, desenvolvida

para centros de cor, foi possível a medida de eficiências quânticas de decaimento radiativo, seções de choque, tempos de decaimento e níveis de energia da espécie investigada.

São descritos os estudos de espectroscopia óptica do centro $Tl^0(1)$ em KCl:Tl, sendo este parte de uma família de centros de cor associados a impurezas que possuem um elétron de valência na órbita tipo p, e são substitucionais aos cátions nas redes de haletos alcalinos. Na mesma família também se enquadram os centros $Ga^0(1)$ [16] e $In^0(1)$ [17].

Foi também implantado um método de medida de tempo de decaimento. A técnica emprega luz de excitação senoidalmente modulada e pode-se mostrar que a luminescência da espécie sendo estudada sob uma diferença de fase em relação à excitação depende do tempo de decaimento e é uma propriedade exclusiva da espécie sendo investigada. Foram feitas medidas de tempos de decaimento dos centros F_2, F_2^+ e F_3^+ em cristais de LiF e de centros $Tl^0(1)$ em KCl:Tl. Medidas de absorção óptica e emissão também foram feitas nos cristais de LiF.

II - DEFEITOS ASSOCIADOS AO ÁTOMO DE Tl

O íon Tl^+ ($6s^2$) faz parte de uma série de íons ns^2 (n = 4, 5, 6) os quais, quando incorporados em um cristal de haleto alcalino, atuam como uma armadilha de elétrons muito eficiente[18]. Estas impurezas são introduzidas no crescimento de haletos alcalinos para aumentar a taxa de formação e a concentração final de centros de cor quando o cristal é irradiado a baixas temperaturas com radiação ionizante X, γ ou elétrons de alta. Os elétrons móveis então produzidos são rapidamente armadilhados por impurezas substitucionais de Tl^+, formando o defeito paramagnético Tl^0 ($6s^26p^1$), ocupando o sítio de um íon positivo não perturbado. O armadilhamento rápido inibe a recombinação dos buracos positivos simultaneamente produzidos, os quais são auto-aprisionados como centros $(halogênio)_2^-$ orientados em [110][19,20,21]. Este defeito atômico não perturbado em um sítio de um íon positivo é chamado de defeito $Tl^0(0)$[18]. Na figura 04.c o modelo deste centro primário esta apresentado. Através de medidas de absorção óptica, luminescência[18,22,23], ressonância do spin eletrônico[24] (ESR) e Dicroismo Circular Magnético[25] (MCD), foi confirmada a existência deste centro.

No decorrer das investigações de cristais de KCl dopados com Tl^+ (KCl:Tl) irradiados, foram descobertos vários outros tipos de defeitos associados ao Tl.

Dois defeitos atômicos de simetria tetragonal em torno de [100] são produzidos em cristais de KCl:Tl. Em um dos defeitos, o átomo de Tl^0, neutro, está associado com uma vacância aniônica na posição vizinha mais próxima ao longo de [100]. No outro, o átomo de Tl^0 é flanqueado por duas vacâncias aniônicas vizinhas ao longo de [100]. Esses defeitos foram chamados de $Tl^0(1)$ e $Tl^0(2)$, respectivamente. Nas figuras 4.a e 4.b estão representados os modelos propostos para os centros de $Tl^0(1)$ e $Tl^0(2)$, com esta notação o número entre parênteses fornece a quantidade de vacâncias aniônicas envolvidas no defeito.

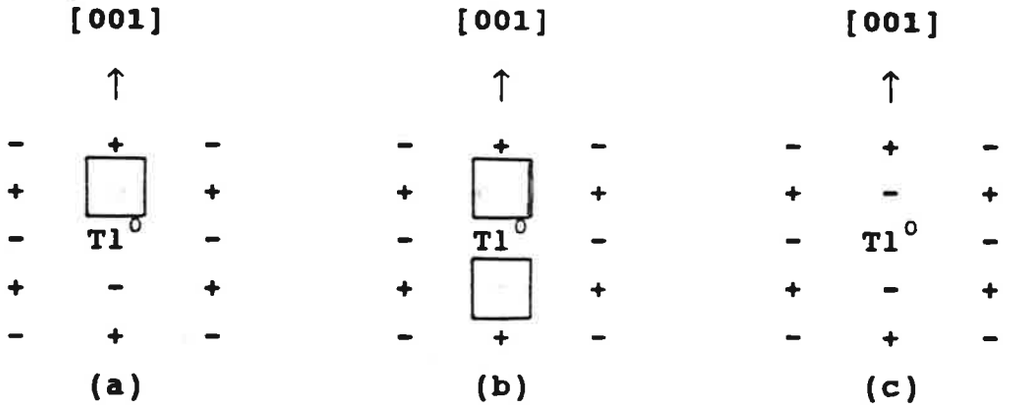


FIGURA 04: *Representação esquemática em um plano* [100] *dos defeitos de:* **(a)** $Tl^0(1)$ *e* **(b)** $Tl^0(2)$, *envolvendo uma e duas vacâncias aniônicas respectivamente,* **(c)** *modelo do centro primário* $Tl^0(0)$.

No centro de $Tl^0(1)$, a existência de uma única vacância aniônica causa uma assimetria que propicía a mistura de estados de diferentes paridades e dessa forma promove e modifica transições entre os vários níveis. O mesmo não é observado nos centros de $Tl^0(2)$, justamente por existirem duas vacâncias simétricamente dispostas em relação ao átomo Tl^0, que por cancelamento das partes anti-simétricas da funções de onda não causam este efeito.

Estudos apontam a ação laser de um centro de cor em cristais de haletos alcalinos dopados com Tl e submetidos a danos de irradiação[26]. A banda de absorção óptica de mais baixa energia e a banda de emissão desses centros se situam na região de 1 μm e 1,5 μm, respectivamente, em várias matrizes (KCl, RbCl, KBr, RbBr, NaCl, RbI), indicando a predominância do caráter atômico desses centros[24].

No início, a atividade laser foi atribuída a um certo tipo de centro F_A-Tl[26], que consistiria num defeito complexo formado por um centro F e um íon Tl^+ vizinho, mas através de análises espectroscópicas foi possível provar que o centro laser ativo é o centro de $Tl^0(1)$. Este centro é usado eficientemente na operação de lasers sintonizáveis no

infravermelho.

A configuração eletrônica do átomo de Tl neutro é descrita por |Xe| $4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{1}$, sendo a energia de ligação para o elétron no estado fundamental de aproximadamente 6,106 eV (49264 cm^{-1})[28]. Podemos considerar o átomo de Tl neutro como um caroço positivo com um elétron de valência na camada p. Um diagrama dos níveis de energia do átomo de Tl é mostrado na figura 05.

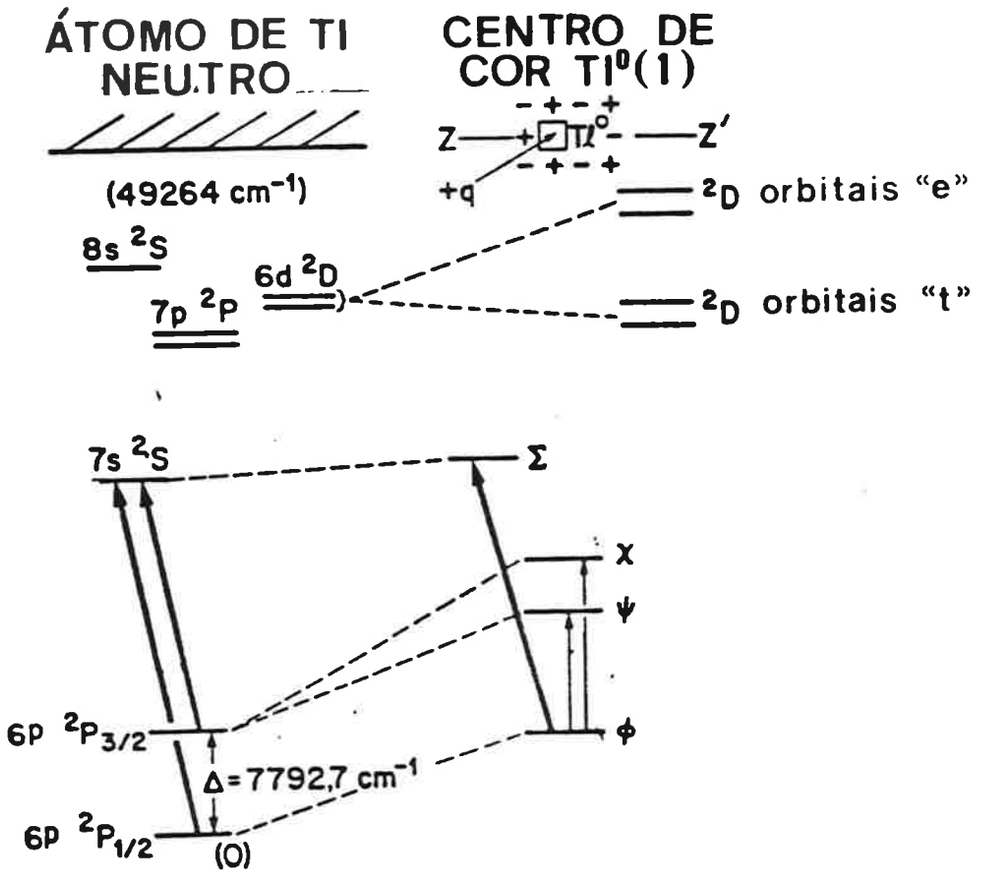


FIGURA 05: *Níveis de energia atômicos do Tálio (à esquerda) e do centro de cor* $Tl^{0}(1)$ *(à direita). O centro de* $Tl^{0}(1)$ *consiste de um átomo de* Tl *neutro, substitucional ao cátion da rede, associado à vacância aniônica ao longo da direção z. Os estados denominados* Φ, Ψ e χ *são predominantemente do tipo 6p, enquanto que o estado* Σ *é basicamente derivado do estado 7s. Os estados* Φ *e* Ψ *contém misturas significantes do estado* Σ.

No átomo livre, os estados de mais baixa energia são do tipo p, sendo que os estados fundamental $^2P_{1/2}$ e primeiro excitado $^2P_{3/2}$ estão separados por uma energia devido ao acoplamento spin-órbita de 0,97 eV (7792,7 cm^{-1})[28]. A transição permitidada de menor energia do átomo de Tl livre é de $6s^26p^1$, estado fundamental $^2P_{1/2}$, para o estado $6s^27s^1$, estado excitado $^2S_{1/2}$, com uma separação de energia de 3,28 eV (26455 cm^{-1})[28].

No átomo neutro não existem transições de dipolo elétrico entre os estados do multipleto p, embora transições entre cada um desses níveis e os estados de paridade par (7s e 6d) podem ocorrer, apresentando alta intensidade de oscilador *f*.

Duas bandas correspondentes à absorções do Tl^0, em 1260 e 1500 nm, com intensidade de oscilador *f* baixa, são provenientes de transições proibidas $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ do átomo livre. A divisão do estado excitado $^2P_{3/2}$ é causada pelo efeito "*Jahn-Teller* dinâmico". Na região visível e ultravioleta do espectro a absorção do Tl^0 consiste de uma forte banda em 380nm e bandas mais fracas em 250, 300 e 640nm [18].

O centro de $Tl^0(1)$ não pode ser confundido com o centro F_A. O centro F_A é um centro F para o qual um dos seis íons de metal alcalino vizinhos é substituído por um íon estranho, como por exemplo, um Li^+ em um haleto de potássio. No centro $Tl^0(1)$, apesar de podermos defini-lo como a associação de um centro F e um íon Tl^+ estranho ao cristal [27], o elétron reside no íon Tl^+ (tornando-o um átomo de Tl neutro), e não na vacância, alterando radicalmente a sua física em relação a do verdadeiro centro F_A.

No centro de cor, o campo dos íons vizinhos ao defeito de $Tl^0(1)$ pode ser analisado como uma superposição de termos de simetria esférica, cúbica e o campo devido a vacância vizinha, a qual é atribuída uma carga efetiva positiva q_e. Então devido ao campo elétrico da rede (potencial perturbativo da vacância aniônica) os estados do multipleto 6p são misturados, quebrando a degenerescência e gerando 3 dubletos de *Krammers*, indicados na figura 05 por Φ, Ψ e χ. Além disso, esse último termo irá misturar a essas funções, estados de paridade par de mais altas energias,

possibilitando assim transições de dipolo elétrico de intensidade moderada entre esses dubletos, a transição de menor energia nesses dubletos é a transição laser ativa.

Um espectro de absorção de um cristal de KCl:Tl submetido a danos de radiação é mostrado na figura 06. Através da técnica de absorção rotulada (descrita posteriormente) foi possível mostrar que as bandas centradas em 550, 720 e 1040nm pertencem ao mesmo centro[29]. As bandas mais fracas (720 e 1040nm) correspondem a transições dentro do multipleto 6p, induzidas pelo efeito de quebra de paridade do campo cristalino, enquanto que a banda mais intensa corresponde à transição para um estado de paridade par, fortemente derivado do estado 7s.

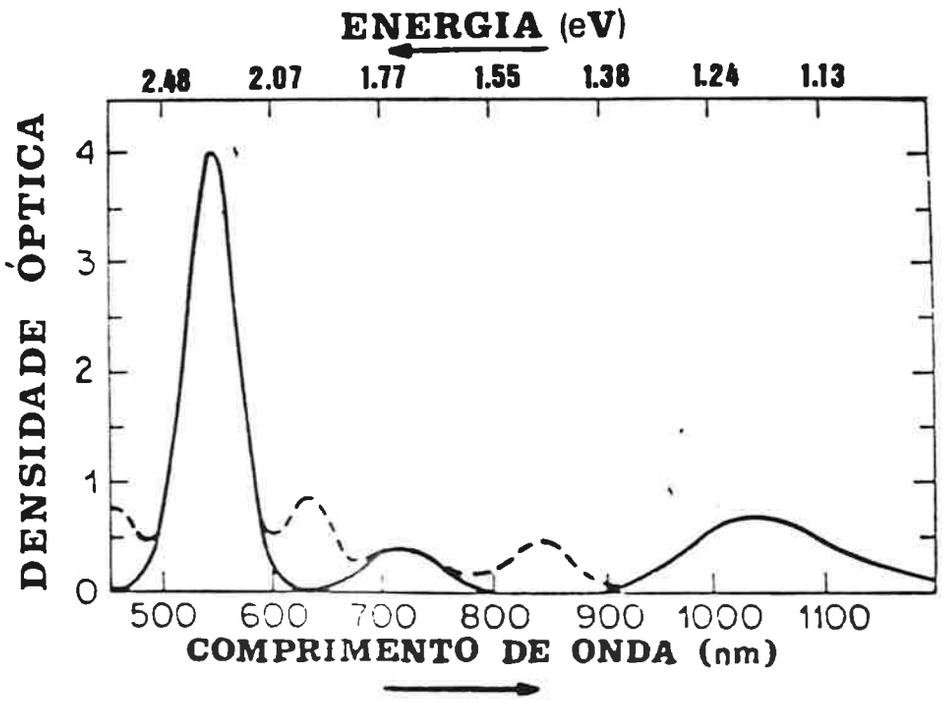


FIGURA 06: *Espectro de absorção óptica de cristais de KCl dopados com Tl, após irradiação com elétrons e tratamento termo-óptico. A absoção óptica total é a composição das linhas cheias e tracejadas. As linhas cheias correspondem à absorção dos centros de* $Tl^0(1)$ *(conforme referência 29).*

Os lasers são baseados na transição de menor energia ($\Phi \longrightarrow \Psi$), que é fortemente polarizada ao longo do eixo central. Apesar do centro de $Tl^0(1)$ ter sido criado em vários haletos halcalinos [26], a ação laser em cristais de KCl:Tl foi a que apresentou maior interesse. A banda de bombeamento laser no KCl:Tl tem pico em 1040nm e a emissão em 1500nm. Talvez a característica mais atrativa dos centros $Tl^0(1)$ em KCl seja a estabilidade: não foram detectados enfraquecimento durante a ação laser e, um dado cristal pode durar indefinidamente. A estabilidade do centro $Tl^0(1)$ é devida em parte a sua não reorientação, e em parte a ligação de Coulomb entre o átomo de Tl e a vacância (com cargas negativas e positivas, respectivamente). Quando guardados à baixas temperaturas, os centros em KCl tem uma meia vida no escuro de meses. Então, apesar de sua baixa eficiência (f = 0,0075), que pode ser compensada pela criação de altas densidades de centros, a excepcional estabilidade e sintonização, tornaram no KCl o centro de $Tl^0(1)$ um dos mais práticos e importantes centros laser.

É importante comparar o centro de $Tl^0(1)$ ao centro de $Tl^0(0)$, que é seu correspondente sem a vacância aniônica perturbativa, que foi estudada experimentalmente por Delbecq et al[18] e analisado por Knox[22]. A transição fundamental é um dubleto, cuja separação em energia e probabilidade de transição muito pequena, aumentam rapidamente com o aumento da temperatura, sendo que a energia de transição média é ligeiramente superior à separação de energia devido ao acoplamento spin-órbita do átomo livre.

Tanto a separação em energia como a intensidade de oscilador f, para níveis de mesma paridade, como no Tl^0, são induzidas por modos de paridade ímpar, que podem misturar estados s em estados p . Assim, o centro de $Tl^0(0)$ é uma versão dinâmica do maior efeito, estático, descrito pelo centro $Tl^0(1)$.

É importante notar que o campo cúbico não afeta os níveis s e p, mas separa os níveis d em grupos de orbitais "t" e "e"[30] por uma quantidade, em geral, da ordem de grandeza de milhares de cm^{-1}, e o campo da vacância pode então ainda mais

separar esses níveis. Devido a sua proximidade com o contínuo, esses níveis são difíceis de serem calculados. Apesar disto, algumas das transições detectedas podem mostrar esses casos de uma maneira bem clara. De qualquer modo, a atenção maior será dada aos níveis múltiplos dos estados P, que além de serem os principais na transição fundamental, ainda apresentam, no átomo livre, um confinamento das funções de onda dentro do potencial do átomo. Essas funções de onda foram calculadas por por um tratamento relativístico do átomo na referência (31) e suas funções de onda podem ser vistas na figura 07.

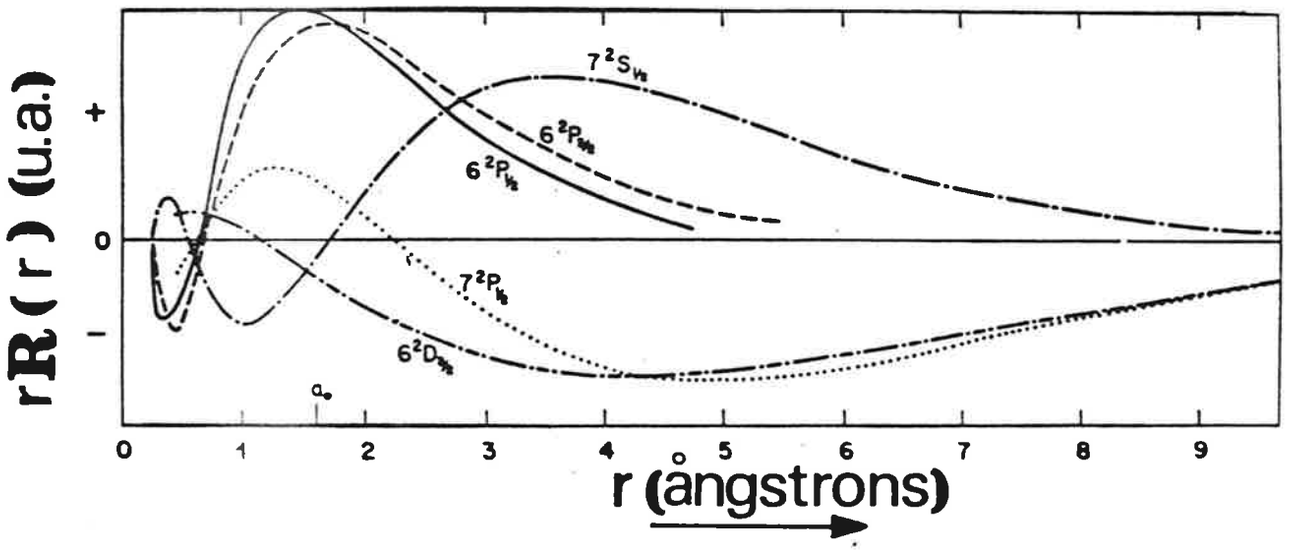


FIGURA 07: *Funções de onda radiais (Rr) vêzes o raio para vários estados do Tl atômico. Os dados para a figura são baseados em autofunções calculadas calculadas* [31]. *O ponto* $r = a_0$ *representa o raio da vacância aniônica.*

Para conseguirmos altas densidades de centros $Tl^0(1)$ desejáveis para boa performance laser, cristais altamente dopados com Tl^+ são irradiados. Nesses cristais um grande número de outras espécies de defeitos relativos ao Tl são produzidas simultâneamente, e esses defeitos podem apresentar uma influência negativa na performance laser se suas bandas de absorção e emissão

são superpostas as dos centros de $Tl^0(1)$. Dois desses centros adicionais foram identificados por ESR como centros dímeros de Tl. Em um deles, dois íons Tl^+ em sítios de cátions adjascentes partilham um elétron, para formar o centro molecular Tl_2^+ [32,33] (ver figura 08.c). No outro, uma molécula Tl_2^+ ocupa um sítio de um cátion e é orientado em uma orientação [111] [34] (ver figura 08.d). Existe uma correlação entre as bandas do Tl_2^+ e as do Tl^0, com respeito ao crescimento e decaimento das mesmas, indicando que os centros Tl_2^+ são formados pela captura de elétrons liberados dos centros Tl^0, e vice-versa.

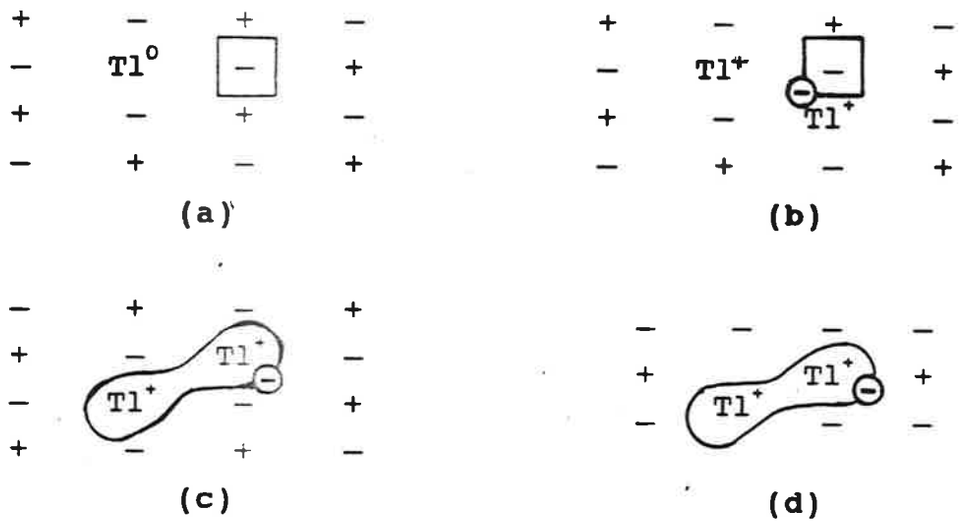


FIGURA 08: *Representação esquemática dos centros associados ao Tl,* **(a)** *centro* $Tl^0(1)$ *- átomo de Tl neutro associado a uma vacância aniônica,* **(b)** *centro* $Tl_2^0(1)$ *- um centro de* $Tl^0(1)$ *com um cátion* Tl^+ *adicional substituindo um cátion hospedeiro adjascente,* **(c)** *centro* Tl_2^+ *- dois cátions* Tl^+ *adjacentes ao redor de uma vacância aniônica dividindo um elétron (* **a, b** *e* **c** *estão representados num plano* [100] *),* **(d)** *molécula* Tl_2^+ *ocupando um sítio catiônico (representação num plano* [110] *).*

O centro Tl_2^+ apresenta uma banda de absorção forte em 460nm, e outras de menor intensidade em 680, 860 e 1760nm. O quanto os dois centros influenciam a eficiência dos centros de $Tl^0(1)$ não é conhecido até então. Entretanto, existem no mínimo outros centros paramagnéticos que influenciam a eficiência laser, devido a superposição das bandas de absorção com a banda do $Tl^0(1)$ no infravermelho próximo no qual o laser é bombeado.

O centro consistindo de dois cátions Tl^+ adjascentes ao redor de uma vacância aniônica dividindo um elétron, possui propriedades que assemelham-se com as do centro de $Tl^0(1)$ mais do que com o centro Tl_2^+. Por essa razão, e por ser um defeito neutro com respeito a rede, este centro foi chamado de centro $Tl_2^0(1)$ (ver figura 08.b). No KCl suas bandas de absorção tem picos em 635, 800 e 1070nm, sobrepondo-se com a banda do IR do $Tl^0(1)$ em 1040nm. Este centro também foi encontrado em cristais de RbCl e KBr dopados com Tl^+.

Com excitação óptica em uma de suas bandas de absorção o centro $Tl_2^0(1)$[34] em KCl tem uma eficiente emissão em 1450nm, bem próxima a da emissão do $Tl^0(1)$ que é em 1520nm.

Um modelo para o centro $Tl_2^0(1)$ é que ele consiste basicamente de um centro de $Tl^0(1)$ com um cátion Tl^+ adicional substituindo um cátion hospedeiro adjascente ao longo de [100], no qual o elétron 6p do Tl^0, que se encontra principalmente no orbital $6p_z$ ao longo da linha de conexão Tl^+ - vacância-aniônica, "pula" entre dois cátions Tl^+ adjascentes.

Constatou-se que o centro $Tl_2^0(1)$ é um centro dímero estável, cuja produção não pode ser evitada em materiais altamente dopados com Tl^+ [34] .

III - DESCRIÇÃO DO MODELO TEÓRICO

III.1- DESDOBRAMENTO DE ENERGIA DO MULTIPLETO p DEVIDO AO POTENCIAL DA VACÂNCIA VIZINHA

Vamos considerar o eixo z na direção particular [100], passando pelos núcleos de Tl e o centro de vacância, conforme indicado na figura 09.

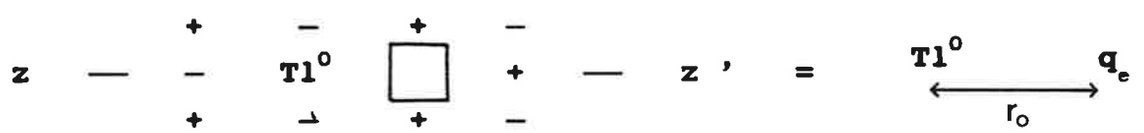


FIGURA 09: *Equivalência entre o centro de* $Tl^0(1)$ *e um átomo de* Tl *neutro perturbado por uma carga* q_e, *à uma distância* r_0 *(distância cátion-ânion em* KCl *).*

A vacância aniônica, substituindo o íon negativo usual, é normalmente equivalente a uma carga positiva, unitária, localizada no centro da vacância. Para que possamos levar em conta os efeitos de relaxação, tanto a carga efetiva quanto a sua localização devem ser parâmetros ajustáveis. Dessa forma, consideramos uma carga $+q_e$ localizada no eixo z, a uma distância r_0 do átomo de Tl (figura 09). Para que a descrição seja compatível com o sistema atômico, o potencial é expandido em série de harmônicos esféricos centrados no núcleo do átomo de Tl. Desta maneira, o potencial perturbativo devido à vacância atuando no elétron do átomo de Tl pode ser expresso por:

$$V(\bar{r}) = q_e \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_k(\cos\theta) \qquad (1)$$

onde:

$r_<$ e $r_>$ ..... designam as distâncias r do elétron ao núcleo ou de r_0, menores ou maiores, respectivamente;
$P_k(\cos\theta)$ ..... é o polinômio de Legendre de ordem k;
θ ..... é o ângulo entre $\bar{r}$ e $\bar{z}$.

Consideremos somente os primeiros termos de perturbação:

$$V(\bar{r}) = V_1(\bar{r}) + V_2(\bar{r}) \qquad (2)$$

sendo

$$V_1(\bar{r}) = q_e\, a(r) \cos\theta \qquad (2a)$$

e

$$V_2(\bar{r}) = q_e\, b(r)\, 1/2\, (3\cos^2\theta - 1) \qquad (2b)$$

aqui,

$$a(r) = \frac{r_<}{r_>^2} \qquad \text{e} \qquad b(r) = \frac{r_<^2}{r_>^3}$$

Consideramos somente os termos dipolar (2a) e quadrupolar (2b). O termo unipolar não é considerado pois dá uma contribuição constante na região de maior interação e representa somente um deslocamento de energias.

Devido à sua proximidade e à forte superposição das funções de onda, espera-se que as funções $P_{1/2}$ e $P_{3/2}$ sejam fortemente modificadas de maneira que, para representar o problema exatamente deve-se diagonalizar a Hamiltoniana:

$$H = H_0 + V(\bar{r}) \qquad (3)$$

onde H_0 é Hamiltoniana do átomo livre para um elétron, cuja solução são os auto-estados $P_{1/2}$ e $P_{3/2}$.

Primeiramente iremos considerar o termo do potencial perturbativo de paridade par, $V_2(\bar{r})$ e incluí-lo na Hamiltoniana total:

$$H = H_0 - e\, V_2(\bar{r}) \tag{4}$$

O estado $P_{1/2}$ é duplamente degenerado, com as autofunções escritas na forma compacta $|\, j,\ m_j,\ l,\ s\, >$. Temos, então, na notação de Dirac:

$$|\, P^{1/2}_{1/2} > = |\, 1/2,\ 1/2,\ 1,\ 1/2\, > \tag{5a}$$

$$|\, P^{-1/2}_{1/2} > = |\, 1/2,\ -1/2,\ 1,\ 1/2\, > \tag{5b}$$

onde: j ..... é o momento angular total;
m_j .... é sua projeção ao longo do eixo z;
l ..... é o momento angular orbital;
s ..... é o spin total (1/2).

Analogamente, para o estado $P_{3/2}$, temos:

$$|\, P^{3/2}_{3/2} > = |\, 3/2,\ 3/2,\ 1,\ 1/2\, > \tag{6a}$$

$$|\, P^{1/2}_{3/2} > = |\, 3/2,\ 1/2,\ 1,\ 1/2\, > \tag{6b}$$

$$|\, P^{-1/2}_{3/2} > = |\, 3/2,\ -1/2,\ 1,\ 1/2\, > \tag{6c}$$

$$|\, P^{-3/2}_{3/2} > = |\, 3/2,\ -3/2,\ 1,\ 1/2\, > \tag{6d}$$

Como o potencial V_2 possui simetria axial, a projeção do momento angular total será preservada como um bom número quântico e a interação só conectará elementos de matriz com as mesmas projeções de momento angular total, isto é,:

$$< j, m_j, l, s \mid V_2 \mid j', m_j', l, s > \neq 0 \qquad \text{para} \quad m_j = m_j',$$

formando, então, 4 subgrupos (m_j = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2).

Para o subgrupo m_j = 3/2, temos uma única autofunção $|P^{3/2}_{3/2}>$ e, portanto:

$$H \, |P^{3/2}_{3/2}> = \varepsilon \, |P^{3/2}_{3/2}> \tag{7}$$

Explicitando H, temos:

$$H_0 \, |P^{3/2}_{3/2}> - e \, V_2(\bar{r}) \, |P^{3/2}_{3/2}> = \varepsilon \, |P^{3/2}_{3/2}> \tag{8}$$

Como esta função é autofunção dr H_0 e deve ser autofunção de V_2, temos, multiplicando pelo seu " *ket* ":

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{3/2} - e < 3/2, 3/2, 1, 1/2 \mid V_2(\bar{r}) \mid 3/2, 3/2, 1, 1/2 > \tag{9}$$

onde $\varepsilon_{3/2}$ é a energia deste estado no átomo livre.

Para o subgrupo m_j = -3/2, da mesma maneira, temos:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{3/2} - e < 3/2, -3/2, 1, 1/2 \mid V_2(\bar{r}) \mid 3/2, -3/2, 1, 1/2 > \tag{10}$$

Para o subgrupo m_j = 1/2, temos duas autofunções $|P^{1/2}_{1/2}>$ e $|P^{1/2}_{3/2}>$. As novas autofunções de H serão uma combinação linear destas funções:

$$| \phi^+ > = \cos\theta \, |P^{1/2}_{1/2}> - \operatorname{sen}\theta \, |P^{1/2}_{3/2}> \tag{11a}$$

$$| \Psi^+ > = \operatorname{sen}\theta \, |P^{1/2}_{1/2}> + \cos\theta \, |P^{1/2}_{3/2}> \tag{11b}$$

de maneira que estas novas funções já estão ortonormalizadas. Nessa nova base, temos:

$$H \mid \phi^{+} > = \varepsilon \mid \phi^{+} > \qquad (12a)$$

$$H \mid \Psi^{+} > = \varepsilon \mid \Psi^{+} > \qquad (12b)$$

Utilizando-se as propriedades dessas autofunções, obtém-se, trivialmente, as seguintes equações na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{1/2} + V_2^{1/2,1/2} - \varepsilon & -V_2^{1/2,3/2} \\ -V_2^{3/2,1/2} & \varepsilon_{3/2} + V_2^{3/2,3/2} - \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta \\ \operatorname{sen}\theta \end{bmatrix} = [\ 0\ ] \qquad (13)$$

onde:

$$V_2^{1/2,1/2} = -\,e < P_{1/2}^{1/2} \mid V_2 \mid P_{1/2}^{1/2} > \qquad (13a)$$

$$V_2^{3/2,3/2} = -\,e < P_{3/2}^{1/2} \mid V_2 \mid P_{3/2}^{1/2} > \qquad (13b)$$

$$V_2^{3/2,1/2} = -\,e < P_{3/2}^{1/2} \mid V_2 \mid P_{1/2}^{1/2} > \qquad (13c)$$

$$V_2^{3/2,1/2} = (V_2^{1/2,3/2})^{*} .$$

Para o cálculo dos elementos de matriz é necessário mudar a base de representação dessas funções de onda para a base $|l,\ m_l >| s,\ m_s >$ onde m_l é a projeção do momento angular orbital e m_s é a projeção do spin. Nessa base V_2 é facilmente calculado. Dessa maneira, os elementos de matriz são reduzidos a uma integral radial e um fator geométrico. Para avaliar o fator geométrico, vamos analisar os coeficientes de Clebsch-Gordan[35]. Explicitando a parte radial das funções de onda e tomando $|\ 1/2,\ \pm\ 1/2\ >$ como superescrito + e −, temos:

$$|\ P_{3/2}^{3/2} > = R_{3/2} \mid 1,\ 1\ >^{+} \qquad (14a)$$

$$|\ P_{3/2}^{-3/2} > = R_{3/2} \mid 1,\ -1\ >^{+} \qquad (14b)$$

$$| P^{1/2}_{1/2} > = R_{1/2} \left[\frac{-1}{\sqrt{3}} | 1, 0 >^{+} + \sqrt{\frac{2}{3}} | 1,1 >^{-} \right] \qquad (14c)$$

$$| P^{-1/2}_{1/2} > = R_{1/2} \left[\frac{1}{\sqrt{3}} | 1, 0 >^{-} - \sqrt{\frac{2}{3}} | 1,-1 >^{+} \right] \qquad (14d)$$

$$| P^{1/2}_{3/2} > = R_{3/2} \left[\frac{1}{\sqrt{3}} | 1, 1 >^{-} + \sqrt{\frac{2}{3}} | 1,0 >^{+} \right] \qquad (14e)$$

$$| P^{-1/2}_{3/2} > = R_{3/2} \left[\sqrt{\frac{2}{3}} | 1,0 >^{-} + \sqrt{\frac{1}{3}} | 1,-1 >^{+} \right] \qquad (14f)$$

Estamos agora em condições de calcular os elementos da matriz (13). Utilizando-se as tabelas de elementos de matrizes angulares[36], temos:

$$V_2^{3/2,3/2} = -eq_e \left[\int_0^{\infty} r^2 \, dr \, R^2_{3/2} \, b(r) \right]$$

$$\left[\frac{1}{\sqrt{3}} {}^{-}< 1, 1 | + \sqrt{\frac{2}{3}} {}^{+}< 1,0 | \right]$$

$$\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{3}} | 1, 1 > {}^{-} + \sqrt{\frac{2}{3}} | 1,0 >^{+} \right] \qquad (15)$$

que reduz-se a:

$$V_2^{3/2/,3/2} = \frac{-eq_e \, I_1}{5} \qquad (16)$$

com:

$$I_1 = \int_0^{\infty} r^2 \, dr \, R^2_{3/2} \, b(r) \qquad (17)$$

Vamos definir um parâmetro da intensidade do campo devido

à vacância, γ, como:

$$\gamma = \frac{eq_e I_1}{5} \tag{18}$$

onde $\gamma \geq 0$, pois a integral radial tem um máximo em torno de $r = r_0$[29].

Para os outros elementos de matriz, temos, analogamente:

$$V_2^{3/2,1/2} = -\frac{\sqrt{2}}{5} eq_e \left[\int_0^\infty r^2 \, dr \, R^{3/2} \, b(r) \, R^{1/2} \right] \tag{19}$$

Considerando as integrais $R^{3/2}$ e $R^{1/2}$ aproximadamente iguais, temos:

$$V_2^{3/2,1/2} = -\sqrt{2}\,\gamma \tag{20}$$

que, sendo real, é igual a $V_2^{1/2,3/2}$.

No caso do elemento $V_2^{1/2,1/2}$, a parte angular é nula e, portanto:

$$V_2^{1/2,1/2} = 0 \tag{21}$$

Desta maneira, substituindo os valores obtidos acima, a matriz da Hamiltoniana fica:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{1/2} - \varepsilon & \sqrt{2}\,\gamma \\ \sqrt{2}\,\gamma & \varepsilon_{3/2} - \gamma - \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta \\ \operatorname{sen}\theta \end{bmatrix} = [\ 0\ ] \tag{22}$$

Impondo condições de determinante nulo para a obtenção de soluções não triviais, advêm os autovalores:

$$\varepsilon_< = \varepsilon_{1/2} - \frac{\Delta}{2} \left[-(1-\alpha) + \sqrt{(1-\alpha)^2 + 8\alpha^2} \right] \tag{23a}$$

$$\varepsilon_> = \varepsilon_{3/2} - \frac{\Delta}{2} \left[(1 + \alpha) - \sqrt{(1 - \alpha)^2 + 8\alpha^2} \right] \quad (23b)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_{3/2} + \alpha \Delta \quad (23c)$$

onde:

$$\alpha = \gamma/\Delta \quad (24)$$

e

$$\Delta = \varepsilon_{3/2} - \varepsilon_{1/2} \quad (25)$$

Sendo Δ a energia de spin-órbita do multipleto p e α a medida da razão de intensidade de perturbação da vacância normalizada pela energia de spin-órbita dos níveis p. $\varepsilon_<$ e $\varepsilon_>$ correspondem aos autovalores de energia menor e maior, respectivamente. Verifica-se experimentalmente que Δ diminui quando a impureza é colocada no cristal.

Na figura 10 é representado um gráfico mostrando o comportamento das energias desdobradas, resultantes da diaginalização da matriz de energias (22).

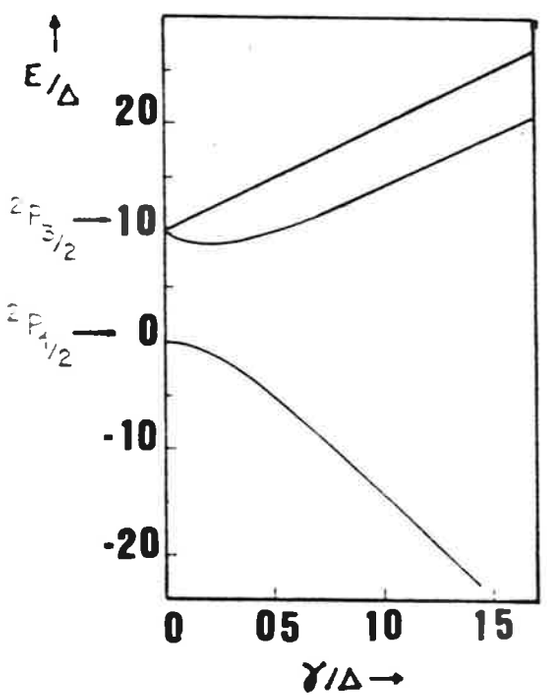


FIGURA 10: *Energia dos níveis do multipleto p em função da densidade do campo cristalino γ. Ambas as quantidades são medidas em unidades de energia de spin-órbita, Δ.*

Deve-se notar que, para as componentes com $m_j = -1/2$, os resultados são similares aos já descritos detalhadamente acima; portanto, a cada valor de energia corresponderá um dubleto de Krammers.

III.2- FUNÇÕES DE ONDA DO MULTIPLETO p

Correspondentemente a cada um dos três ramos mostrados na figura 10, existe um dubleto de Krammers, que chamaremos aqui de $\phi\pm$, $\Psi\pm$ e $\chi\pm$, correspondendo a energias $\varepsilon<$, $\varepsilon>$ e $\varepsilon_{1,2}$; os sinais + e - correspondem aos estados de pseudo-spin para cima e para baixo, respectivamente.

Explicitando a parte radial da função de onda, e usando a representação $| 1, m_l >^{\pm}$ para a parte angular, onde $| 1, m_l >$ representa o harmônico esférico $Y_1^{m_l}$ e $\pm$ representa a parte spinoral $| 1/2, \pm 1/2 >$, as funções de onda resultante são:

$$| \phi^+ > = \cos\theta\, R_{1/2} \left[\frac{-1}{\sqrt{3}} | 1, 0 >^+ + \sqrt{\frac{2}{3}} | 1, 1 >^- \right] -$$

$$\operatorname{sen}\theta\, R_{3/2} \left[\sqrt{\frac{2}{3}} | 1,0 >^+ + \frac{1}{\sqrt{3}} | 1, 1 >^- \right] \qquad (26a)$$

$$| \phi^- > = \cos\theta\, R_{1/2} \left[\frac{1}{\sqrt{3}} | 1, 0 >^- - \sqrt{\frac{2}{3}} | 1, -1 >^+ \right] +$$

$$\operatorname{sen}\theta\, R_{3/2} \left[\sqrt{\frac{2}{3}} | 1,0 >^- + \frac{1}{\sqrt{3}} | 1, -1 >^+ \right] \qquad (26b)$$

$$| \Psi^+ > = \cos\theta\, R_{3/2} \left[\sqrt{\frac{2}{3}} | 1, 0 >^+ + \frac{1}{\sqrt{3}} | 1, 1 >^- \right] +$$

$$\operatorname{sen}\theta\, R_{1/2} \left[\frac{-1}{\sqrt{3}} | 1,0 >^+ + \sqrt{\frac{2}{3}} | 1, 1 >^- \right] \qquad (26c)$$

$$| \Psi^- > = \cos\theta \, R_{3/2} \left[\sqrt{\frac{2}{3}} \, | 1, 0 >^- + \frac{1}{\sqrt{3}} \, | 1, -1 >^+ \right] -$$

$$\operatorname{sen}\theta \, R_{1/2} \left[\frac{+1}{\sqrt{3}} \, | 1, 0 >^- - \sqrt{\frac{2}{3}} \, | 1, -1 >^+ \right] \qquad (26d)$$

$$| \chi^+ > = R_{3/2} \, | 1, 1 >^+ \qquad (26e)$$

$$| \chi^- > = R_{3/2} \, | 1, -1 >^- \qquad (26f)$$

onde o ângulo θ é calculado por:

$$\theta = \operatorname{arctn} [(\varepsilon_{1/2} - \varepsilon<) / \sqrt{2} \, \gamma] \qquad (27)$$

ou, explicitamente:

$$\theta = \operatorname{arctn} \left[\frac{1}{2\sqrt{2}\,\alpha} \left(\sqrt{(1 - \alpha)^2 + 8\,\alpha^2} - (1 - \alpha) \right) \right] \qquad (28)$$

III.3- EFEITO DO POTENCIAL DA VACÂNCIA NO ESTADO s

O potencial V_2, descrito anteriormente, também ocasiona a mistura entre os estados de paridade par. De particular interesse aqui é a mistura dos estados do multipleto 6d com os estados 7s. Em princípio, o mesmo procedimento adotado para os estados do multipleto p poderia ser usado aqui. Entretanto, certas quantidades, como a energia de separação dos orbitais desdobrados dos níveis d, isto é, orbitais "t" e "e", não são precisamente conhecidas. Além disto, as funções radiais dos orbitais s e d estão menos localizadas e, portanto, mais sujeitas a interferências dos átomos vizinhos da rede. Estas restrições não permitem um tratamento pormenorizado quanto o feito para os multipletos p. Apesar disto, pode-se mostrar que do estado d, somente uma das componentes do estado "e", o estado dz^2, é misturado com o estado s. Isto porque, dos orbitais "t e e" [30], o único que se conecta ao estado s ($| 0, 0 >$) pelo potencial perturbador V_2 ($V_2 \propto Y_2^0$) é o estado dz^2. Este orbital tem uma

dependência angular $| 2, 0 >$, e também pode-se mostrar que é misturado com um coeficiente negativo. O estado Σ, que representa a função de onda de menor energia é do tipo:

$$| \Sigma^{\pm} > = \frac{R_s \, | 0, 0 >^{\pm} - \varepsilon R_d \, | 2, 0 >^{\pm}}{\sqrt{1 + \varepsilon^2}} \qquad (29)$$

onde R_s e R_d representam as partes radiais das funções s e dz^2. ε é tratado como um parâmetro ajustável ($\varepsilon > 0$).

III.4- CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE ONDA TOTAIS

A mistura nos estados de paridade par no multipleto 6p é feita pelo termo de paridade ímpar do potencial da vacância, $V_1(\bar{r})$, e pode ser calculada com um tratamento de perturbação. A mistura de funções de onda $| \Sigma >$ neste multipleto introduz transições de dipolo elétrico entre suas componentes.

Utilizando a teoria de perturbação independente do tempo, em primeira ordem de aproximação, e supondo-se que a função de onda $| \Sigma >$ é essencialmente do tipo s, sendo esse termo utilizado para o cálculo. Consequentemente as novas funções de onda são:

$$| \phi'^{\pm} > = | \phi^{\pm} > + \left[\frac{e < s^{\pm} | V_1 | \phi^{\pm} >}{E_s - E_{\phi}} \right] | \Sigma^{\pm} > \qquad (30a)$$

$$| \Psi'^{\pm} > = | \Psi^{\pm} > + \left[\frac{e < s^{\pm} | V_1 | \Psi^{\pm} >}{E_s - E_{\Psi}} \right] | \Sigma^{\pm} > \qquad (30b)$$

$$| \chi'^{\pm} > = | \chi^{\pm} > + \left[\frac{e < s^{\pm} | V_1 | \chi^{\pm} >}{E_s - E_{\chi}} \right] | \Sigma^{\pm} > \qquad (30c)$$

onde E_s, E_{ϕ}, E_{Ψ} e E_{χ} são as energias correspondentes aos estados denominados no subscrito. Devido ao potencial V_1 ser proporcional ao harmônico esférico Y_1^0, os coeficientes da mistura do estado são

proporcionais à composição dos elementos $| 1, m_1 > = | 1, 0 >$ no multipleto p. Desta forma, as funções $| \chi^{\pm} >$ não são alteradas em primeira ordem.

$$| \chi'^{\pm} > = | \chi^{\pm} > = R_{3/2} \; | 1, \pm 1 >^{\pm} \tag{31}$$

A dependência de $V_1(\bar{r})$ com o harmônico esférico Y_1^0 também faz com que o coeficiente da mistura dos estados $| s >$ nos estados $| \phi >$ e $| \Psi >$ seja proporcional à soma ponderada dos coeficientes das funções $| 1, 0 >$ presente nas autofunções. Utilizando-se as funções de onda radiais destes estados[30] efetuou-se uma integração numérica. Estamos agora em posição de calcular os coeficientes da mistura do estado $| \Sigma >$ nas espresões (30). Então:

$$\frac{e < s^+ | V_1 | \phi^+ >}{E_s - E_\phi} = \frac{e\, q_e \cos\theta}{E_s - E_\phi} \left[\int_0^\infty r^2 \, dr \, R_{1/2} \, a(r) \, R_s \right]$$

$$< 0, 0 | \cos\theta | P_{1/2}^{1/2} > - \frac{e\, q_e \, \mathrm{sen}\theta}{E_s - E_\phi} \left[\int_0^\infty r^2 \, dr \, R_{3/2} \, a(r) \, R_s \right]$$

$$< 0, 0 | \cos\theta | P_{3/2}^{1/2} > \tag{32}$$

onde utilizamos a expressão compacta para $| \phi^+ >$ (expressão 11). Tomando:

$$e\, q_e \int_0^\infty r^2 \, dr \, R_n \, a(r) \, R_m \,] = I_{m,n} \tag{33}$$

onde (m,n) = 1/2, 3/2, s ou d, e explicitando a parte angular das funções de onda do multipleto p, temos:

$$\frac{e\, q < s^+ | V_1 | \phi^+ >}{E_s - E_\phi} = I_{1/2,s} \left[\frac{-\cos\theta}{\sqrt{3}} - \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}} \mathrm{sen}\theta \right]$$

$$^+< 0, 0 | \cos\theta | 1, 0 >^+ \tag{34}$$

onde os outros elementos da matriz são nulos, restando somente o termo $< 0, 0 \mid \cos\theta \mid 1, 0 >$, cujo valor encontra-se na tabela I da referência 29. Então:

$$\frac{e\,q\,\langle s^{+} \mid V_1 \mid \phi^{+}\rangle}{E_s - E_\phi} = \frac{-\,I_{1/2,s}}{E_s - E_\phi}\left[\frac{\cos\theta}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}}\,\frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}}\,\mathrm{sen}\theta\right]\cdot\frac{1}{\sqrt{3}} \tag{35}$$

Para o estado $\mid \phi^{-} >$, o coeficiente é o mesmo, mas de sinal trocado. Para a função Ψ^{+}, o coeficiente é:

$$\frac{e < s^{+} \mid V_1 \mid \Psi^{+} >}{E_s - E_\Psi} = \frac{e\,q_e}{E_s - E_\Psi}\left([\int_0^\infty r^2\,dr\,R_{1/2}\,a(r)\,R_s]\,\mathrm{sen}\theta \right.$$

$$^{+}< 0, 0 \mid \cos\theta \mid P^{1/2}_{1/2} > + [\int_0^\infty r^2\,dr\,R_{3/2}\,a(r)\,R_s]\,\cos\theta$$

$$\left. ^{+}< 0, 0 \mid \cos\theta \mid P^{1/2}_{3/2} > \right) \tag{36}$$

que é análoga à expressão (32). Da mesma forma que anteriormente, o coeficiente fica:

$$\frac{e\,q < s^{+} \mid V_1 \mid \Psi^{+} >}{E_s - E_\Psi} = \frac{e\,q_e\,I_{1/2,s}}{E_s - E_\Psi}$$

$$\left[\frac{-\,\mathrm{sen}\theta}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}}\,\frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}}\,\cos\theta\right]\cdot\frac{1}{\sqrt{3}} \tag{37}$$

Utilizando-se os coeficientes acima, as novas funções de onda são:

$$\mid \phi'^{\pm} > = \mid \phi^{\pm} > \mp \beta' \left[\cos\theta + \sqrt{2}\,\frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}}\,\mathrm{sen}\theta\right] \mid \Sigma^{\pm} > \tag{38a}$$

$$\mid \Psi'^{\pm} > = \mid \Psi^{\pm} > + \beta'\eta e \left[\sqrt{2}\,\cos\theta\,\frac{I_{3/2,s}}{I_{1/2,s}} - \mathrm{sen}\theta\right] \mid \Sigma^{\pm} > \tag{38b}$$

$$| \chi'^{\pm} > = | \chi^{\pm} > \qquad (38c)$$

onde:

$$\eta e = \frac{E_s - E\phi}{E_s - E\Psi}$$

e

$$\beta' = \frac{e\, q_e\, I_{1/2,s}}{3\,(E_s - E\phi)}$$

que é um coeficiente comum, ajustável aos parâmetros experimentais.

As funções de onda estão parametrizadas em função de três quantidades: o ângulo θ, que advém do ajuste de energias do multipleto p, a quantidade ε, que determina a mistura das funções de onda na função $| \Sigma >$ e a quantidade β', que determina a mistura das funções $| \Sigma >$ no multipleto p.

IV - PROPRIEDADES GERAIS DAS TRANSIÇÕES ÓPTICAS

As grandezas espectroscópicas relevantes são relacionadas às probabilidades de transição, que podem ser calculadas com o conhecimento das funções de onda do sistema a ser estudado. Conforme descrito no APÊNDICE I, na aproximação de dipolo elétrico [37] podemos escrever as grandezas mensuráveis, tempo de decaimento (τ), secção de choque de transição (σ) e intensidade de oscilador (f), para um sistema de quatro níveis ideal.

O tempo de decaimento, para uma transição de dipolo elétrico, pode ser calculado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{8 \pi \omega^3}{3hc^3} \, | M_{fi} |^2 \, n \left[\frac{n^2 + 2}{3} \right]^2 \qquad (1)$$

onde:

$$M_{fi} = < \Psi_f \mid X_i \mid \Psi_i >$$

é o elemento de matriz do operador dipolo elétrico e X_i é a componente cartesiana que acopla os estados inicial e final (X_i = x, y, z);

ω ..... é a frequência do campo;
h ..... é a constante de Planck;
c ..... é a velocidade da luz no meio;
n ..... é o indice de refração.

O último termo da expressão 1 representa a correção de campo local [38].

Outra quantidade importante é a intensidade de oscilador [39] e pode ser escrita como:

$$f_{mk} = \frac{1}{8\pi^2} \frac{\lambda^2}{c\, r_0\, \tau} \frac{1}{n} \left[\frac{3}{n^2 + 2} \right]^2 \qquad (2)$$

onde:

λ ..... é o comprimento de onda na vácuo;

r_0..... é o raio clássico do elétron.

Uma grandeza particularmente importante para aplicações é a secção de choque de emissão, que para uma forma de linha gaussiana, é dada por:

$$\sigma_0 = \frac{2}{\Delta\nu} \left[\frac{\ln 2}{\pi} \right]^{1/2} \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{1}{\tau} \frac{1}{n^2} \qquad (3)$$

Dessa forma, vê-se claramente que, a partir da medida do tempo de decaimento (τ), pode-se obter os valores de secção de choque de emissão (σ_0) e intensidade de oscilador (f).

V - CENTROS DE COR EM LiF

Entre os haletos alcalinos os cristais de fluoreto de lítio (LiF) são muito utilizados. Grande parte dessa procura esta relacionada com a alta estabilidade térmica dos centros de cor produzidos nesse cristal, sendo possível operá-los à temperatura ambiente. Além disso, os cristais de LiF são facilmente processados, tem boa qualidade óptica, não são higroscópicos, tem alta condutividade térmica e resistem a radiação óptica de densidade de potência relativamente elevada: 40 GW/cm^2 no caso de pulsos de nanosegundos[40]. Várias bandas de absorção são observadas no ultravioleta, visível e infravermelho depois que os cristais de LiF são irradiados (raios X, raios γ, e elétrons). Centros de cor positivamente carregados (F_2^+, F_3^+), neutros (F, F_2, F_3) e negativamente carregados (F_2^-, F_3^-) responsáveis por estas bandas de absorção foram identificados por investigações ópticas [41,42]. Foi estabelecida a ação laser de alguns desses centros nos intervalos 0,65 - 0,74 μm (centros F_2), 0,84 - 1,12 μm (centros F_2^+) e 1,09 - 1,26 μm (centros F_2^-) [43,44].

Os vários centros de cor no LiF são usados em muitas aplicações. Entretanto, quantidades ópticas importantes e fundamentais tais como o tempo de decaimento radiativo, secção de choque e intensidade de oscilador luminescente, não são bem conhecidas. No presente trabalho implantamos uma técnica de medida de tempo de decaimento, utilizando primeiramente cristais de LiF contendo centros F_2. Com o domínio da técnica, estendemos nossas pesquizas a centros F_3^+ e F_2^+ (em LiF) e centros $Tl^0(1)$ em KCl. Foi investigada a dependência do tempo de decaimento com a temperatura.

V.1 - CENTROS F_2

O centro F_2 consiste de dois centros F (vacância + elétron) adjacentes segundo a direção [110] no cristal (ver figura 11). O mecanismo mais provável para a formação destes centros é o seguinte: Primeiramente temos a formação de um

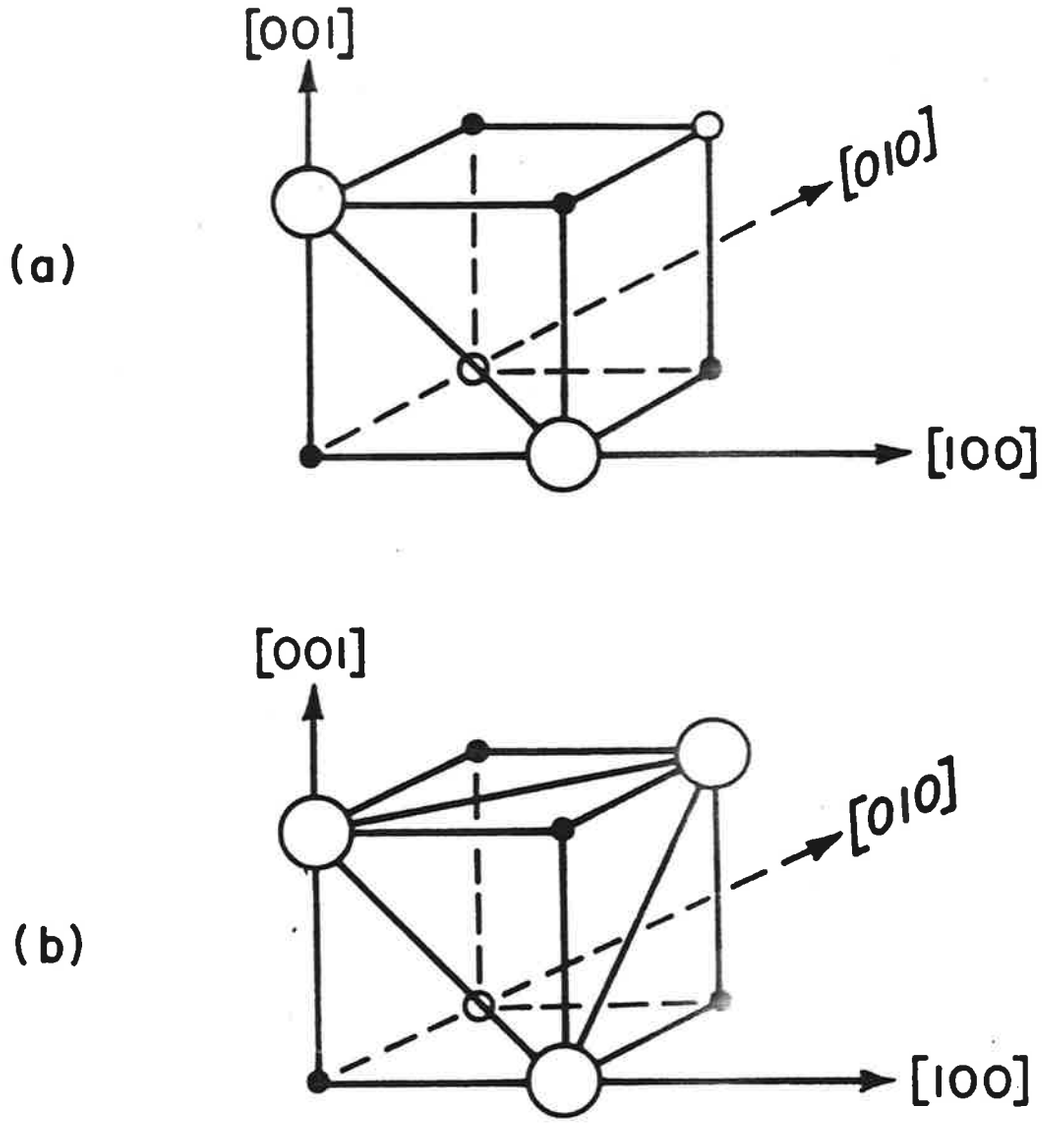


FIGURA 11: **(a)** *Modelo para o centro tipo* F_2 (M), **(b)** *modelo para o centro tipo* F_3^+ (R) *em* LiF. *Círculos negros representam íons de lítio, círculos pequenos representam íons fluoreto, e círculos maiores vacâncias de ânions.*

estado intermediário que é a captura de uma vacância por um centro F, formando o centro F_2^+. O centro F_2^+ é uma entidade positivamente carregada em relação ao cristal e é uma excelente armadilha de elétrons, após a captura do elétron o centro F_2^+ se transforma no centro F_2.

$$F + \square \longrightarrow F_2^+ + e^- \longrightarrow F_2$$

O centro F_2 também são referidos como centros M. Um diagrama dos níveis de energia do centro F_2 esta mostrado na figura 12.

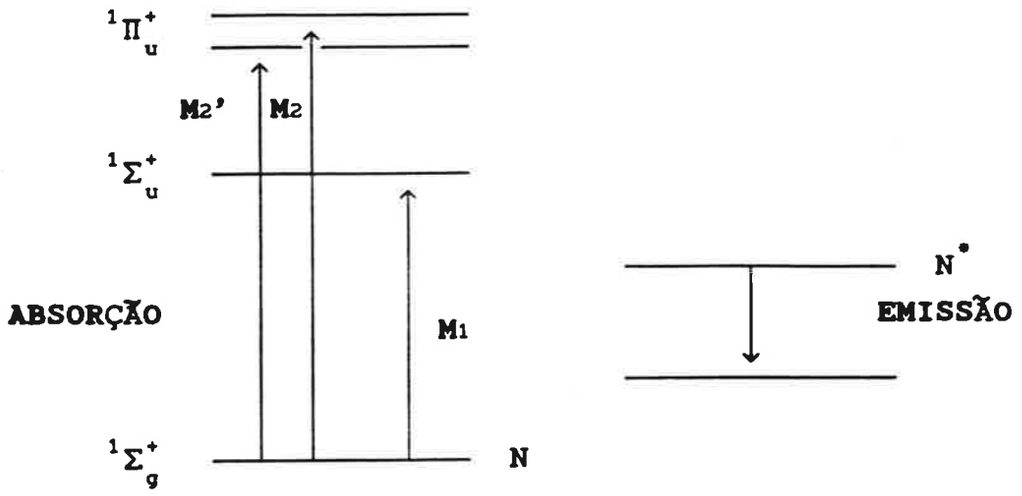


FIGURA 12: *Esquema de níveis de energia do centro F_2 em haletos alcalinos. Principais transições de absorção e emissão são mostradas.*

O centro apresenta duas bandas de absorção principais. Uma delas fica em comprimentos de onda maiores que a banda F e absorve luz polarizada paralelamente ao eixo central. Essa transição $^1\Sigma_g^+ \longrightarrow {}^1\Sigma_u^+$ corresponde a banda de absorção M_1 (no LiF localizada em 446nm e no KCl em 800nm), e pode ser atribuída a transição de um estado fundamental dos dois centros F para um estado excitado consistindo de uma combinação linear do produto de um estado 1s do centro F em um átomo e um estado $2p_z$ para outro átomo, onde z denota o eixo do centro. Outras transições do centro M incluem as bandas M_2 e M_2', e indicam transições de $^1\Sigma_g^+ \longrightarrow {}^1\Pi_u^+$. A banda, formada da sobreposição de duas componentes (M2 e M2'), fica encoberta pela banda F e é excitada perpendicularmente ao eixo F_2. A separação M2 - M2' vem inteiramente da anisotropia da rede e pode ser obtida quando os modelos de ion pontual são usados no lugar do modelo contínuo. Outras transições em energias mais altas, similares as bandas K e L no centro F, foram também observadas.

Uma interessante propriedade do centro M é a existência de um estado *tripleto* (metaestavel), com um longo tempo de decaimento de alguns minutos, luz de excitação na região da banda F induz a criação de centros F_2 *tripletos,* embora o mecanismo não seja muito claro. Se este estado é populado existem mudanças no espectro de absorção do centro M. Presumivelmente, quando uma grande fração de centros esta no estado *tripleto*, pode-se ver absorção óptica dos estados excitados *tripleto*. O estado fundamental *tripleto* está provavelmente poucas centenas de meV acima do estado fundamental *singleto*[6].

Os centros F_2 em LiF são estáveis a temperatura ambiente e tem boa qualidade óptica. Luz de excitação em 446nm produz emissão na região vermelha do espectro, em 670nm, facilmente acessível à sensibilidade espectral de fotodiodos simples. O tempo de decaimento (τ) medido para este centro é de aproximadamente 17ns[45,46], verificou-se que o tempo de decaimento independe da temperatura e da densidade de centros presentes na amostra. A partir do tempo de decaimento foi possível calcular a secção de choque de emissão do centro F_2 ($\sigma_0 = 6,9 \times 10^{-17} cm^2$).

Foi reportada a ação laser de centros F_2 em LiF à temperatura ambiente, mas apresentou-se uma desvantagem fundamental, que é a baixa estabilidade desses centros quando bombeados, aumenta-se consideravelmente a duração desses lasers com a introdução de impurezas (Mg)[47]. É reportado na literatura que o centro F_2 sofre um processo de dois fótons que o ioniza [48], convertendo-o no centro F_2^+. Pelo uso da medida de absorção rotulada será possível comprovar esses resultados. Se a superposição das bandas de absorção do estado fundamental e do primeiro estado excitado não for completa, é possível excitar seletivamente esse centro e torná-lo um meio laser ativo estável.

Foram feitas tentativas de medidas de absorção rotulada em cristais de LiF contendo centros F_2 (como descrito posteriormente), devido a pouca intensidade da luz modulada utilizada, não foi possível determinar qual o mecanismo causador da baixa establidade desses centros.

Utilizando-se uma técnica de medida de fase obtivemos o tempo de decaimento (τ) desse centro que é de 17ns, além disso, fizemos medidas do τ em função da temperatura, constatando que a variação e desprezível. Observou-se ainda que a banda de emissão (centrada em 670nm) independe da densidade de centros no cristal, bem como do tipo de radiação empregada na produção dos defeitos.

V.2 - CENTROS F_2^+

O centro F_2^+ é o único correspondente ionizado do centro F_2, sendo eficiente para lasers pulsados e contínuos no infravermelho próximo. Ele consiste de um único elétron cercado por um par de vacâncias aniônicas adjacentes ao longo do eixo [110]. Partindo-se de um cristal contendo centros agregados (F_2 e F_3) podemos produzir os respectivos centros ionizados expondo o cristal a irradiação e depois luz ultravioleta. Existem vários mecanismos propostos para a formação dos centros F_2^+ [48]:

* Fotoionização direta de centros neutros agregados;

* Captura de um buraco por um centro neutro agregado;

* Fotoionização de dois estágios, que aumenta grandemente a produção desses centros laser ativos, permitindo praticamente 100% de conversão de centros F_2 em F_2^+, embora seja necessária a criação de uma densidade igual a dos centros F_2^+ de armadilhas intrínsecas para os elétrons excedentes.

Na figura 13 está representado o diagrama de níveis de energia do centro F_2^+. Existem duas transições intensas, $1s\sigma_g \longrightarrow 2p\sigma_u$ no infravermelho e a $1s\sigma_g \longrightarrow 2p\Pi_u$ no visível. A emissão da transição visível é eliminada por uma transição não radiativa para o nível $2p\sigma_u$. Por essa e outras razões, a transição no visível não é laser ativa. Mas a transição no infravermelho é ideal para a ação laser, pois apresenta um pequeno deslocamento de Stokes, pode-se assumir que a emissão (em 910nm),

tem intensidade de oscilador ($f \cong 0,2$), tão alta quanto a absorção (em 640nm), apresenta eficiência quântica de 100% independentemente da temperatura, e o tempo de decaimento medido é de aproximadamente 28ns[49].

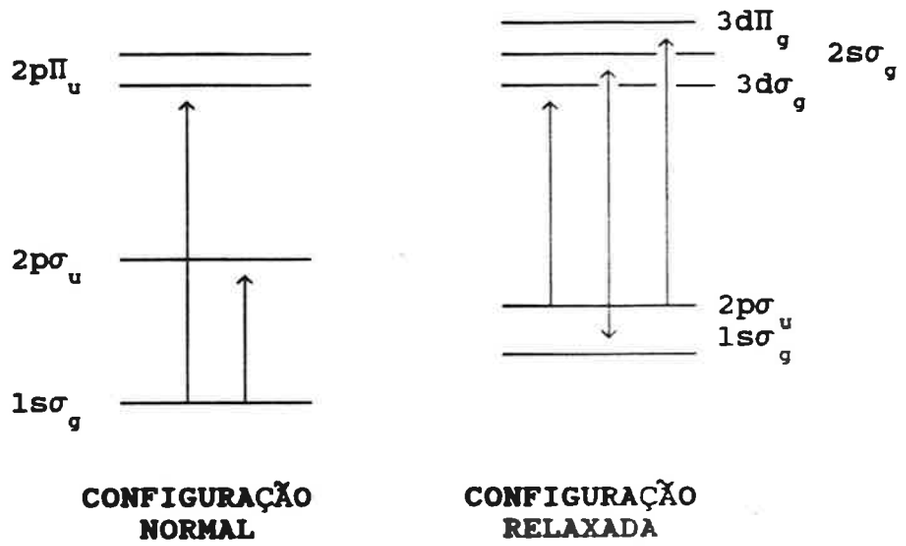


FIGURA 13: *Diagrama dos níveis de energia do centro* F_2^+.

V.3 - CENTROS F_3^+

No LiF, o centro F_3^+ consiste de 3 vacâncias de íons de haletos vizinhas, distribuídas em um triangulo regular em um plano [111] com dois elétrons armadilhados (ver figura 11). Na rede o centro F_3^+ apresenta simetria C_{3v}. As propriedades ópticas de tais centros podem ser descritas em analogia com o modelo do ion molecular H_3^+ em um meio dielétrico. Um esquema dos estados de energia mais baixos do centro F_3^+está mostrado na figura 14. A banda de absorção fundamental em 460nm é devido a transição de estado fundamental $^1A_1$ para o primeiro estado excitado ^1E. A banda de emissão em 530nm é devida a transição entre os estados relaxados.

Os centros F_3^+ também apresentam pequeno deslocamento de

Stokes (0,36 eV), tem eficiência quântica de aproximadamente 50%, tempo de decaimento de 4ns a temperatura ambiente. Apresentam ainda alta estabilidade óptica e térmica [50,51,52].

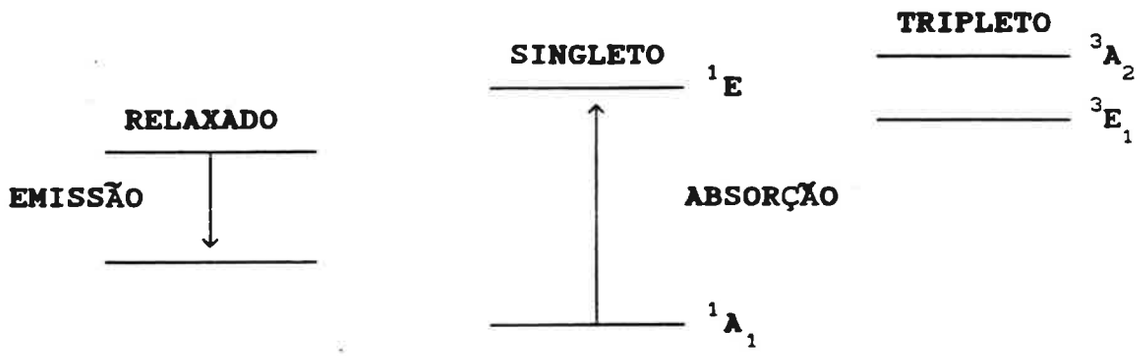


FIGURA 14: *Diagrama de níveis de energia do centro* F_3^+.

A configuração dos centros de cor compostos de duas ou três vacâncias, se pensada como vacâncias de íons negativos fazendo o papel de prótons, lembra a do hidrogênio molecular. O modelo do íon molecular H_2^+ foi proposto para calcular as energias de absorção de centros F_2^+ em cristais iônicos tais como o KCl, NaF e RbBr [53]. Esse modelo admite o cristal como um meio contínuo com uma constante dielétrica efetiva, sendo as vacâncias de íons negativos substituídas por cargas positivas puntuais. Assume-se que quando centros F, inicialmente isolados, se aproximam para formar o agregado, seus estados eletrônicos 1s interagem para formar as combinações lineares simetrizadas, originando orbitais moleculares. Esses orbitais são então preenchidos de acordo com o princípio de Pauli, e as configurações resultantes, para o estado fundamental e transições de dipolo elétrico de menor energia dos centros contendo 2 e 3 vacâncias estão esquematizadas na figura 15[54].

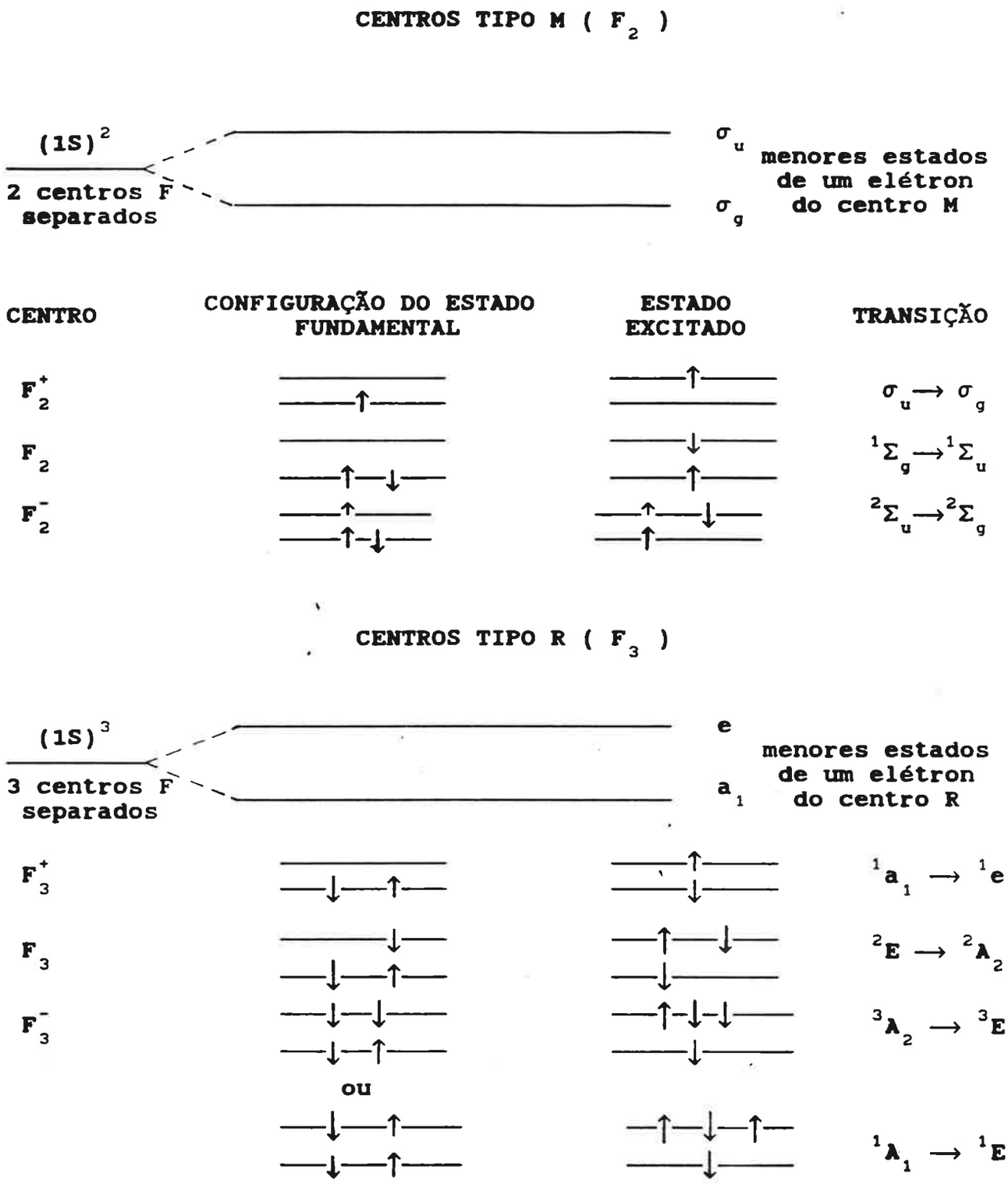


FIGURA 15: *Representação esquemática da ordenação e preenchimento de orbitais moleculares para centros* F_2 e F_3.

VI - PARTE EXPERIMENTAL

VI.1 -PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

VI.1.1 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Os cristais de KCl dopados com TlCl foram crecidos por dois métodos distintos. Uma parte dos cristais utilizados foi crescida pelo método de *Czochralski modificado*[55]. Esse método consiste em se fundir os reagentes em um cadinho e a partir de uma semente orientada de KCl iniciar o crescimento do cristal. Logo após a fusão, faz-se um super aquecimento e coloca-se a semente em contato com a superfície do material fundido. Ocorre então a fusão da parte da semente em contato, porém como ela está presa a um sistema de puxamento refrigerado à água, estabelece-se um gradiente térmico entre a semente e o material fundido. Os parâmetros de crescimento são determinados pela velocidade de puxamento da semente e podem ser avaliados visualmente. Através do controle das temperaturas, quando o equilíbrio sólido-líguido é atingido, inicia-se o crescimento do cristal com a incorporação à mesma estrutura cristalina da semente os componentes da solução.

Para evitar a presença de íons OH^- nas amostras, utilizou-se um cadinho de grafite, o que também propicía o acoplamento com a radio freguência do gerador, que então funde o material. Todo o conjunto de crescimento esta isolado por um tubo de quartzo que permite a presença de uma atmosfera controlada. No caso, utilizou-se um fluxo contínuo de gás Nitrogênio super-sêco durante o crescimento. Um controlador de temperatura foi utilizado no controle da entrega de potência do gerador para as espiras de acoplamento. Um esquema da montagem experimental é mostrado na figura 16. As amostras crescidas por esse método nos foram fornecidas pelos laboratórios *AT&T BELL*.

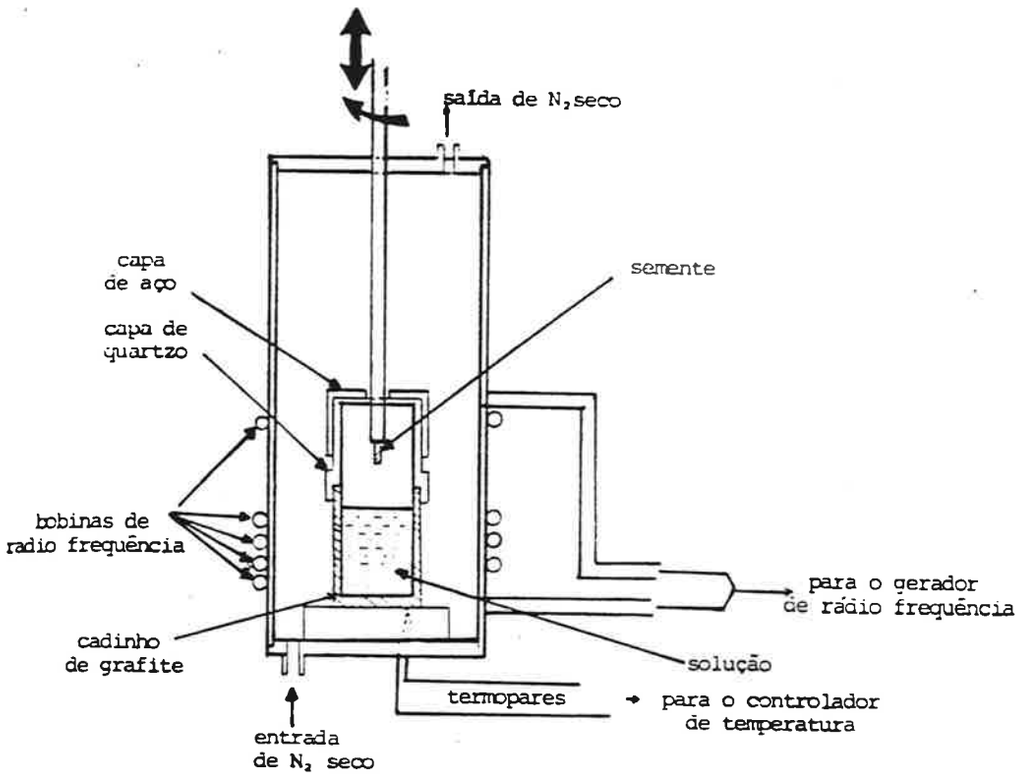


FIGURA 16: ***Diagrama do sistema de crescimento de cristais pelo método de Czochralski.***

A outra parte dos cristais utilizados foi crescida pelo método de *Bridgman estático*[56]. Se nos basearmos no esquema da figura 17, temos um forno resistivo indicado pelo número 1 que é fechado com isolante térmico, e na parte superior também temos uma tampa constituída de isolante, a parte inferior possui um suporte para o cadinho que permanece fixo, indicado pelo número 2. O número 3 indica o cadinho selado com o material em fusão dentro. O controle de temperatura será dado por um termopar colocado no interior do forno e é indicado pelo número 4. O número 5 indica a parte inferior do forno com o suporte para o cadinho. Para o funcionamento ideal desse sistema, é fundamental a obtenção de um gradiente de temperatura bem elevado. Pela diferença de temperatura ocorre a cristalização, deve-se observar que a utilização de um cadinho de forma cônica ou capilar com base afinada, favorece que o processo de cristalização, seja de uma nucleação, formando assim um monocristal. As amostras obtidas por esse método foram crescidas nos laboratórios do *IPEN/CNEN/SP*.

Foram realizadas experiências com cristais de Fluoreto de Lítio (LIF) que foram também crescidos pelo método de *Czochralski*, no *IPEN*.

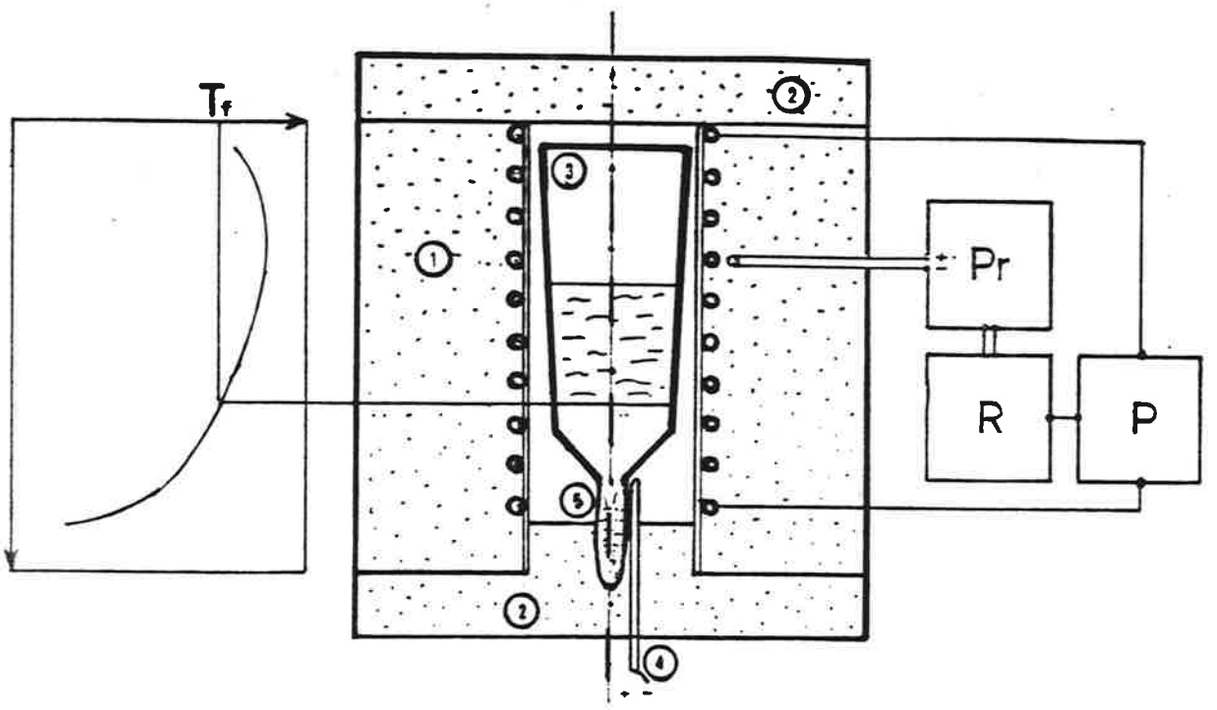


FIGURA 17: *Dispositivo experimental para crecimento de cristais pelo método de Bridgmann estático.*

VI.1.2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DO DOPANTE

Trabalhamos com cristais de KCl com concentrações variando entre 0.182 mol% de Tl e 0.3 mol% de Tl no sólido, com boa qualidade óptica. As concentrações de Tl nos cristais de KCl crescidos pelo método de *Bridgman estatico* variavam dependendo da região do cristal escolhida. O cristal, de forma cilíndrica, foi dividido em três partes (figura 18), e cada parte foi analisada utilizando-se a técnica de absorção atômica semiquantitativa. Observou-se que a concentração de Tl aumentava no sentido indicado pela seta da figura 18 . As experiências foram realizadas com amostras da região central do cristal (nível 2), possuindo 0.2 mol% de Tl.

Quanto ao raio atômico do Tl, existe espaço suficiente na rede para aceitá-lo, pois a distância cátion-ânion é de aproximadamente 3,15 Ângstrons e o raio atômico do Tl de aproximadamente 1,71 Ângstrons. Se compararmos os átomos de K^+ e Tl^+ percebemos que eles tem aproximadamente o mesmo raio iônico de 1,40 Ângstrons [57].

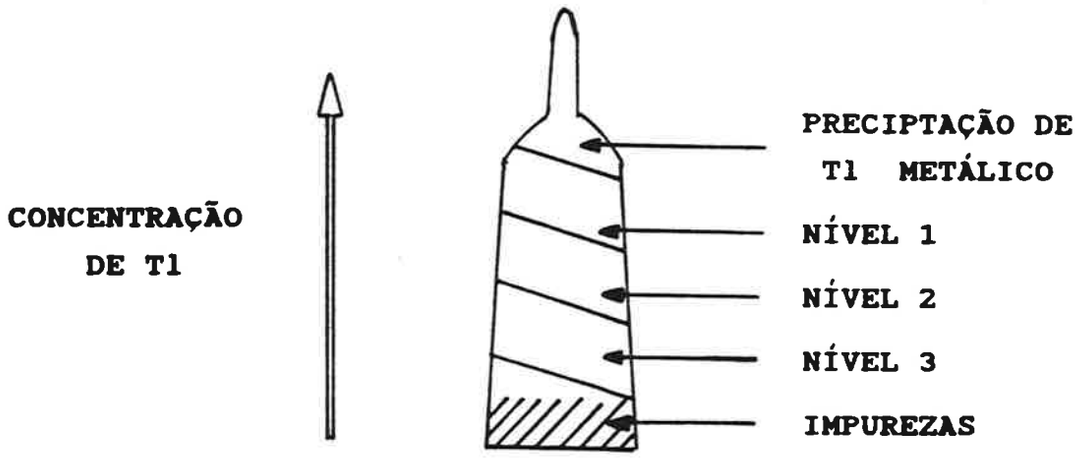


FIGURA 18: *Representação do cristal de* KCl:Tl *obtido pelo método de Bridgmann. O cristal foi dividido em* 3 *partes indicadas pelos níveis* 1, 2 *e* 3. *A seta ao lado indica o sentido de aumento da concentração de* Tl.

VI.1.3 - TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras foram preparadas clivando-se os cristais em lâminas de espessura variando entre 1 a 2 mm, apresentando área típica de 5x10 mm^2.

Depois de clivadas as amostras foram submetidas a tratamento térmico com o objetivo de eliminarmos o "*stress*" e quebrar os possíveis dímeros e outros agregados por ventura existentes na amostra.

O tratameto térmico consiste em colocarmos o cristal a uma temperatura um pouco abaixo do seu ponto de fusão por algum tempo e depois resfriarmos bruscamente.

No tratamento térmico das amostras de KCl:Tl foi utilizado um forno de platina à temperatura de 700^{0}C (ponto de fusão do KCl 768^{0}C), as amostras são colocadas numa barquinha de quartzo e introduzidas na região central do forno, permanecendo

por aproximadamente 13 minutos. O tempo de permanência do cristal no forno foi determinado através de experiências com cristais de NaI dopados com Tl (NaI:Tl), crescidos nos laboratórios do *IPEN/CNEN/SP*, com uma concentração de 10^{17} Tl/cm^3. Observamos que as perdas de Tl por evaporação ou outro processo qualquer,não eram significativas. Essa verificação foi feita através da comparação dos espectros de absorção óptica do NaI:Tl, após crescentes períodos de permanência no forno de platina (figura 19). Observa-se a banda de absorção típica do Tl em NaI (banda A) em 283nm (4,25eV). Um resfriamento rápido subsequente evita a formação de agregados. Para evitar rachaduras que podem ser produzidas na amostra por ocasião do choque térmico, colocamos as amostras primeiramente em contato com papel alumínio e depois sobre a placa de metal. Através de medidas de absorção óptica verificamos que não houveram perdas na concentração de Tl dos cristais, e também que esta técnica funciona bem na quebra de agregados (dímeros) de Tl, pois a banda de absorção correspondente ao Tl aumentou em comparação com a banda obtida anteriormente ao tratamento térmico.

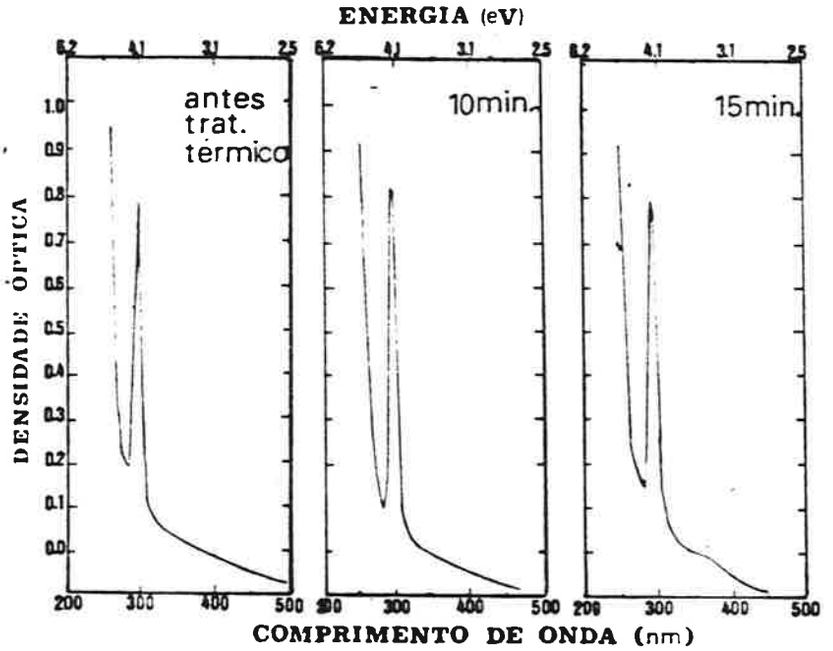


FIGURA 19: *Absorção óptica do* NaI, (a) *antes do tratamento térmico,* (b) *após* 10 *minutos no forno,* (c) *após* 15 *minutos. Observa-se a banda* A *do* Tl. *Medida feita com supressão.*

O tratamento térmico é utilizado também na recuperação de cristais já utilizados. Depois da irradiação por feixe de elétrons ou raios γ, centros de cor são formados nos cristais. A reconstituição da estrutura cristalina normal se dá por aquecimento do espécimen. Caso seja necessária a diminuição da concentração de Tl nas amostras, devemos submete-las a duas horas de permanência no forno e o resfriamento é feito lentamente.

VI.1.4 - POLIMENTO

Cristais utilizados em espectroscopia necessitam de uma boa qualidade óptica, ou seja, a superfície deve estar isenta de riscos ou buracos, que funcionam como centros espalhadores de radiação. Assim sendo, as amostras passaram por um processo de lapidação e polimento, que pode ser feito manualmente. O polimento dos cristais de KCl:Tl foi feito utilizando-se como abrasivo *LINDE B* (Al_2O_3), com granulação de 0.3 μm, sobre tecido de algodão de malha fina. Como lubrificante utilizamos alcoól etílico absoluto (P.A. - 99.5%).

Devido a higroscopicidade do KCl:Tl as amostras devem ser polidas com fluxo contínuo de gás Nitrogênio super-sêco. Para os cristais de LiF utilizamos basicamente o mesmo procedimento com a vantagem do LiF não ser higroscópico.

VI.2 - CRIAÇÃO DOS DEFEITOS

A produção de defeitos em cristais pode ser feita por vários métodos. Estudos para a determinação do processo mais eficiente para a produção de tais defeitos vem sendo feitos à várias décadas, principalmente em cristais de haletos alcalinos devido a simplicidade de sua estrurura cristalina, facilidade de produção de defeitos e sua relativa estabilidade.

Existe uma vasta literatura sobre os efeitos dos danos de radiação em cristais isolantes. A formação de defeitos obedece certos princípios fundamentais. O primeiro desses princípios é que qualquer que seja a fonte de dano, seja ela luz ultravioleta, raios X, raios γ, ou elétrons de alta energia, seu primeiro efeito é a produção de pares elétron-buraco. Em cristais isolantes , como os haletos alcalinos, isto significa arrancar elétrons dos ânions. O segundo princípio é que a reconbinação elétron-buraco leva primeiro a formação do chamado exciton auto-aprisionado[58]. Na formação dos centros F, que pode resultar do decaimento de tais éxcitons, um átomo de haleto neutro é ejetado em uma posição intersticial, sendo que o elétron remanescente permanece armadilhado na vacância aniônica criada[59]. A estabilização se dá através de interações com deslocamento e a formação de moléculas X_2 (X representa o haleto).

VI.2.1 - ELÉTRONS

Dentre os processos de criação de defeitos, a utilização de feixe de elétrons é a que mais rapidamente produz grandes quantidades de defeitos (centros F e agregados). Utilizamos para a irradiação das amostras um acelerador linear de elétrons (*DINAMITRON* - modelo EOD - 10210) do *IPEN/CNEN/SP*. O feixe produzido, de energia 1.5 MeV, é suficiente para permitir uma penetração em toda a profundidade das amostras (1 a 3 mm). A intensidade de corrente (I) do feixe utilizada era de aproximadamente $20\mu A/cm^2$. A dose de irradiação obtida com o feixe de elétrons é dada por:

$$D = \frac{K \times I(mA) \times t(s)}{L\ (cm)} \qquad (1)$$

onde L = 112cm é a amplitude do movimento pendular do feixe de elétrons com freguência 100 Hz na superfície da esteira de apoio das amostras, e K = 42,3 é uma constante para elétrons de 1,5MeV. Sendo o diâmetro do feixe Φ = 2.5 cm, a área varrida pelo feixe de elétrons sobre a esteira fica sendo:

$$A = \Phi \times L = 280cm^2 \qquad (2)$$

o tempo de irradiação é dado em segundos.

As amostras foram irradiadas durante 20 minutos por face, acumulando uma dose de 181.28 MRad, visando a utilização das mesmas como cristais lasers. As amostras utilizadas exclusivamente para espectroscopia foram irradiadas durante 5 minutos por face, acumulando uma dose de 45.32 MRad, pois para espectroscopia não há necessidade de altas densidades de centros. Durante a exposição as amostras eram envoltas em papel alunínio para que não houvesse incidência de luz nas amostras, também para a proteção das superfícies previamente polidas das mesmas e dissipação térmica durante a irradiação.

A irradiação das amostras é feita à baixas temperaturas para previnir, ou ao menos controlar, a formação de centros mais complexos. Com esse intuito utilizamos dois sistemas de refrigeração durante a irradiação.

No primeiro sistemas as amostras são refrigeradas por um fluxo de N_2 super-sêco, proveniente de um cilindro do gás, que é levado por um tubo "*poly-flo*" até uma serpentina, formada de um tubo de cobre de 1/4 de polegada, imersa num "*dewar*" contendo N_2 líquido. Da outra extremidade da serpentina sai um outro tubo "*poly-flo*" que esta ligado a uma barquinha de cobre, onde estão dispostas as amostras. O fluxo de N_2 super-sêco percorre este sistema chegando à barquinha à baixas temperaturas. O

acompanhamento da temperatura é feito através de um termo-par (cobre-constantã) colocado na barquinha. As amostras são fixadas na barquinha com graxa de vácuo, e para garantirmos que o fluxo chegue a todas as amostras, cobrimos a barquinha com papel alumínio. Com este sistema alcançavamos temperaturas de aproximadamente -120°C. Um esquema do sistema está mostrado na figura 20.a.

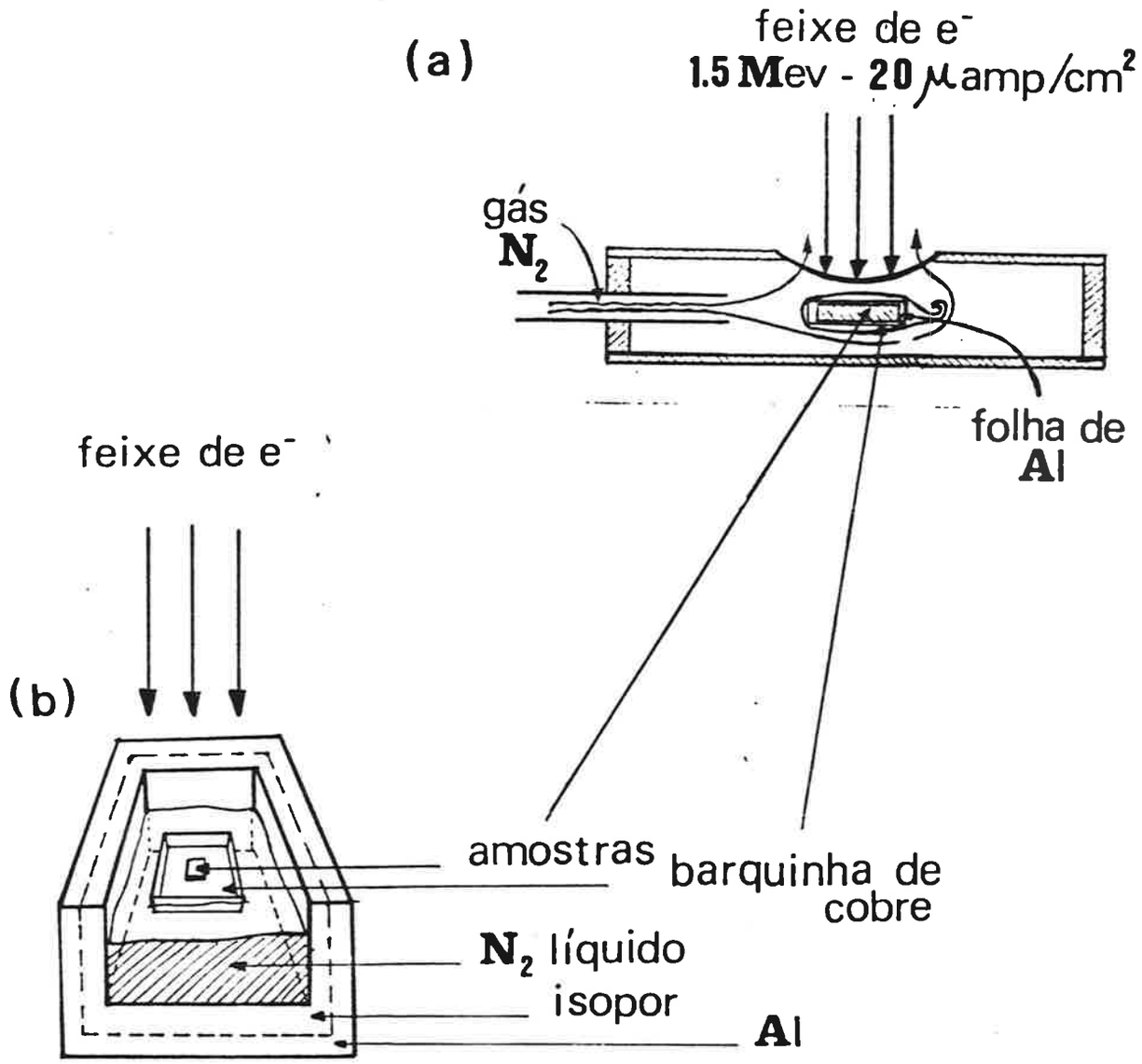


FIGURA 20: *Aparato simples para resfriamento dos cristais durante a irradiação com feixe de elétrons.* **(a)** *Através de um fluxo de* N_2 *super-sêco.* **(b)** *Por contato com o* N_2 *líquido.*

O segundo sistema de refrigeração se mostrou mais eficiente, pois com ele chegavamos à temperatura do N_2 líquido. Nesse caso a irradiação das amostras era feita utilizando-se uma cuba de alumínio, revestida internamente de isopor, onde é colocado o N_2 líquido. As amostras são dispostas numa barquinha de cobre que fica em contato com o N_2 líquido, dessa forma garantimos que as amostras estejam à temperatura do N_2 líquido. O esquema esta na figura 20.b.

A irradiação com elétrons de alta energia acarreta a formação de centros F, com densidades de aproximadamente 10^{18}centros/cm^3. Após a irradiação os cristais são armazenados à temperatura do N_2 líquido, pois a essa temperatura os centros de cor formados durante a irradiação são estáveis, e mantidos no escuro.

VI.2.2 - RAIOS GAMA

Os defeitos também podem ser criados por irradiação γ, utilizando uma fonte de ^{60}Co (*GAMMACELL* 220 da Atomic Energy of Canada Limited), apesar de ser um processo lento de formação de centros, dose igual a 1.08×10^5 Rad/h, permite uma completa penetração em cristais mais espessos, e é conveniente principalmente para a formação de centros F_2^- em LiF à temperatura ambiente.

VI.2.3 - COLORAÇÃO ADITIVA

Como citamos anteriormente a produção de defeitos também pode ser feita por coloração aditiva[60].

Um cristal contendo centros F é quimicamente equivalente a um cristal perfeito mais um excesso estequiométrico de metal alcalino; portanto, coloração aditiva envolve indução do cristal em equilíbrio com um banho de vapor alcalino. A densidade de equilíbrio N_0 dos centros F é determinada pela simples equação de solubilidade,

$$N_0 = \alpha N' \quad (3)$$

onde N ' e a densidade de vapor do metal, e α é a constante de solubilidade, que é somente fracamente dependente com a temperatura. Para o KCl colorido em vapor de K a 600°C, α = 2.3.

A temperatura usada para a coloração aditiva deve ser menor que o ponto de "*melting*" do cristal e maior que a temperatura que favoreça a formação de coloides. Por exemplo, no KCl, o ponto de "*melting*" é 768°C e os coloides começam a se formar em temperaturas menores que 400°C[61]. Exposições por aproximadamente 30 minutos ou mais ao vapor resultam na coloração uniforme do cristal.

Quando aplicada na criação de centros F_A, a coloração aditiva é perfeita pela estabilidade do seu produto final. Entretanto, para cristais dopados com certas impurezas, a coloração aditiva leva a formação de coloides[27] e não deve ser usada.

Centros de $Tl^0(1)$ não podem ser criados por processos de coloração aditiva, os quais meramente deixam o cristal numa cor marrom escura. Aparentemente os íons Tl^+, por causa de sua alta eletroafinidade, são reduzidos a átomos de Tl^0 os quais se agregam para formar uma suspensão coloidal no cristal.

Nas amostras de KCl:Tl onde realizamos coloração aditiva, à temperatura de 700°C e pressão de 18mBar, durante 15 minutos, formou-se uma camada de Tl metálico nas superfícies, enquanto o interior continuava transparente. As análises foram feitas por difração de RX, uma vez que os processos convencionais de absorção óptica não eram possíveis devido a total absorção do cristal enegrecido externamente.

Foram apresentados resultados de coloração aditiva de cristais de KCl levemente dopados com Tl^+ [62] (menos do que 0,001 mol%), em condições dráticas de coloração (100 torr - 2 horas). O cristal apresenta 3 áreas distintas: uma faixa de

aproximadamente 2,5mm apresentando tonalidade azulada, outra com tom amarelo escuro, apresentando uma banda de absorção em 290nm, além da banda F (536nm), e outra região que permaneceu incolor contendo o Tl^+ (sem reagir).

VI.2.4 - FORMAÇÃO DE AGREGADOS

Para a criação de qualquer centro de cor primeiramente são formados os centros F, seja por coloração aditiva ou submetendo-se o cristal a danos de radiação. A formação de centros mais complexos[63] (F_2, F_2^-, F_3, etc.) resulta de um simples processo de agregação. Excitação óptica de centros F na temperatura ambiente ou próxima a ela podem inciar esses processos. Ionização térmica de centros F ópticamente excitados então resultam na formação de pares de centros F^- e vacâncias vazias. À temperaturas suficientemente altas ($T > -40^oC$), as vacâncias vazias movem-se através da rede até encontrarem outro centro F ou um íon metálico estranho. A recaptura de um elétron de um centro F^- ópticamente ionizado pela vacância então leva a formação de centros F_2 em primeiro caso, ou a formação de centros F_A (ou F_B) no segundo caso.

Se a concentração de íons metálicos estranhos é várias ordens de magnitude maior do que a de centros F, uma conversão praticamente completa pode ser feita, com centros F_A quase que exclusivamente como produto final. Então, a criação de centros F_2 é mais eficiente em cristais com baixas concentrações de impurezas. Todavia, centros F_2 são sempre acompanhados por quantidades substanciais de agregados mais altos, tais como centros F_3 e F_4.

A agregação também ocorre durante os danos de irradiação a temperatura ambiente ou próxima, ou com o aquecimento do cristal posteriormente à irradiação à baixas temperaturas. Então não é necessário excitar ópticamente os cristais, pois a irradiação sozinha produz muitas vacâncias aniônicas vazias (os elétrons correspondentes são armadilhados por vários defeitos e impurezas). Então, consideráveis densidades de centros

agregados, tais como F_2 e F_2^+, são automaticamente produzidas em cristais irradiados.

VI.2.5 - FORMAÇÃO DE CENTROS $Tl^0(1)$

Cristais de KCl contendo aproximadamente 0.2 mol% de TlCl são os mais indicados para a formação de centros de $Tl^0(1)$ visando a ação laser. Concentrações mais altas de Tl levam a formação de quantidades significantes de pares de íons de Tl e outros ageregados, sendo que alguns destes podem prejudicar a ação laser.

Para a formação de centros de $Tl^0(1)$, como em outros centros, é necessária a criação prévia de grandes quantidades de centros F ($\sim 10^{18}/cm^3$), os quais são criados por irradiação com feixe de elétrons (1.5 MeV, 10 - 50 $\mu A \times min/cm^2$) de cristais resfriados a temperaturas menores que -100^oC (173K).

Excitamos ópticamente os cristais de KCl:Tl com luz branca de alta intensidade (lâmpada de microscópio, Hg, Xe ou halogênio), sintonizada na banda F através de filtros de absorção (GG475 e KG3), durante um intervalo de tempo de 10 a 15 minutos. Utilizou-se como temperatura de fotoconversão $T \cong -30^oC$, que representa um compromisso entre permitir a mobilidade das vacâncias e inibir a dissociação dos centros de $Tl^0(0)$, cuja temperatura de estabilidade é 290 K (17^oC)[64].

Durante a excitação vários processos tem lugar:

(1) Os íons de Tl^+ capturam elétrons de centros F ionizados, tornando-se Tl neutros, ou centros $Tl^0(0)$.

(2) As vacâncias aniônicas resultantes movem-se através do cristal até encontrarem e se ligarem, através de atração de Coulomb, a centros de $Tl^0(0)$, completando a formação de centros de $Tl^0(1)$[65].

Devido a essa dependência da formação dos centros de $Tl^0(1)$ com a temperatura, pode-se esperar que o mecanismo de

formação desses centros seja o descrito acima, embora existam outros caminhos alternativos. Por exemplo, alguns centros de $Tl^0(0)$, são formados durante a irradiação e posteriormente se associam a uma vacância; ou ainda, centros de $Tl^+(0)$ formados também durante a irradiação, posteriormente capturando um elétron[15].

A criação de centros de $Tl^0(1)$ também é possível se o elétron do centro F é primeiramente armadilhado por um outro centro F para formar um centro F', e então a vacância aniônica resultante move-se por difusão ativada térmicamente para encontrar o íon Tl^+ e formar o centro $Tl^+(1)$, finalmente o elétron do centro F' é térmicamente despreendido e armadilhado pelo $Tl^+(1)$ para formar o centro de $Tl^0(1)$. Esse processo é semelhante a formação do centro F_A [65].

A formação dos centros de $Tl^0(1)$ pode ser determinada por medidas de absorção óptica do cristal. Inicialmente é feito um espectro de absorção óptica do cristal após a irradiação com elétrons de alta energia. Após a realização de uma fotoconversão, um novo espectro de absorção óptica é feito, caso a densidade de centros F seja alta, é feita uma outra fotoconversão, e assim por diante até que a conversão dos centros F em centros de $Tl^0(1)$ seja suficiente para nossos estudos.

Observa-se que essa conversão é muito eficiente, sendo que mais da metade dos centros F destruídos é usada na formação de centros de $Tl^0(1)$, embora outros centros associados ao Tl também sejam formados (por exemplo, $Tl_2^0(1)$), ou simplesmente os centros F podem ser aniquilados, restaurando a rede.

Terminado o processo de criação dos centros, esses são estáveis a temperatura ambiente, e portanto os cristais podem ser manuseados (com luvas, devido a higroscopicidade do KCl), e o polimento pode ser terminado, no sentido de melhorar a qualidade da superfície, usando-se lâmpadas para laboratório fotográfico como fontes de luz.

VI.3 - DESCRIÇÃO DO CRIOSTATO

Os centros de $Tl^0(1)$, assim como grande parte dos centros de cor laser ativos, quando bombeados ópticamente à temperatura ambiente são destruídos. Por esse motivo foi desenvolvido um sistema de refrigeração para trabalharmos com o cristal. As medidas poderiam ter sido feitas com um criostato da *Jannis Research Company* (modelo 8 DT)[66] disponível em nossos laboratórios, mas este apresentava uma série de inconveniências. Uma delas é que o intervalo de tempo para o cristal ir da temperatura ambiente até a do N_2 líquido era muito grande, cerca de duas horas, sendo que nesse período poderiam se formar agregados no cristal por efeito de temperatura, ou ainda, ocorrer a destruição parcial dos centros de $Tl^0(1)$. Outra desvantagem esta relacionada com as dimensões do criostato *Jannis*, sendo difícil o acoplamento do mesmo nas montagens experimentais usadas (excitação, emissão ...). Levando em consideração os fatos mencionados acima, optou-se pela construção de um sistema mais adequado.

Desenvolveu-se um criostato que se divide em duas partes, a câmara que contém o cristal e o reservatório de N_2 líquido, como pode ser visto na figura 21.

A câmara onde o cristal é colocado foi projetada de maneira a se encaixar perfeitamente ao espectrofotômetro *CARY* (modelo 17 D), facilitando as medidas de absorção óptica. Além disso, suas janelas então dispostas na altura padrão de realização das medidas espectroscópicas, ou seja, além da absorção óptica, as medidas de emissão, excitação e absorção rotulada, foram feitas nessa câmara.

Utilizou-se a câmara espectroscópica na fotoconversão de amostras com grande eficiência, devido a rapidez na qual a temperatura de fotoconversão era atingida, e também pela facilidade de visualização do processo.

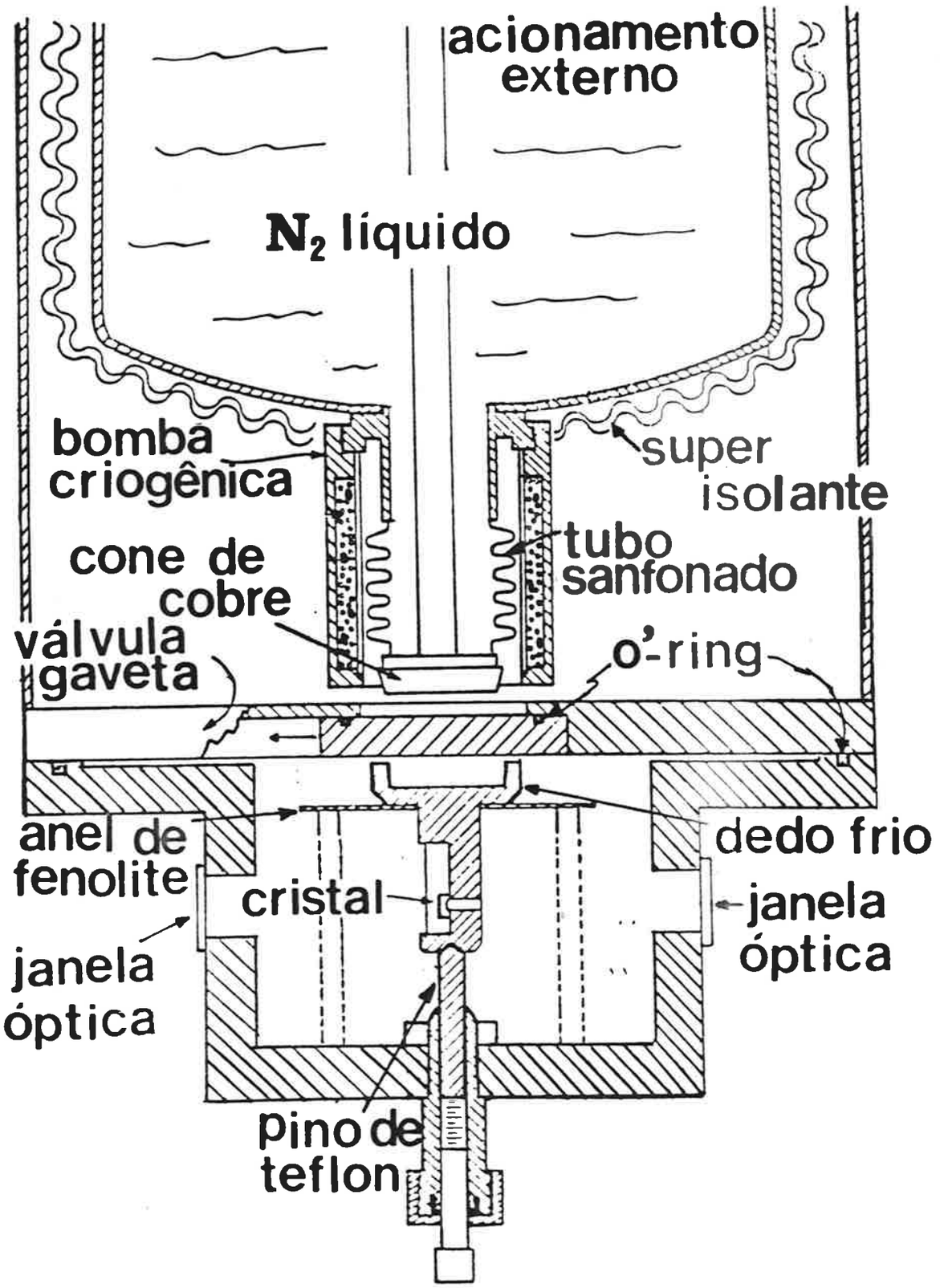


FIGURA 21: *Esquema da câmara que contém o cristal e o criostato. Pelo movimento do cone de cobre temos o acoplamento com o dedo frio, levando o cristal à temperatura de* N_2 *líquido (77k).*

A câmara é formada basicamente de um cilindro de ferro de diâmetro 13 cm contendo janelas ópticas para a passagem da luz. A parte superior desse cilindro é soldada a uma placa circular de 22cm de diâmetro com uma abertura no centro (onde o cilindro é encaixado), esta placa possui um canal de *o'ring* possibilitando, quando acoplada ao reservatório de N_2 líquido, uma vedação adequada (vácuo). Na base inferior do cilindro temos uma válvula por onde é possível se fazer vácuo. Alcançado o vácuo desejado, podemos fechar a válvula isolando a câmara do sistema de vácuo; dessa maneira, evitamos efeitos de vibrações provenientes da bomba de vácuo em nossas medidas. Outra vantagem é que temos a liberdade de transportarmos a câmara para outros lugares, independentemente do sistema de vácuo. Ainda nessa base temos um medidor de pressão (termopar) e um sistema posicionador de amostras, ele consiste de um parafuso e de um pino de *teflon* que em contato com o porta-amostras, possibilitam movimentos na direção vertical, para a escolha do ponto ótimo do cristal.

O porta-amostras, ou seja, o suporte ao qual o cristal é preso, é feito de cobre para boa condutividade térmica. A fixação da amostra é feita por uma placa com molas parafusada ao suporte, essa placa, também de cobre, possui um orifício alinhado com um orifício feito no porta-amostras, permitindo a passagem da luz. O porta amostras é preso a dois postes por um anel de fenolite que permite a flexibilidade de movimentos na direção vertical, através do parafuso posicionador de amostras. Para ser refrigerado esse suporte tem em seu corpo um rebaixo cônico, ao qual é encaixado o dedo frio. Para o controle da temperatura dentro da câmara temos uma resistência ("*heater*") que permite a variação da temperatura deste 77 K até a temperatura ambiente. A monitoração é feita com um termo-par de *chromel-alumel* (ou *cobre-constantã*). A essa câmara espectroscópica é acoplado um recipiente mantido à vácuo que contém N_2 líquido (criostato), esse reservatório é independente da câmara pois possui uma válvula tipo gaveta que permite, após a evacuação, que ele seja totalmente isolado da câmara. Para acoplá-lo ao suporte do cristal, ele possui um dedo frio retrátil que, uma vez aberta a válvula, pode ser deslocado na vertical. Esse acionamento é possível devido ao fato de que o dedo frio é preso ao corpo do recipiente para N_2 por um tubo sanfonado

bastante flexível. Esse dedo frio também é cônico, e ajusta-se perfeitamente à superfície do suporte do cristal. Dessa maneira, quando o dedo frio à temperatura do N_2 líquido, toca a suporte do cristal que esta a temperatura ambiente esse último se contrai formando um excelente contato mecânico. Para que seja possível quebrar esse contato mecânico e separar o suporte do cristal do dedo frio, existe uma porca soldada ao dedo frio junto com um tubo que pode ser acionado externamente. Pelo exterior desse tubo passa uma haste de aço com uma rosca na ponta. Por acionamento externo essa haste pode ser rosqueada na porca, fazendo pressão sobre o porta amostras. Essa pressão entre o porta-amostras e a haste, conseguentemente entre o porta amostras e o dedo frio, quebra o lacre. Após a separação, a válvula gaveta pode ser fechada e o reservatório de N_2 líquido não será afetado quando o cristal for trazido à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Esse processo possibilita uma troca rápida de amostras, que era um dos objetivos da construção desse novo sistema de refrigeração. Com a câmara espectroscópica acoplada ao reservatório de N_2 líquido conseguimos chegar a temperatura do N_2 líquido em aproximadamente 30 minutos.

Possuíamos dois reservatórios de N_2 líquido (criostatos) que podiam ser acoplados à câmara espectroscópica, um deles com capacidade para 4 litros de N_2 líquido conservando-os por aproximadamente 6 horas, e outro com capacidade para 6 litros permitindo a manutenção dos cristais a baixas temperaturas por 67 horas, sem reposição de N_2.

A visível diferença entre os dois criostatos é resultante da reprodução do primeiro, corrigindo as falhas observadas, possibilitando a construção de um sistema muito mais eficiente. Por exemplo nas paredes internas do segundo criostato foram colocadas dezenas de folhas de "*mylar*" aluminizadas para aumentar o isolamento térmico, diminuindo-se dessa maneira a perda de N_2 líquido do "*dewar*". Podemos ainda aproveitar o criostato como bomba de vácuo criogênica, colocando-se em contato com o reservatório de N_2 líquido uma jaqueta (interna) com uma tela de aço contendo absorvedor molecular ("*molecular sieve*"). Dessa maneira o criostato pode ser mantido evacuado simplesmente

mantendo-se cheio o reservatório de N_2 líquido. Isso possibilita o transporte do criostato independentemente do sistema de vácuo, como no caso das medidas de absorção ópticas no *CARY*.

VI.4 - MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Foram realizadas medidas de absorção óptica com a intenção de se determinar quais os centros de cor presentes nas amostras bem como a concentração desses centros.

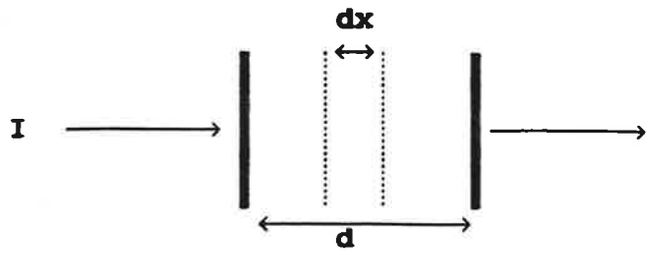
Para tais medidas utilizamos um espectofotômetro de duplo feixe, da *Varian*, *CARY* (modelo 17D). A região espectral de abrangência deste aparelho vai de 190nm (ultravioleta) a 2500nm (infravermelho). A região espectral que compreende a faixa de 400 a 2500nm é excitada por uma lâmpada de filamento de tungstênio e a região de 190 a 400nm por uma lâmpada de arco de deutério. Este espectofotômetro possui dois detectores, uma célula fotocondutora de PbS no intervalo entre 700 e 2500nm e uma fotomultiplicadora entre 190 e 700nm. A seleção de comprimento de onda é feita por um monocromador. Os espectros de absorção óptica são obtidos através da comparação entre dois feixes, um que atravessa a amostra (I) da qual se deseja o espectro e o outro que atravessa um material de referência (Io) que no caso foi o ar.

Como resultado da medida, ou seja, da comparação entre os dois feixes, o que se obtem é a densidade óptica de absorção pelo material em função do comprimento de onda da radiação.

A densidade óptica (DO) é definida como sendo:

$$DO = \log \frac{Io}{I} \qquad (1)$$

onde I/Io é a transmitância (T). A densidade óptica de absorção está relacionada ao coeficiente de absorção da amostra "α", definido em termos da radiação incidente e a fração dI absorvida pelo material em uma espessura dx.



$$dI = - \alpha I dx \qquad (2)$$

Integrando em toda a espessura d do cristal, temos:

$$I = I_0 \exp (- \alpha d) \qquad (3)$$

A constante de absorção α do material expressa em função da densidade óptica é obtida substituindo-se a expressão acima em DO :

$$\alpha = \frac{2,303 \ DO}{d(cm)} \qquad (4)$$

O coeficiente de absorção (α) normaliza os dados obtidos com relação ao efeito de espessura. Podemos definir α, para baixas intensidades, como:

$$\alpha = \sigma_a N_0 \qquad (5)$$

onde σ_a é a secção de choque de absorção e N_0 a densidade de centros por cm^3, logo a densidade óptica pode ser escrita como:

$$DO = \sigma_a N_0 d \log e \qquad (6)$$

Na figura 22 temos um espéctro de absorção a temperatura ambiente de uma amostra de KCl:Tl [amostra 01 - 0,3 mol% - espessura 1,5mm] antes da irradiação (com supressão 1,5). Observamos os picos devido a absorções do Tl em aproximadamente 194, 208, 246 e 260nm. Podemos identificar as bandas do Tl^+, banda A em 246,52nm (5,03eV), banda B em 208,7nm (5,94 eV) e a banda C em 194,97nm (6,36eV). A banda em 260nm foi atribuída a um agregado de Tl[6].

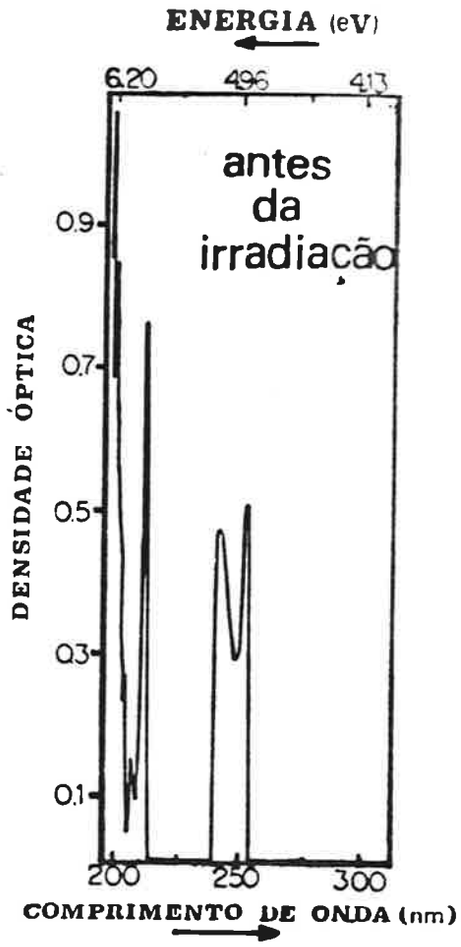


FIGURA 22: ***Espectro de absorção óptica do KCl:Tl à temperatura ambiente, antes da irradiação.***

Após a irradiação com feixe de elétrons, fizemos uma nova medida de absorção óptica da amostra, obtendo-se a curva tracejada do espectro da figura 23, com a amostra a - 196°C (77K). Observa-se a formação de uma grande quantidade de centros F (536nm), provocando a saturação na medida, além da formação de agregados. A banda correspondente aos centros de $Tl^0(1)$, centrada em 1040nm, apresenta densidade óptica de 0,28, mesmo antes da fotoconversão dos centros F. Após a fotoconversão observamos o aumento da banda de $Tl^0(1)$, densidade óptica igual a 0,52, e a simultânea diminuição da banda F, que pode ser notada pela diminuição da banda K (450nm), como mostrado na curva cheia da figura 23 . A concentração de centros de centros de $Tl^0(1)$ obtida para esta amostra foi de 1,77 x 10^{17} centros/cm^3. Observamos ainda nesse espectro uma banda de absorção com pico em 635nm correspondente a um defeito associado ao Tl, o centro de $Tl_2^0(1)$. Este centro possui mais duas bandas de absorção centradas em 800nm e 1070nm[25,34]. A banda em 800nm que aparece no espectro pode indicar tanto a presença do centro $Tl_2^0(1)$ como a de centros

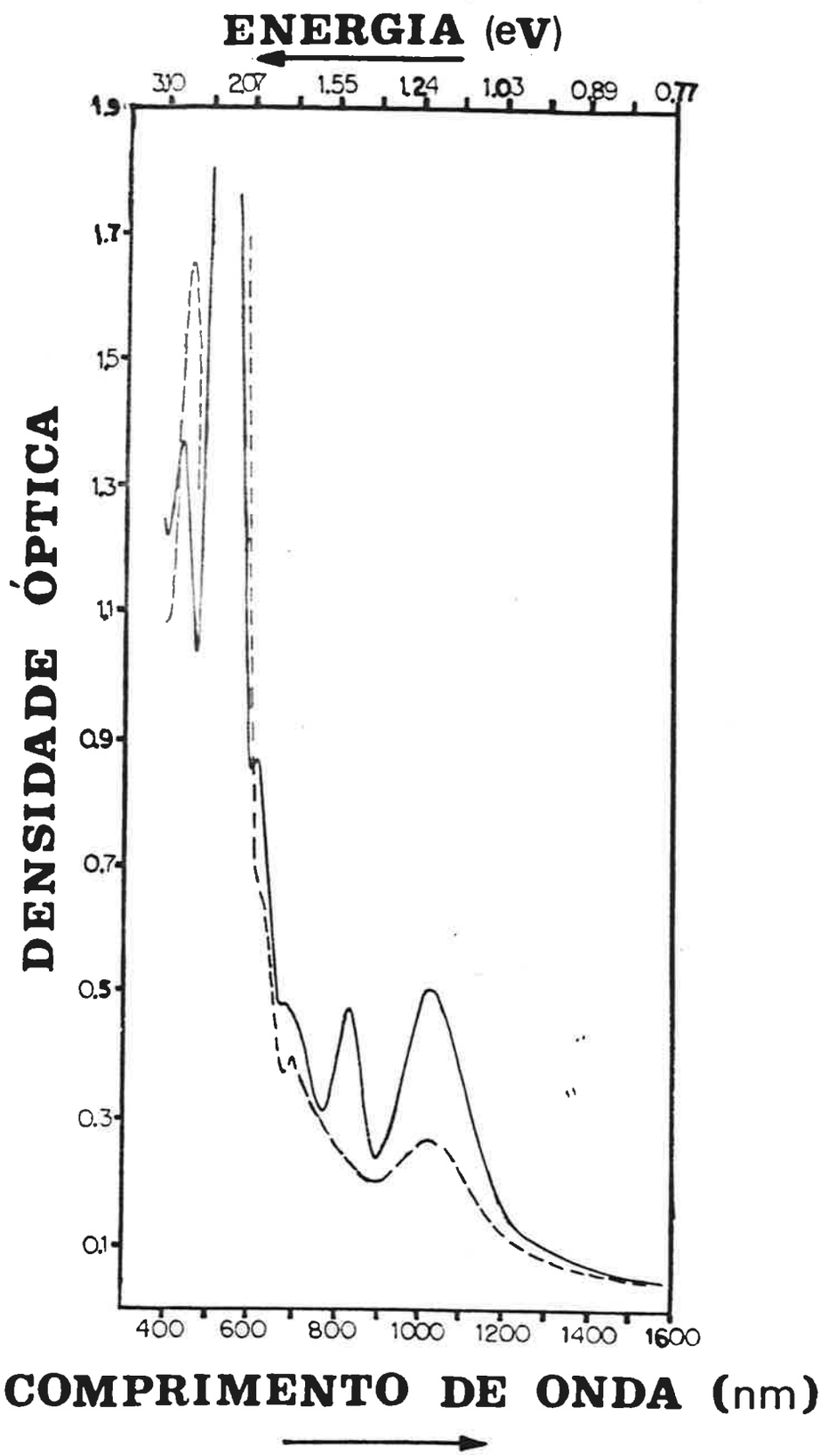


FIGURA 23: *Espectro de absorção óptica do* KCl:Tl, *irradiado com elétrons, à temperatura de 77K, antes da fotoconversão (linha tracejada) e após a fotoconversão (linha cheia).*

F_2, que absorvem nesse mesmo comprimento de onda. A banda de 1070nm é a menos intensa das 3 bandas correspondentes a esse centro, e não foi detectada.

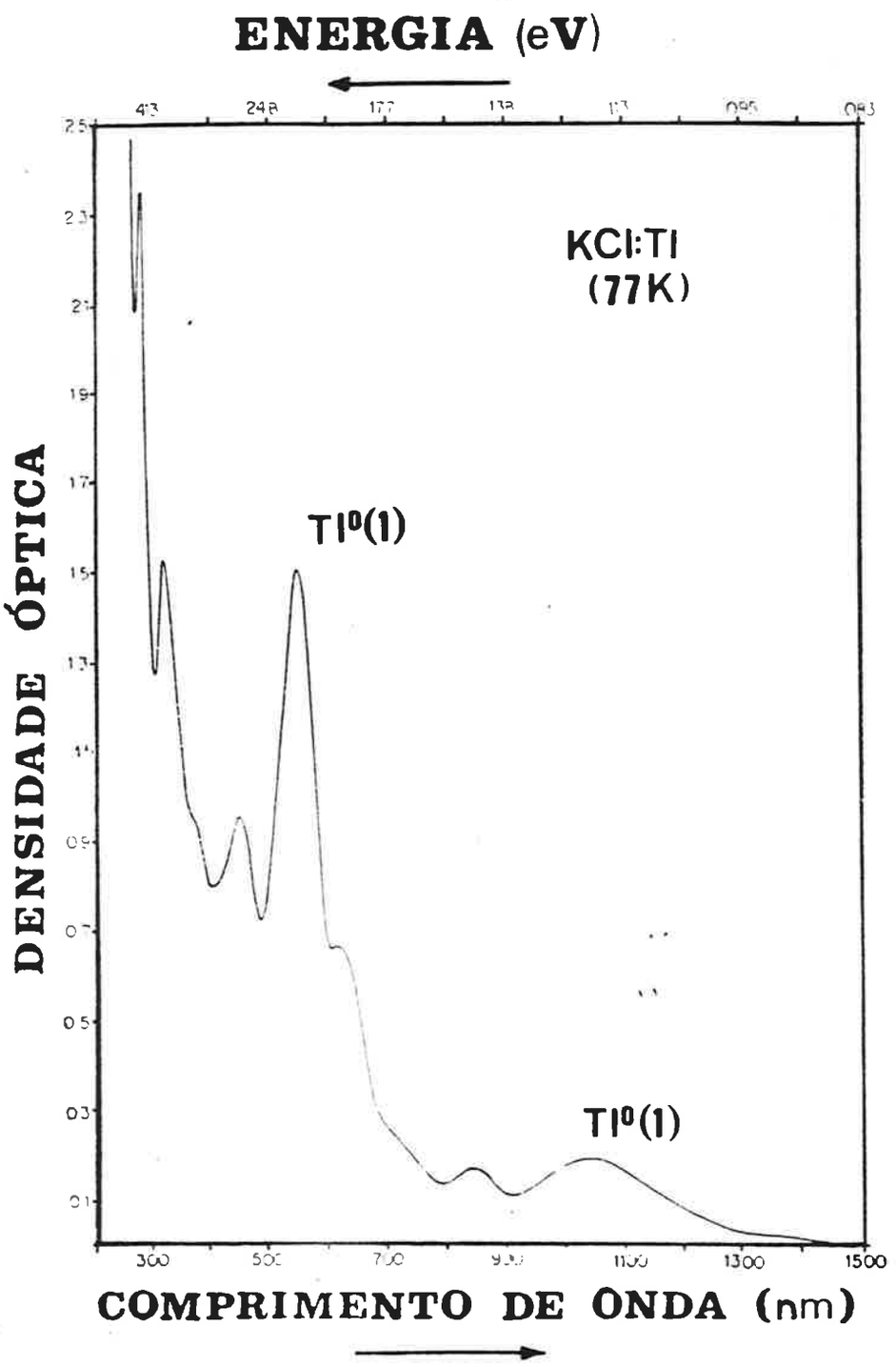


FIGURA 24: *Espectro de absorção óptica típico de um cristal de* KCl:Tl, *evidenciando as bandas pertencentes ao centro de* $Tl^0(1)$, *além de outras correspondentes a defeitos associados ao* Tl. *Note que a banda em* 550nm *não é a banda* F.

Na figura 24 temos um espectro típico de absorção de uma amostra de KCl:Tl, irradiada com elétrons e fotoconvertida, à temperatura de N_2 líquido (77K). Nesse espectro podemos distinguir as bandas pertencentes ao centro $Tl^0(1)$ e comparar suas intensidades.

A banda em 1040nm corresponde a transição laser do $Tl^0(1)$, em 550nm temos a banda mais intensa do $Tl^0(1)$ que nesse espectro aparece bem definida e, a banda de 340nm de menor intensidade que foi identificada no espectro de absorção rotulada como pertencente ao mesmo centro. Além dessas bandas, notamos as bandas correnpondentes ao centro de $Tl_2^0(1)$, uma com pico em 635nm que corresponde a transição mais intensa do $Tl_2^0(1)$, e a outra em 800nm que pode representar a sobreposição da banda correspondente a absorções dos centros F_2 e a banda do centro $Tl_2^0(1)$. A banda centrada em 460nm pode indicar a presença de centros Tl_2^+, apesar de estar muito próxima a banda K.

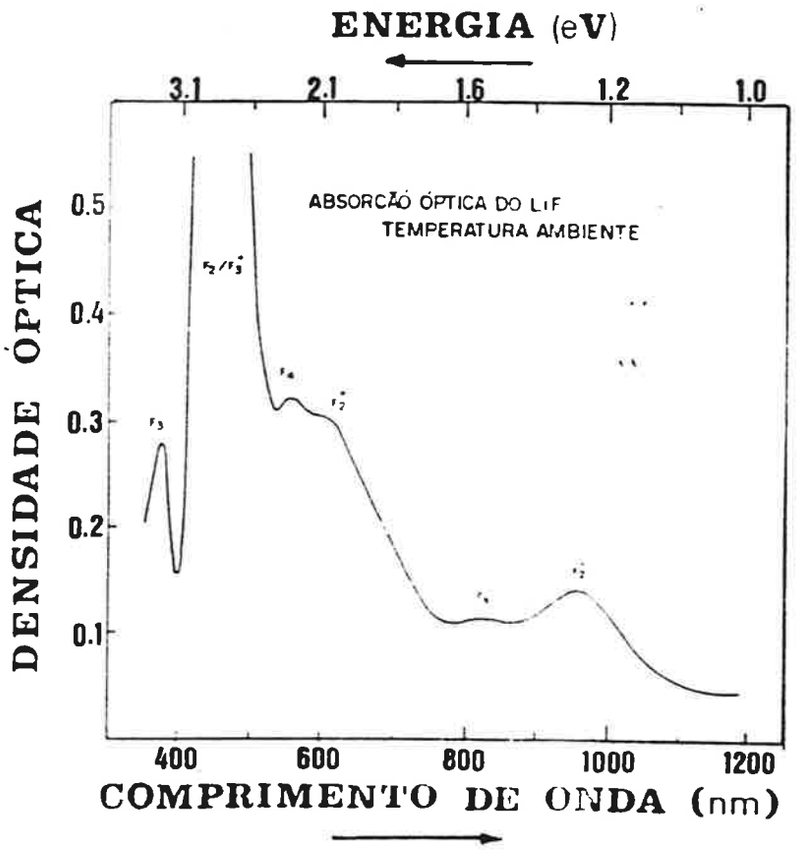


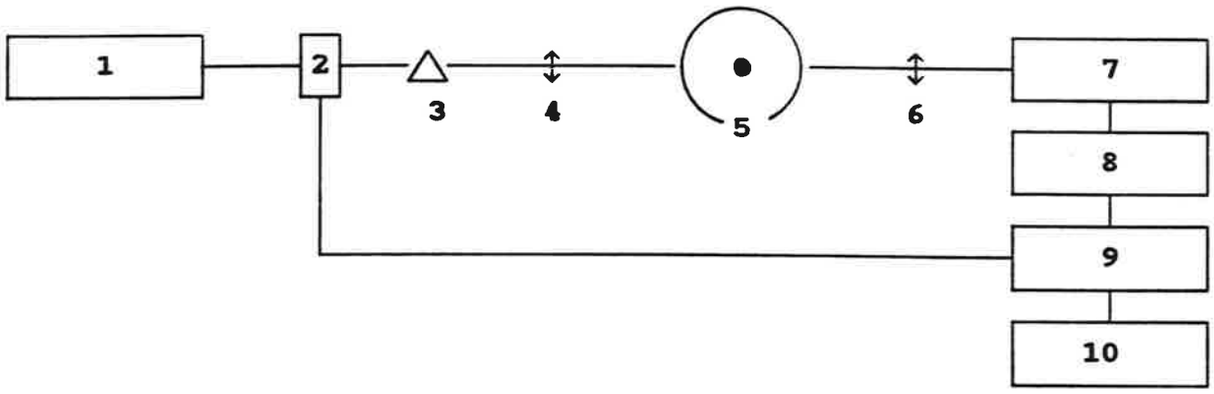
FIGURA 25: *Espectro de absorção típico do LiF irradiado com elétrons à temperatura ambiente.*

Realizamos medidas de absorção óptica em cristais de LiF irradiados. Os defeitos foram formados por métodos distintos de irradiação e as doses variavam conforme a amostra. Observou-se que as amostras irradiadas com radiação γ apresentavam uma densidade maior de centros F_2^- e F_3^-, em comparação com as amostras irradiadas com elétrons.

Na figura 25 temos um espectro de absorção típico de um cristal de LiF irradiado com elétrons à temperatura ambiente. Nota-se uma saturação na região correspondente à absorção dos centros F_2 / F_3^+ ($\cong$ 450nm), indicando uma alta densidade desses centros. Além dos centros F_2 e F_3^+ estão presentes nas amostras os centros F_2^+, F_3, F_2^-, F_3^- e F_4.

VI.5 - TÉCNICA DE MEDIDA DE LUMINESCÊNCIA

Para a detecção da luminescência dos cristais utilizou-se o bombeamento em linha com a detecção e analisou-se a emissão através de um monocromador, como esquematizado na figura 26.



1 - LASER Nd:YAG
2 - MODULADOR (50KHz)
3 - PRISMA ANALISADOR DE POLARIZAÇÃO
4 - LENTE DE FOCALIZAÇÃO
5 - CÂMARA CRIOGÊNICA (CRISTAL)
6 - LENTE DE COLEÇÃO
7 - MONOCROMADOR
8 - DETECTOR
9 - LOCK-IN
10 - REGISTRADOR

FIGURA 26: *Esquema do arranjo experimental para a medida de luminescência.*

A luminescência dos centros de $Tl^0(1)$ associada à banda de absorção em 1040nm é centrada em 1520nm. Um espectro de emissão de uma amostra de KCl:Tl com centros $Tl^0(1)$ é mostrado na figura 27.

Este espectro foi obtido por bombeamento óptico do cristal com um laser de Nd:YAG (1,064μm)[1], linearmente polarizado, modulado em 50 KHz [2] e analisado por um prisma de *Glan-Thompson* [3] (ver VI.5.1 - modulação do feixe). O laser modulado era focalizado no cristal com uma lente de distância focal igual a 10cm [4],montada num translador xyz com ajuste

micrométrico. O cristal de KCl:Tl permanece numa câmara criogênica [5] própria para espectroscopia, de modo que as medidas são feitas à temperatura do N_2 líquido (77K). Para coletar a emissão utilizou-se uma lente de distância focal f=10cm e diâmetro 6,5cm [6], também montada num translador xyz. A radiação coletada era analisada por um monocromador da *SPEX* (modelo 1802 de 1m ou modelo 1870 de 0,5m) [7] com grade de difração de 600 linhas/mm e velocidade de varredura 10 Ângstrons/seg, e detectada com um detector de Germânio [8], sendo o mais apropriado para a região espectral em estudo, disposto na saída do monocromador. O sinal gerado era injetado e medido num amplificador "*lock-in*" (modelo 5209 - EG & G Princ. Appl. Research.) [9] síncrono com a freguência de modulação do feixe. O sinal era amostrado em função do tempo em um registrador HP [Strip. Chart. Recorders (7100B)] [10].

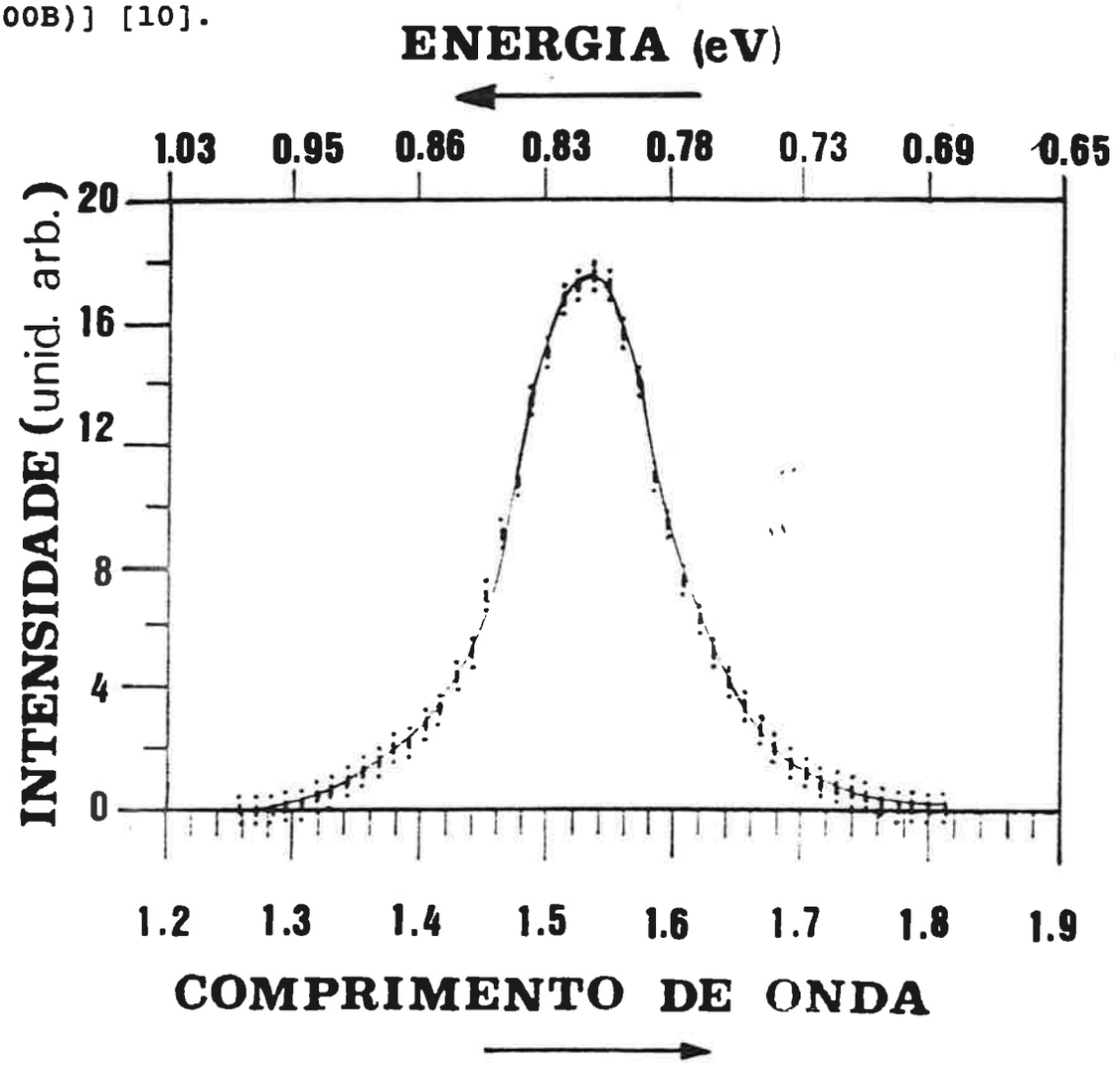


FIGURA 27: *Espectro de emissão do centro* $Tl^0(1)$ *em* KCl:Tl *à temperatura de* 77K.

Foram feitas medidas de emissão em função da temperatura. Na câmara criogênica, onde as amostras então montadas, existe um controlador de temperatura (*heater*), que consiste de uma resistência enrolada ao porta amostras, que pode ser controlado externamente por um variac. Dessa forma as amostras que estão à temperatura de N_2 líquido, são aquecidas gradativamente, sendo possível a realização de medidas a várias temperaturas. Observa-se que com a elevação da temperatura a banda de emissão sofre simultaneamente um alargamento horizontal, deslocamento do seu pico para comprimentos de ondas maiores,e a diminuição de sua altura. Esse efeito pode ser observado na figura 28.

Convém observar que a modulação do feixe também pode ser feita com um "*chopper*". O utilizado foi constuído no *IPEN* e possuia frequência variável entre 0 e 600 Hz, trabalhamos com baixas frequências. Nesse caso podemos utilizar um detector PbS, que é mais sensível que o detector de Germânio nessa região, mas que só trabalha com baixas frequências. Nesse caso não é necessária a utilização do prisma de *Glan-Thompson*.

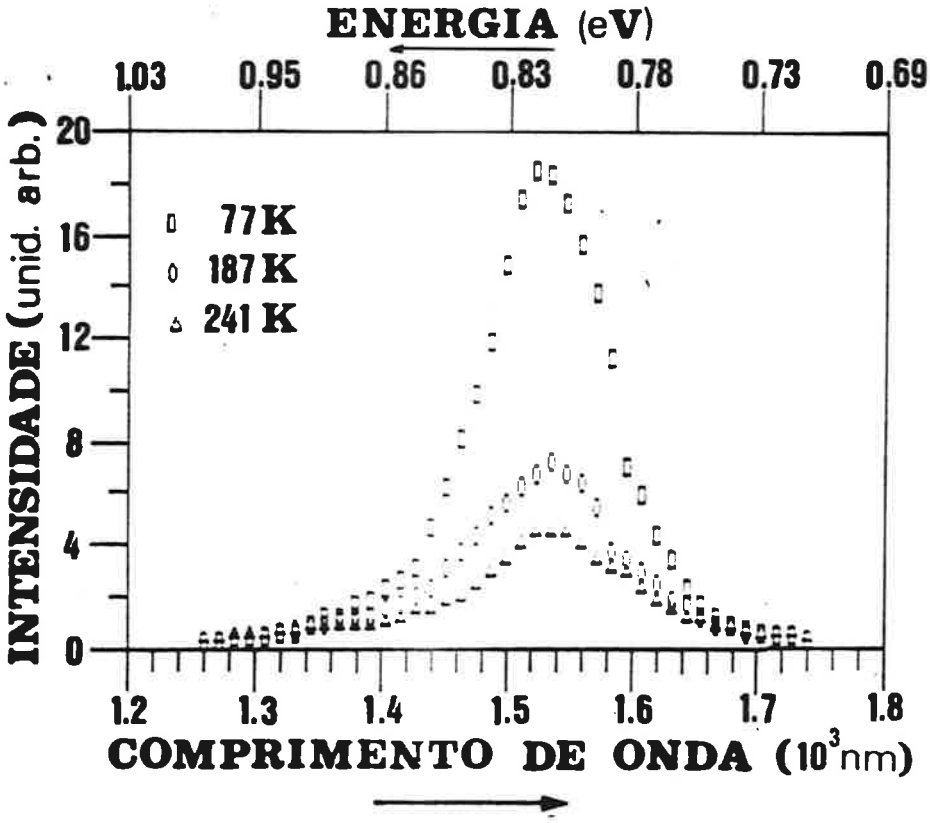


FIGURA 28: *Efeito da temperatura na emissão do centro de* $Tl^0(1)$ *em* KCl:Tl.

Na luminescência dos cristais de LiF foram utilizadas como fonte de excitação lâmpadas de alta intensidade [Xenôn (150W) e Mercúrio (200W)]. A seleção de comprimentos de onda de excitação era feita com um monocromador ("*Bausch-Lomb*") com grade de difração de 675 linhas/mm, ou pela combinação de filtros de absorção convenientes (BP44 - N465). O arranjo experimental é basicamente o mesmo da figura 26, apenas com a substituição do laser pelo conjunto lâmpada-monocromador (ou filtros de absorção).

Os cristais de LiF podem ser analisados a temperatura ambiente sem que haja destruição de seus centros, portanto dispensamos o uso do criostato. A detecção é feita através do monocromador (*SPEX* - modelo 1870 ou 1802) com grade de 1200 linhas/mm e uma fotomultiplicadora [*RCA* - C31034 - Resp. Espectral 128 (GaAs)] com tensão aplicada de 1500V. O sinal é detectado pelo *lock-in* e registrado em função do tempo.

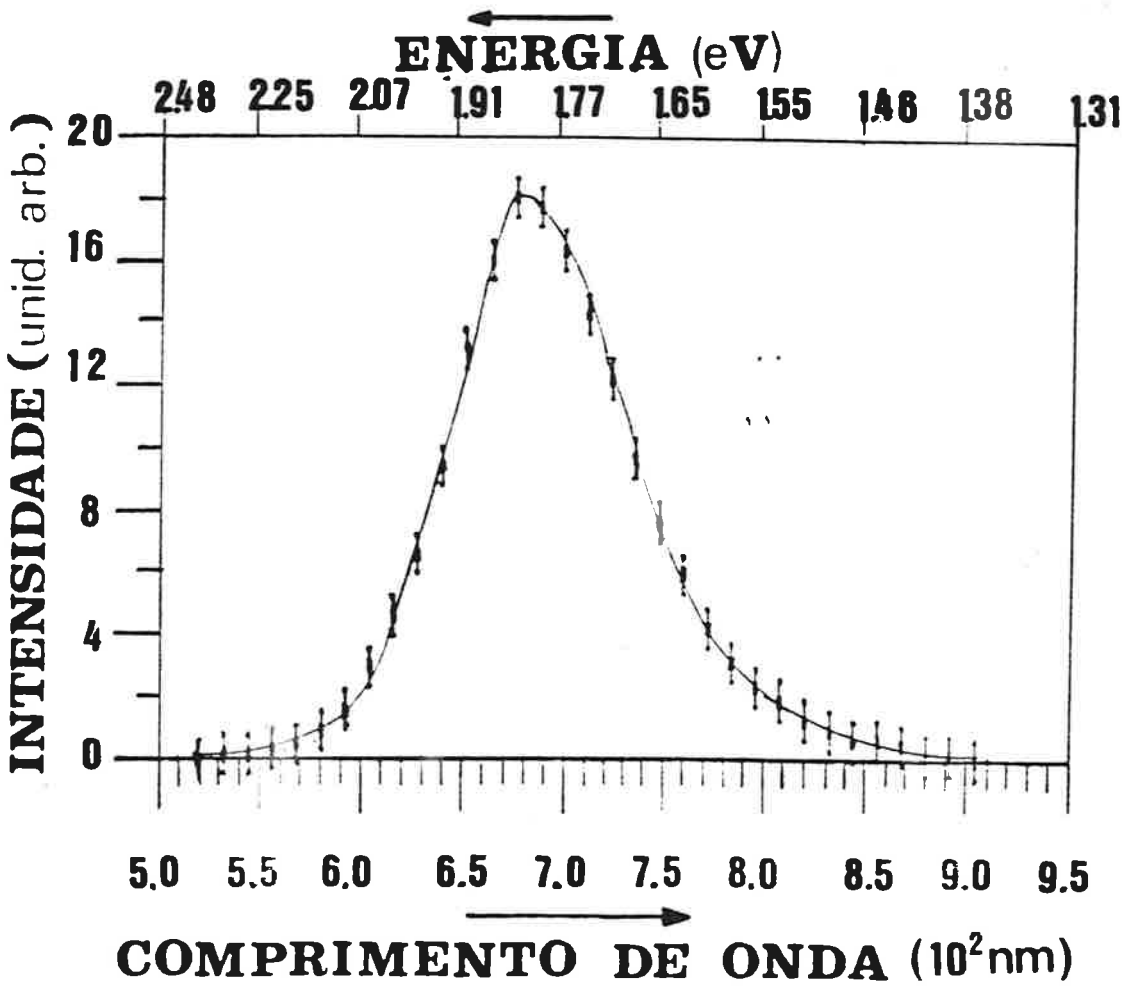


FIGURA 29: *Espectro de luminescência do centro* F_2 *em* LiF.

A excitação dos centros F_2 e F_3^+ em LiF ocorre na região azul do espectro, sendo que o centro F_2 absorve em 446nm e o centro F_3^+ em 460nm. Um espéctro de emissão típico de uma amostra de LiF contendo centros F_2 é mostrado na figura 29. Observa-se que a banda de emissão esta centrada em 670nm. Foram feitas medidas de emissão em função da temperatura, como no caso dos centros de $Tl^0(1)$. Para isto colocamos a amostra na câmara criogênica e abaixamos a temperatura, deste a ambiente até 77K. Foi observado mesmo efeito que para os centros de $Tl^0(1)$, ou seja, o alargamento e achatamento simultâneo da banda.

Na figura 30 temos um espectro de emissão dos centros F_3^+ em LiF à temperatura ambiente. A banda correspondente a luminescência está centrada em 530nm.

Como os dois centros (F_2 e F_3^+) absorvem em regiões muito próximas, ao excitarmos uma espécie de centros, parte dos centros da outra espécie também são excitado. Nos espectros apresentados nas figuras 29 e 30, nota-se claramente essa influência.

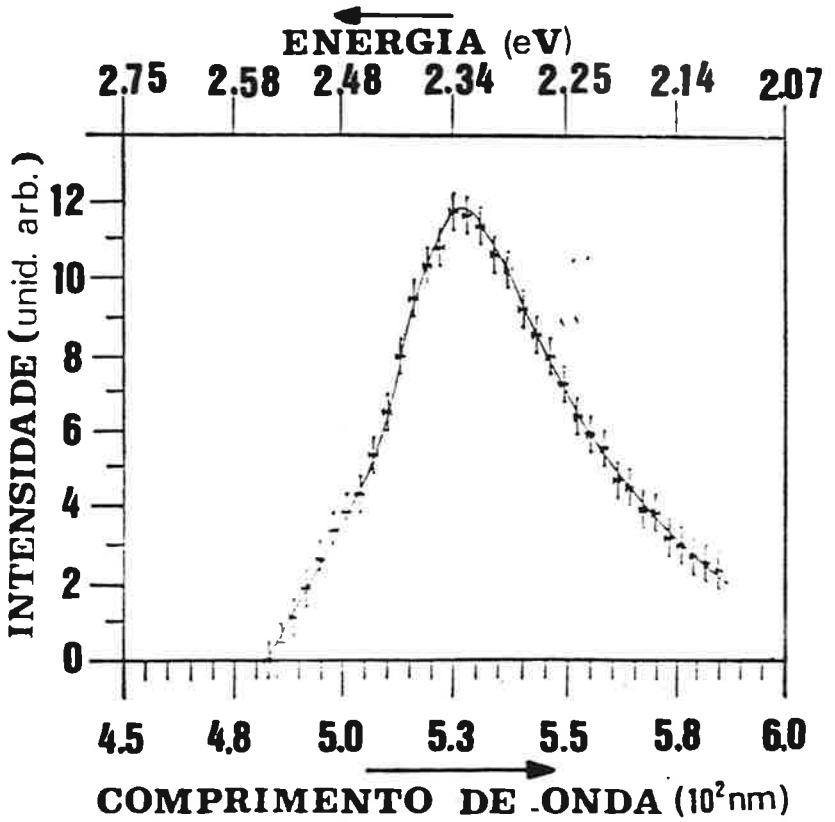


FIGURA 30: *Espectro de luminescência do centro F_3^+ em LiF. A banda de emissão do centro F_3^+ é perturbada pela superposição da banda de emissão do centro F_2.*

VI.5.1 - MODULAÇÃO DO FEIXE

A modulação do feixe foi feita através de um modulador fotoelástico (*Hinds. Int., Inc.* - PEM 80) e um prisma analisador de polarização tipo *Glan-Thompson.*

O modulador é composto de uma barra cristalina de quartzo que possui propriedades piezoelétricas e uma barra de quartzo fundida. As duas barras são acopladas uma a outra através de suas faces transversais, as dimensões das barras são tais que possuem a mesma frequência acústica de ressonância de 50 KHz no primeiro harmônico.

Ao aplicar-se um campo elétrico de 50 KHz ao transdutor (quartzo cristalino) este sofre distensões e contrações que induzem no quartzo fundido ondas planas de rarefação e compressão . Como o aparelho trabalha em ressonância, encontramos zonas de pressão na barra.

A amplitude dessas ondas de pressão varia senoidalmente com o tempo, e portanto como existe uma dependência do índice de refração com a deformação do material, este também varia senoidalmente (*"stress induced birefringence"*).

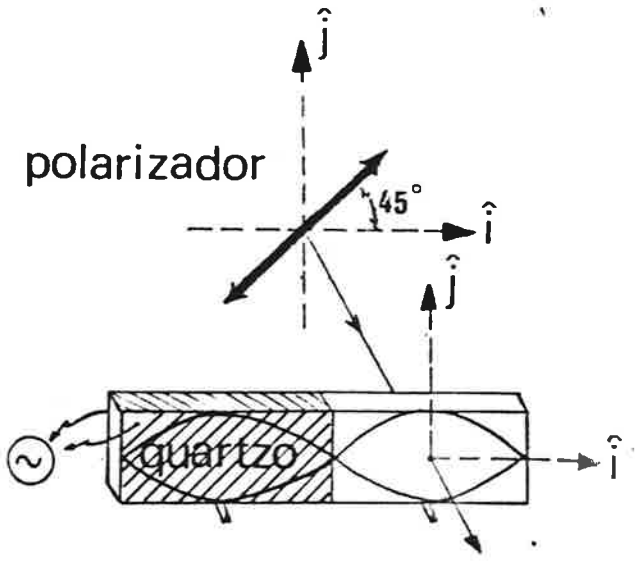


FIGURA 31: *Modulador do feixe.*

Quando um feixe luminoso linearmente polarizado incide à 45^0 em relação ao eixo $\hat{i}$ do modulador, suas componentes percorrem caminhos ópticos diferentes, nd e $(n + \Delta n)d$ onde $\Delta n = \Delta n_0$ sen ($\omega_0 t$).A quantidade Δn representa a variação do índice de refração entre as direções $\hat{i}$ e $\hat{j}$ devida a rarefação e compressão do meio, e é proporcional á deformação da barra de quartzo fundido, ou seja, proporcional à tensão aplicada ao transdutor. Portanto, o estado de polarização do feixe emergente pode ser controlado via tensão aplicada, essa modulação pode ser feita desde o infravermelho até o ultravioleta.

O feixe modulado quando analizado por um prisma tipo *Glan-Thompson*, produz um feixe cuja intensidade varia senoidalmente com uma frequência de 100 KHz.

VI.5.2 - AMPLIFICADOR LOCK-IN

Um amplificador "*lock-in*" é basicamente um voltímetro *ac* sensível a fase que compara um sinal de entrada com uma referência para produzir um sinal de saída, cujo nível é proporcional à parte síncrona e em fase com a referência.

O "*lock-in*" pode ser dividido em 4 secções principais: um canal de sinal, um canal de referência misturador (*MIXER* - detector sensível à fase) e um amplificador *dc* / filtro passa-baixas ("*low-pass*"), ver figura 32.

No canal de sinal, o sinal de entrada (e ruído) é condicionado por um pré-amplificador para baixo nível de ruído. Depois da pré-amplificação, ruídos e harmônicos acompanhando o sinal são atenuados pela filtragem de todas as frequências exceto a banda na qual o sinal esta. O ajuste do seletor de filtros (*mode*) permite trabalhar em cinco modos de operação diferentes: "*flat*", "*band-pass*", "*band-reject*" ("*notch*"), "*low-pass*" e "*high-pass*". A banda remanescente de frequências é convertida em uma largura de banda equivalente em sinal *dc* por um detector síncrono, o qual esta sintonizado no sinal síncrono. O canal de referência controla a sincronização. A saída do *lock-in* é

independente da amplitude de referência. Entretanto, a saída depende da diferença de fase entre o sinal e a referência. Como a diferença de fase é usualmente desconhecida, podemos controlar a fase através de um potenciômetro de resolução $0,1^0$, incorporado ao canal de referência, que varia de 0^0 a 360^0, para facilitar medidas de nível de sinal.

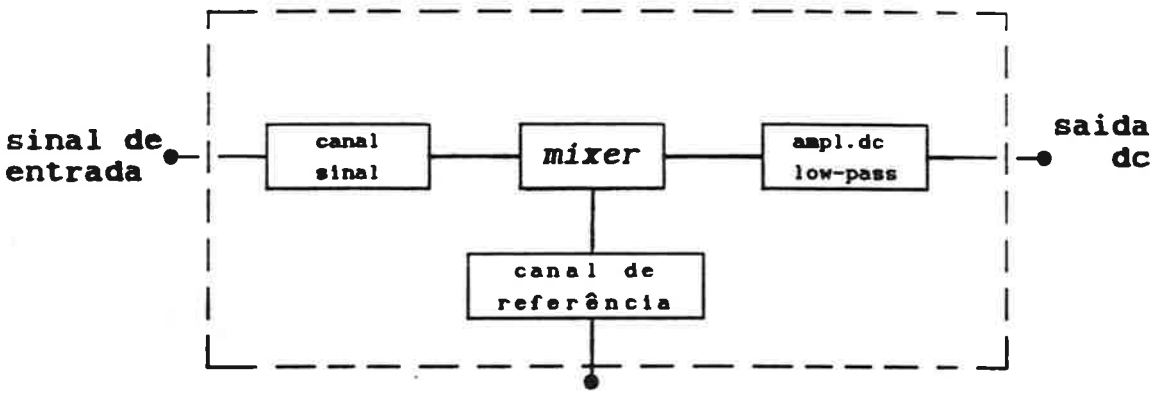


FIGURA 32: *Basicamente o amplificador lock-in detecta sinais fracos por um processo de demodulação síncrona. Sinais estranhos, os quais não são síncronos com a referência são rejeitados.*

Uma medida de fase consiste na determinação da posição angular da referência, para a qual o sinal se anula. A fase do sinal é obtida somando-se (ou subtraindo-se) 90^0 do valor previamente determinado. Esta forma de se medir a fase é mais precisa do que a determinação direta do máximo sinal, em torno do qual a derivada em relação à fase se anula.

Para entradas senoidais, a saída *dc* do amplificador *lock-in* é igual a e cos ($\theta_1 - \theta_2$), onde "e" é a medida da amplitude de entrada e ($\theta_1 - \theta_2$) é a diferença de fase entre a referência e o sinal de entrada. Sinais em qualquer frequência que não seja a de referência (e seus harmônicos impares) não podem produzir saída *dc*. Sinais em frequências próximas, entretanto, produzem componentes de frequências relativamente mais baixas que podem passar através do filtro "*low-pass*" com pequena atenuação. O

filtro de saída inclui uma larga escolha de constantes de tempo, sendo assim, a rejeição de qualquer sinal não desejado pode ser feita.

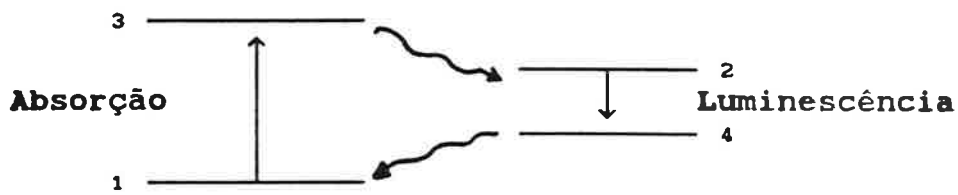
Os amplificadores "*lock-in*" usados possuem um modo *f/2* que permite que o "MIXER" opere no dobro da frequência de referência. Um filtro passa-baixas ("*low-pass*") elimina componentes de frequência sobre *dc*, uma vez que o detector de saída está numa voltagem *dc* proporcional à componente em fase do sinal fundamental. A própria seleção do canal de sinal e canal de saída pode ocasionar uma largura de banda final de ruído extremamente limitada. O valor rms do sinal fundamental é indicado no medidor do painel quando a detecção síncrona em fase é ajustada para a saída máxima do detector.

Utilizamos em nossas medidas os amplificadores EG & G Princ. Appl. Research. modelos 124 - A e 5209.

VI.6 - MEDIDA DE TEMPO DE DECAIMENTO

Com a mesma montagem usada para se detectar a luminescência dos cristais (forma de banda de emissão e sua intensidade) é possível se obter também medidas de tempo de decaimento e sua dependência com a temperatura.

Para tanto, consideremos um sistema de 4 níveis ideal:



Os tempos de decaimento da configuração normal⟷relaxada são tomados muito menores que o tempo de decaimento entre os níveis do estado excitado, τ.

Podemos então escrever as equações de taxa para as populações dos níveis N_i (i = 1,2,3,4). Temos então:

$$N_1 + N_2 = N_0 \qquad (1)$$

$$\dot{N}_2 = U N_1 - \frac{N_2}{\tau} \qquad (2)$$

onde: τ .... é o tempo de decaimento do nível 2;
N_0 .... é a densidade total de centros;
U .... é a taxa de bombeamento ($U = \sigma_a I$);
σ_a .... é a secção de choque de absorção;
I .... é a intensidade do feixe bombeador.

Utilizando-se um feixe bombeador com amplitude modulada, podemos expressar a taxa de bombeio como:

$$U = U_0 (1 + \varepsilon \cos \omega t) \qquad (3)$$

onde: ε é a fração da luz modulada ($0 < \varepsilon < 1$).

Dessa maneira, usando as expressões 1, 2 e 3, temos:

$$\dot{N}_2 = (N_0 - N_2)\, U_0\, (1 + \varepsilon \cos \omega t) - \frac{N_2}{\tau} \qquad (4)$$

Se considerarmos agora que a modulação é de pequena amplitude ($\varepsilon << 1$), a população será expressa, em primeira ordem em ε, como:

$$N_2 = \frac{U_0 N_0}{U_0 + 1/\tau} + \frac{U_0 N_0}{(U_0\tau + 1)} \frac{\varepsilon \cos(\omega t + \Phi)}{[(U_0 + 1/\tau)^2 + \omega^2]^{1/2}} + * \qquad (5)$$

onde o primeiro termo é uma constante, o segundo termo é o termo harmônico e possui uma fase Φ que é dada por:

$$\mathrm{tg}\, \Phi = \frac{\omega \tau}{1 + U_0 \tau} \qquad (6)$$

(* representa termos de ordem superior.)

Para níveis moderados de bombeamento numa amostra ópticamente fina no comprimento de onda bombeador ($U_0\tau << 1$) a emissão do cristal fica defasada por uma fase Φ, que vale:

$$\mathrm{tg}\, \Phi = \omega \tau \qquad (7)$$

$$\Phi = \Phi_i - \Phi_f \qquad (8)$$

onde ω é a frequência de modulação do feixe.

A intensidade da luminescência é dada essencialmente pela população do nível excitado dividida pelo tempo de decaimento. As medidas de diferença de fase entre as intensidades do feixe bombeador e da emissão são feitas usando técnicas de *lock-in*.

Essa diferença é exatamente a fase Φ da expressão (8), pois considera-se que a fase introduzida pelo sistema de detecção é a mesma tanto para o bombeador como para a emissão.

Nota-se que a informação sobre a fase ainda pode fornecer a taxa de bombeamento de saturação (6) se estudarmos o comportamento da mesma em função da intensidade do bombeador. Define-se essa intensidade de saturação como:

$$U_{o,s} = \frac{1}{\tau} \qquad (9)$$

e decorre portanto que:

$$\sigma_a = \frac{1}{\tau I_s} \qquad (10)$$

Na prática, porém, a utilização da expressão (10), é de difícil aplicação pois: primeiro, as intensidades necessárias provém, em geral, de feixes gaussianos, e de sua distribuição espectral resulta uma saturação que depende do ponto analisado na amostra, e, segundo, os centros com orientação diferentes (σ_z diferente de σ_x, em geral).

Esse método é especialmente útil na região do infravermelho onde detectores que possuam alta sensibilidade e resposta rápida não são disponíveis. Além disso, a única exigência quanto ao detector é que a fase introduzida por ele não seja dependente do comprimento de onda.

Para se obter uma medida correta de tempo de decaimento escolheu-se uma frequência de modulação $\omega = 2\pi \times 50$ KHz, apropriada para tempos de decaimento em torno de 1μs.

As medidas de tempo de decaimento dos centros de $Tl^0(1)$ foram feitas bombeando-se o cristal com laser de Nd:YAG (1,064μm) polarizado, que tem sua intensidade modulada (*ver modulação do feixe*). O cristal encontrava-se resfriado (77K). A emissão do cristal passava por uma lente de focalização e o monocromador, e era detectada com um detector de Germânio. O sinal era então introduzido num amplificador *lock-in* sensível à fase. Media-se a fase do sinal no comprimento de onda de excitação dos centros, no caso, a fase medida correspondia ao comprimento de onda do laser de Nd:YAG (1,064μm), pois a banda de absorção dos centros de $Tl^0(1)$, centrada em 1040nm, é bem larga. Mantendo-se as mesmas condições, tanto eletrônicas como de geometria, era feita a medida

de fase do sinal no comprimento de onda da emissão (1520nm). A diferença de fase Φ entre a excitação e a emissão é que nos fornecerá o tempo de decaimento, conforme a expressão (7).

Foram feitas medidas de tempo de decaimento em função da temperatura e os resultados estão na figura 33. Nota-se que o tempo de decaimento é essencialmente independente da temperatura e vale (1,6 ± 0,05)μs.

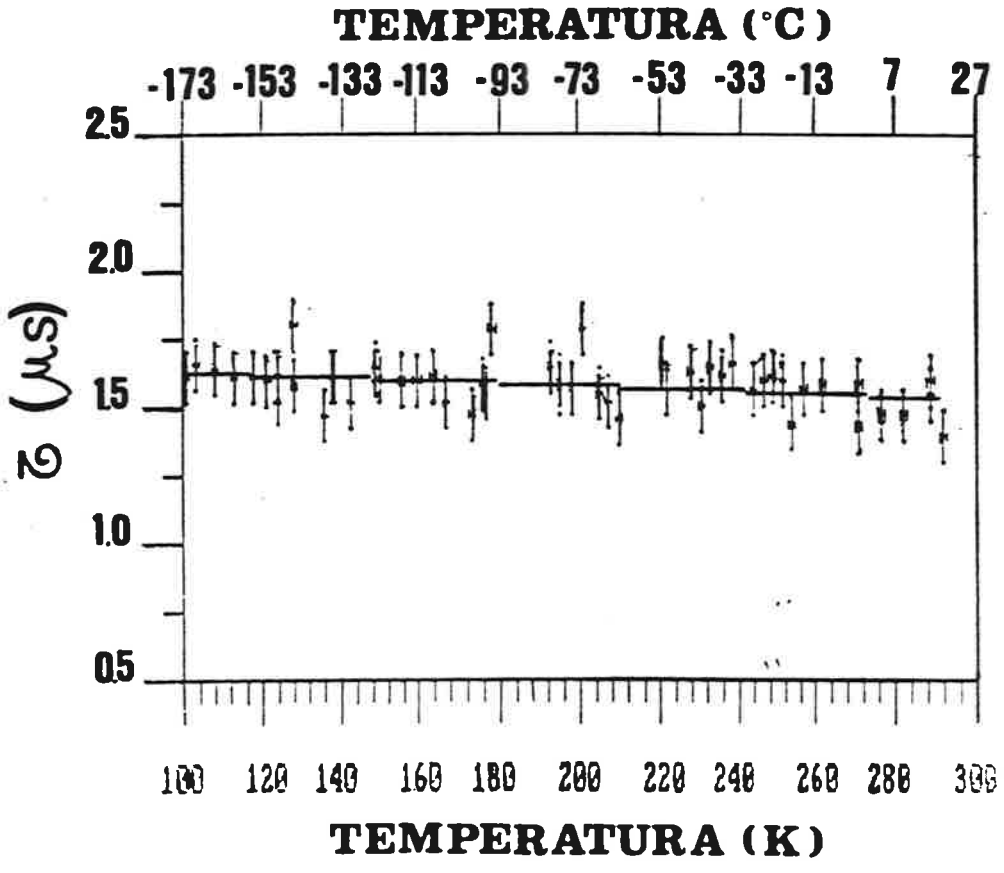


FIGURA 33: *Medida de tempo de decaimento, τ, dos centros de* $Tl^{0}(1)$, *em função da temperatura do cristal.*

Também foram feitas medidas de tempo de decaimento dos F_2, F_2^+ e F_3^+ em cristais de LiF. Para bombear-se o cristal utilizou-se uma lâmpada de Xe (150 W), acoplada a um monocromador (ou filtros de absorção). A luz era polarizada e atravessava o conjunto de modulação do feixe (modulador de 50KHz e prisma de Glan-Thompson). A detecção era feita com uma fotomultiplicadora (*RCA* - C31034). Procedeu-se como descrito anteriormente, medindo-se a fase no comprimento de onda de excitação e no de emissão de cada centro.

O tempo de decaimento dos centros F_2^+ medido à temperatura ambiente foi de (28 ± 2)ns, enquanto o do centro F_3^+ foi de (4 ± 2)ns.

Foi verificado que para os centros F_2 o tempo de decaimento independe da temperatura (ver figura 34) e vale (17 ± 0,5)ns.

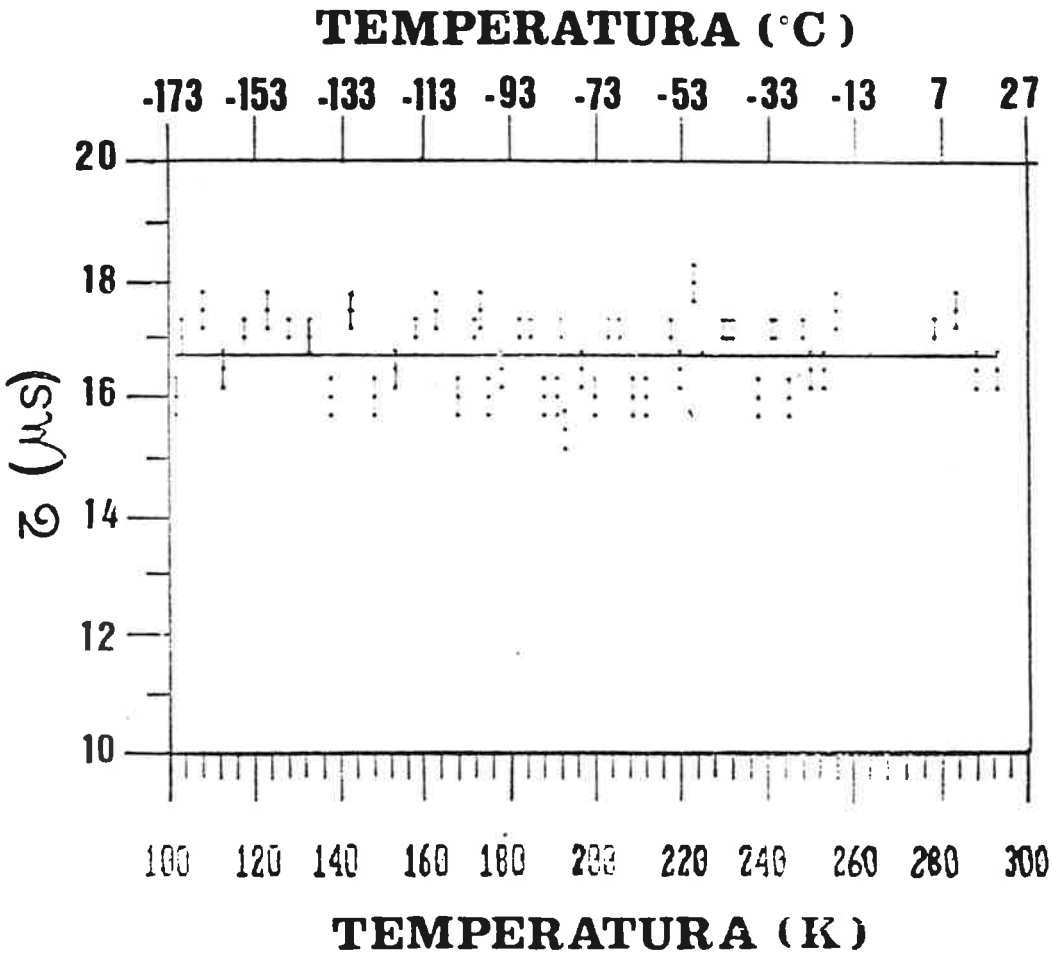


FIGURA 34: *Medida do tempo de decaimento,τ, dos centros* F_2, *em função da temperatura do cristal.*

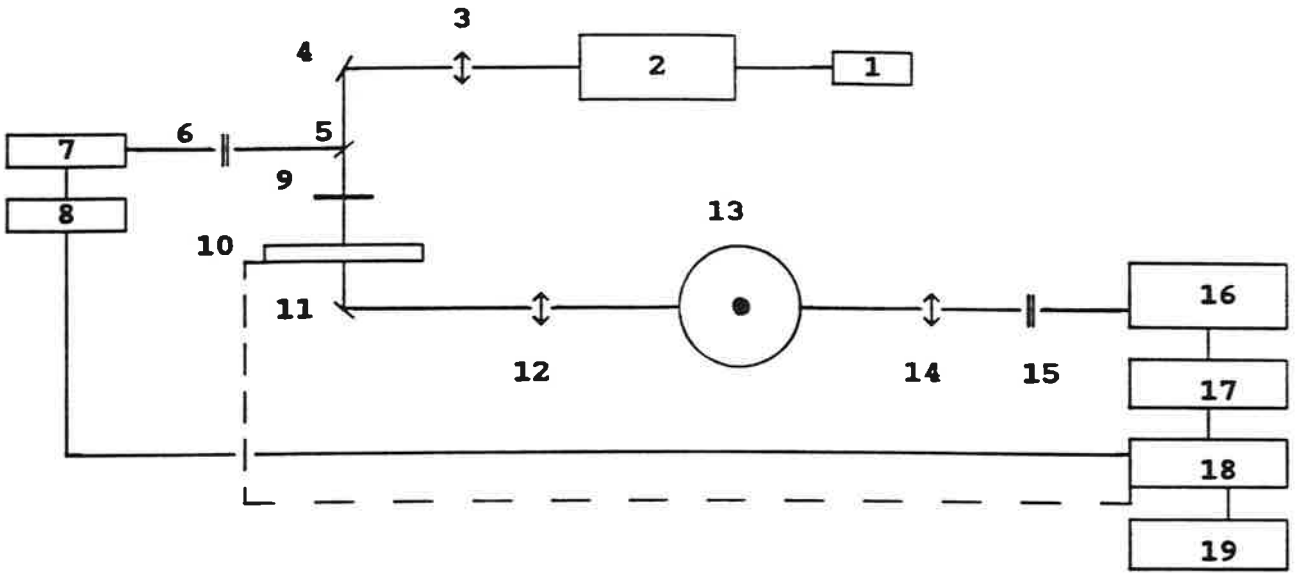
VI.7 - ESPECTRO DE EXCITAÇÃO

O espectro de excitação de cristais contendo centros de cor é valioso no sentido de podermos selecionar as bandas de absorção correspondentes a uma única espécie, já que por ocasião da irradiação são formados diversos defeitos, desse modo temos várias espécies de centros de cor coexintindo no cristal.

A técnica consiste na fixação de um dos comprimentos de onda correspondente a emissão do cristal (no caso dos centros de $Tl^0(1)$ só existe uma banda de emissão com pico em 1520nm) e na variação do comprimento de onda da luz de excitação. O arranjo experimental é similar ao da figura 26, mas a fonte de excitação é variável. Obtém-se dessa forma as bandas de excitação que contribuem para a mesma luminescência. Na figura 35 temos a montagem experimental correspondente.

O feixe de excitação, proveniente de uma lâmpada de Xe de 150 W da *Bausch-Lomb* [1], incide num monocromador *Jahrell-Ash* de 1/4 m , com grade de difração de 1180 linhas/mm [2]. O feixe emergente era dividido [5] e uma parte do sinal era injetada numa fotomultiplicadora (*RCA* - C31034) [7] com a finalidade de se fazer a normalização do sinal. A parte de maior intensidade do feixe, passava por um espelho refletor de 1,5μm [9] com a finalidade de garantir que o sinal obtido na medida provinha exclusivamente da amostra. O feixe era então modulado por um *chopper* (*PAR* - modelo 192) [10] com baixas frequências (24Hz) e focalizado no cristal.

A amostra de KCl:Tl encontra-se montada na câmara criogênica [13] à temperatura do N_2 líquido (77K). A luminescência era coletada por uma lente de distância focal igual a 10cm [14] e atravessava um filtro espectral RG780 [15] para evitarmos a superposição de ordens. O sinal era introduzido num monocromador *SPEX* (modelo 1870) de 0,5m com grade de difração de 600 linhas/mm [16], sendo o comprimento de onda selecionado o correspondente a única emissão detectada dos centros de $Tl^0(1)$ em 1520nm. A detecção do sinal era feita com um PbS [17] e medida num amplificador *lock-in* [18] síncrono com o *chopper*. O *lock-in*



1 - LÂMPADA DE Xe (150W)
2 - MONOCROMADOR JAHRELL - ASH
3 - LENTE 1
4 - ESPELHO PLANO
5 - DIVISOR DO FEIXE
6 - OBTURADOR
7 - FOTOMULTIPLICADORA
8 - ELETRÔMETRO
9 - ESPELHO REFLETOR (1,5μm)
10 - CHOPPER
11 - ESPEELHO PLANO
12 - LENTE 2
13 - CÂMARA CRIOGÊNICA + CRISTAL
14 - LENTE 3
15 - FILTRO (RG 780)
16 - MONOCROMADOR (SPEX)
17 - DETECTOR
18 - LOCK-IN
19 - REGISTRADOR

FIGURA 35: *Arranjo experimental para a obtenção do espectro de excitação.*

utilizado era da EG & G - modelo 5209 - que opera em modo RATIO, fazendo a razão entre o sinal DC proveniente da fotomultiplicadora e o sinal AC do detector PbS. A normalização do sinal é necessária devido a distribuição espectral da lâmpada de Xe e a possíveis flutuações de intensidade da mesma.

Com a montagem anterior conseguimos obter o espectro de excitação da figura 36, onde notamos a presença de somente uma das

bandas esperadas. Essa banda, centrada em 550nm, corresponde a absorção mais intensa do centro de $Tl^0(1)$. A banda com pico em 725nm não foi detectada pois, apesar de estar sendo feita uma normalização, existia um pico intenso da lâmpada de Xe interferindo nessa região. Como o intervalo de varredura do monocromador *Jahrell-Ash* é de 400 a 900nm, não houve excitação na região correspondente a banda de 1040nm, portanto ela também não está presente nesse espectro.

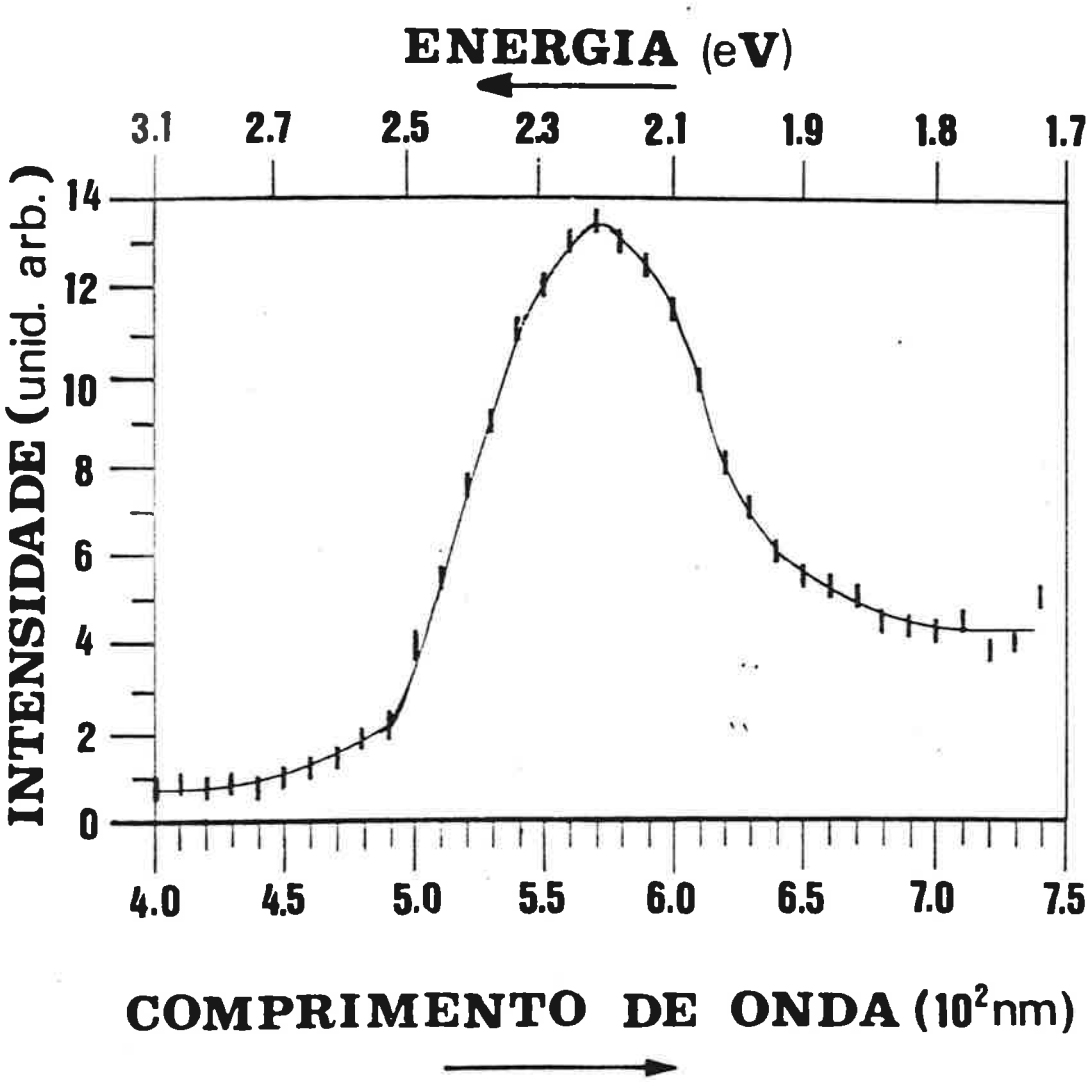
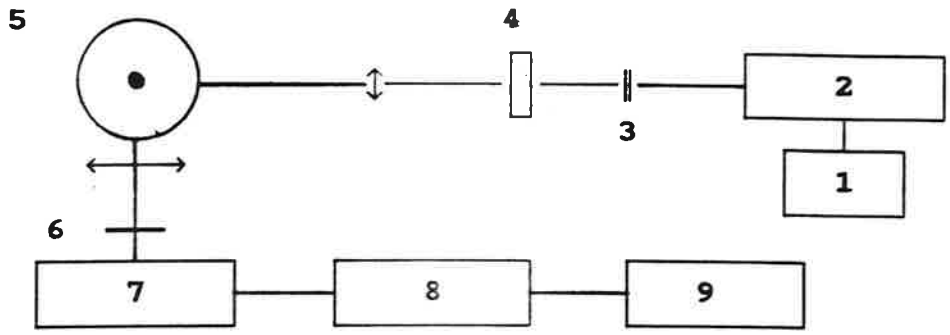


FIGURA 36: *Espectro de excitação do cristal de* KCl:Tl *contendo centros de* $Tl^0(1)$, *à temperatura de* 77K.

Foi feita uma outra montagem experimental para que (figura 37)pudessemos completar o espectro de excitação, ou seja, para que pudessemos obter as bandas de 720 e 1040nm. A luminescência foi medida numa direção perpendicular à do feixe de excitação. Dessa forma era eliminada a luz de excitação na medida.



1 - **LÂMPADA**
2 - **MONOCROMADOR (SPEX)**
3 - **FILTROS**
4 - **CHOPPER**
5 - **CÂMARA CRIOGÊNICA + CRISTAL**
6 - **FILTRO DE SILÍCIO**
7 - **DETECTOR**
8 - **LOCK-IN**
9 - **REGISTRADOR**

FIGURA 37: *Arranjo experimental para a medida de excitação do centro* $Tl^0(1)$ *em* KCl:Tl *numa direção perpendicular ao feixe de excitação (medida à* 90^0 *).*

Como fonte de excitação utilizamos uma lâmpada de halogênio (*Philips* - modelo 7158) de 150 W [1], que atravessava um monocromador (*SPEX* - modelo 1870) com grade de difração de 1200 linhas/mm [2]. O feixe passava por uma série de filtros de absorção (KG3 - LP470 - RG610)[3] e era modulado (chopper)[4], e focalizado no cristal [5], que está na câmara criogênica a 77K. A luminescência é detectada por um detector PbS [7], após atravessar um filtro de *Si* [6]. Sendo o comprimento de onda de emissão dos centros de $Tl^0(1)$ na região de 1500nm, e não ocorrendo a emissão de nenhum outro centro nessa faixa de infravermelho, pode-se dizer que as bandas obtidas pertenceriam aos centros de $Tl^0(1)$. O sinal era injetado num amplificador *lock-in* [8] e registrado em função do tempo [9].

Um espectro de excitação (90^0) esta mostrado na figura 38. Nele podem ser vistas 4 bandas, sendo que 3 delas correspondem a absorções dos centros de $Tl^0(1)$, centradas em 550, 720, 1040nm. A banda centrada em 635nm corresponde a um outro defeito associado ao Tl presente na amostra. Este centro foi identificado como sendo o centro de $Tl_2^0(1)$ que apresenta emissão numa região bem próxima à do $Tl^0(1)$, aproximadamente em 1450nm.

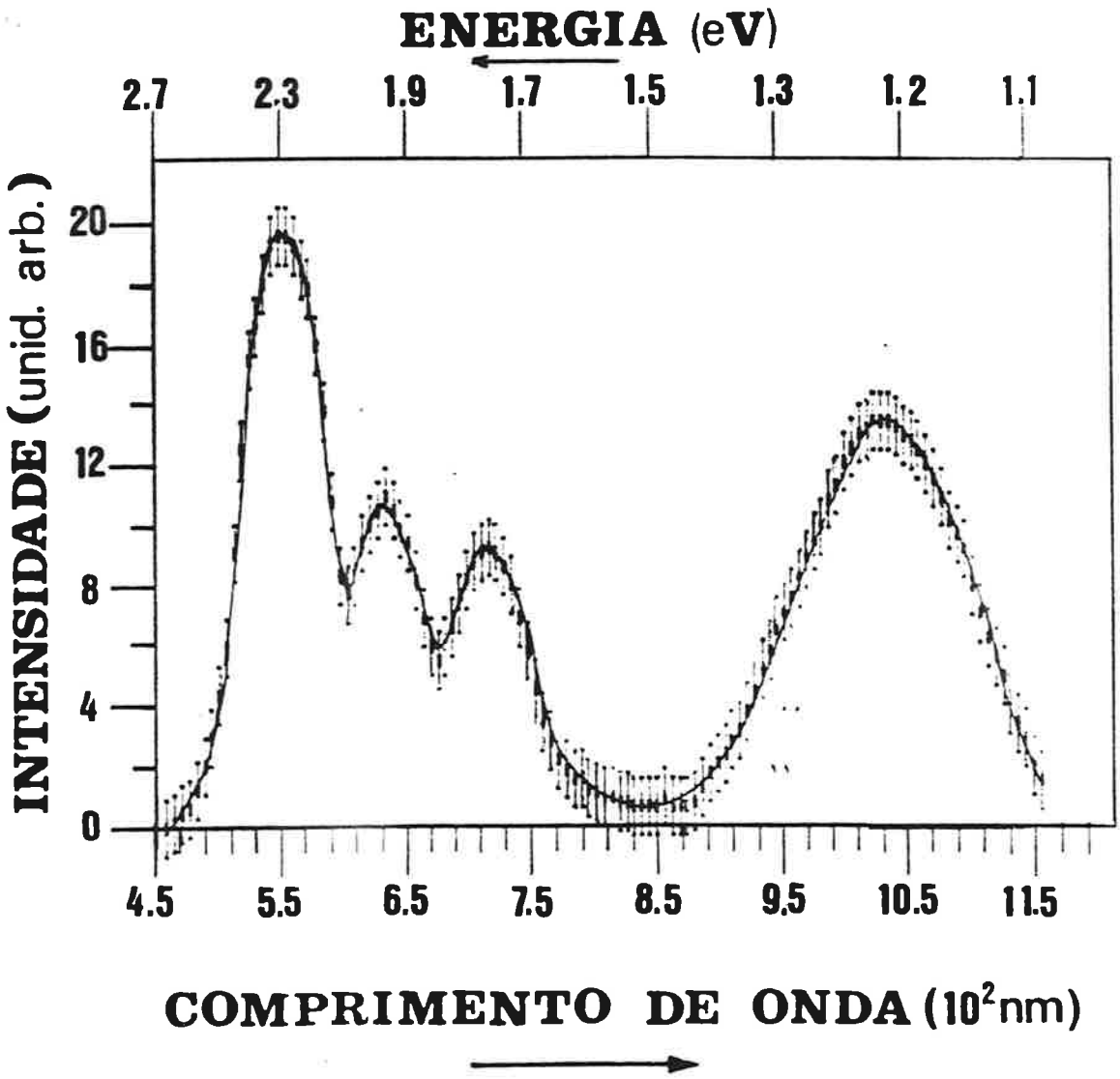


FIGURA 38: *Espectro de excitação do* KCl:Tl *numa direção perpendicular ao feixe de excitação (medida à* 90^0 *).*

VI.8 - ABSORÇÃO ROTULADA

A identificação das transições ópticas de defeitos pontuais em matrizes sólidas é de importância fundamental, assim como o conhecimento de seus parâmetros espectroscópicos, principalmente em se tratando de candidatos a meio laser ativo.

A técnica de absorção rotulada permite a identificação de transições ópticas decorrentes de uma única espécie e em particular transições provenientes do estado excitado. A conveniência da aplicação desta técnica à espectroscopia óptica de centros de cor, reside no fato de podermos identificar entre as várias bandas presentes no espectro de absorção do cristal, as bandas pertencentes a uma determinada espécie. Visto que por ocasião da irradiação uma variedade de centros de cor é formada no cristal, produzindo bandas que podem ser sobrepostas ou encobertas por outras no espectro de absorção óptica convencional.

A técnica de absorção rotulada consiste em se bombear intensamente os estados mais baixos da espécie a ser estudada, produzindo uma variação intensa nas populações desses estados. Com um feixe de laser modulado, bombeia-se a transição fundamental do centro estudado, criando-se dessa maneira, populações dependentes do tempo nos estados fundamental e primeiro estado excitado. Um segundo feixe de luz contínuo focalizado cuidadosamente no ponto de bombeamento é utilizado e então detecta-se a absorção rotulada por técnicas de *lock-in*. Transições do estado fundamental apresentam a mesma fase do feixe incidente modulado, e transições do estado excitado estão 180^{0} fora de fase. A fase da luz tranmitida do feixe de prova dará informações sobre a origem da transição, como pode ser visto no diagrama da figura 39.

Na realidade existe uma diferença de fase adicional de $tg^{-1}(\omega\ \tau)$ para os sinais provenientes do estado fundamental e de $\pi + tg^{-1}(\omega\ \tau)$ para transições do estado excitado. A normalização dos sinais é feita pela razão entre a intensidade modulada e a componente DC; o resultado é amostrado no tempo.

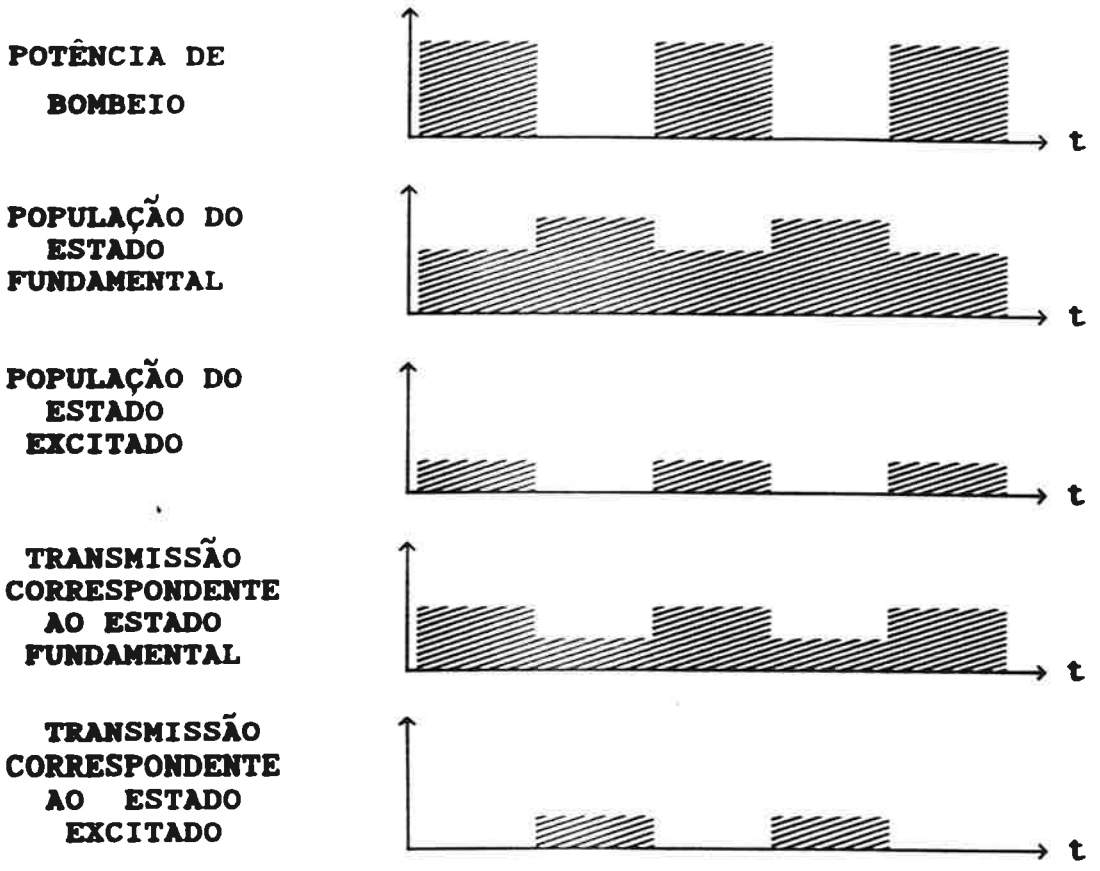


FIGURA 39: *Diagrama de fases relativas.*

Se a amostra utilizada for ópticamente fina, tem-se então, utilizando-se a lei de D'Alambert:

$$I(\lambda) = Io(\lambda) \exp [- \alpha L]$$

ou

$$I(\lambda) = Io(\lambda) \exp [- \sigma_a(\lambda) N L] \qquad (1)$$

onde: $I(\lambda)$ ..... é a intensidade do feixe transmitido;
$Io(\lambda)$..... é a intensidade do feixe incidente;
L ..... é a espessura da amostra;
σ_a..... é a secção de choque de absorção;
α ..... é o coeficiente de absorção óptica.

Assim, para uma modulação ΔN, teremos:

$$I(\lambda) = Io(\lambda) \exp [-\sigma_a(\lambda) L (N - \Delta N)] \quad (2)$$

que, para pequenas modulações, pode ser reescrita como:

$$I(\lambda) = Io(\lambda) \exp [-\sigma_a(\lambda)N L] + Io(\lambda) \exp [-\sigma_a(\lambda)N L] \sigma_a(\lambda) L \Delta N \quad (3)$$

ou seja:

$$I(\lambda) = I_{DC}(\lambda) + I_{AC}(\lambda) \quad (4)$$

com:

$$I_{DC}(\lambda) = Io(\lambda) \exp [-\sigma_a(\lambda)N L] \quad (5)$$

$$I_{AC}(\lambda) = Io(\lambda) \exp [-\sigma_a(\lambda)N L] \sigma_a(\lambda) L \Delta N \quad (6)$$

Desse modo, o sinal normalizado, isto é:

$$I_{AC}(\lambda)/ I_{DC}(\lambda) = \sigma_a(\lambda) L \Delta N \quad (7)$$

quando em função de λ representa com precisão as formas e intensidades relativas de cada banda, que são diretamente proporcionais às secções de choque de absorção.

Certas condições devem ser obedecídas para que possamos garantir que os sinais modulados pertençam ao centro escolhido:

1- A banda a ser bombeada não deve se sobrepor seriamente com outra qualquer,

2- A transição a ser bombeada deve ser a de menor energia com concentração significante.

As duas condições são necessárias para se evitar o bombeamento de outras espécies, tanto diretamente como por transferência de energia.

Uma maneira de se garantir a seletividade do método é modular o feixe bombeador com uma frequência alta tal que se

produza uma diferença de fase significativa entre o feixe bombeador e as várias intensidades de prova. Dessa forma é sempre possível amostrar pontos no espectro, comprovando se essa fase é mantida. Presumivelmente outras espécies apresentam tempos de decaimento diferentes e portanto fases diferentes.

Um espectro de absorção rotulada de centros de $Tl^0(1)$ é mostrado na figura 40. Esse espectro é dado como referência para analise dos espectros obtidos em nossas medidas (extraido da referência 15). As bandas de absorção do estado fundamental do centro de $Tl^0(1)$ tem picos em 1040, 725, 550 e 340nm. A banda centrada em 725nm é parcialmente sobreposta por uma absorção forte do estado excitado, em 635nm, de modo que somente a parte de alta energia da mesma é revelada. As linhas pontilhadas representam a reconstrução dessa banda completa. Esse espectro mostra que as bandas centradas em 725 e 550nm se originam realmente do mesmo centro que produz a transição laser fundamental com pico em 1040nm. Foram examinadas as absorções do estado excitado com bandas na região de 3 eV e uma banda com pico em 620nm.

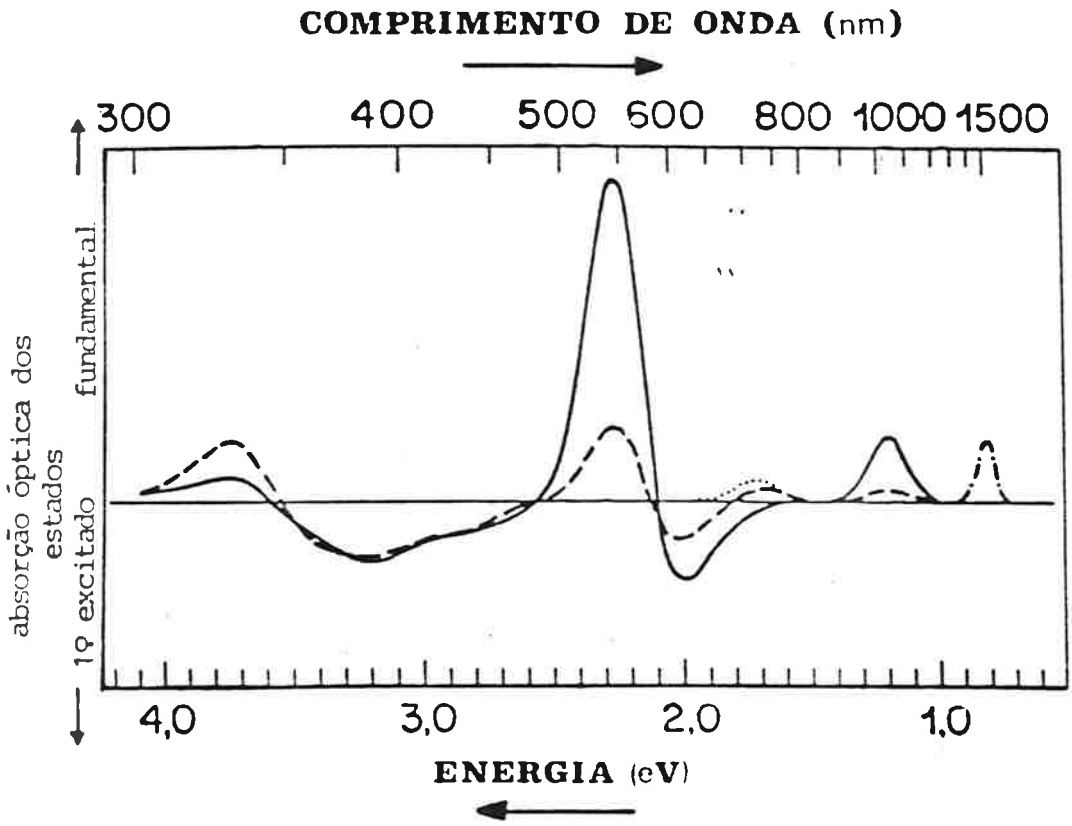
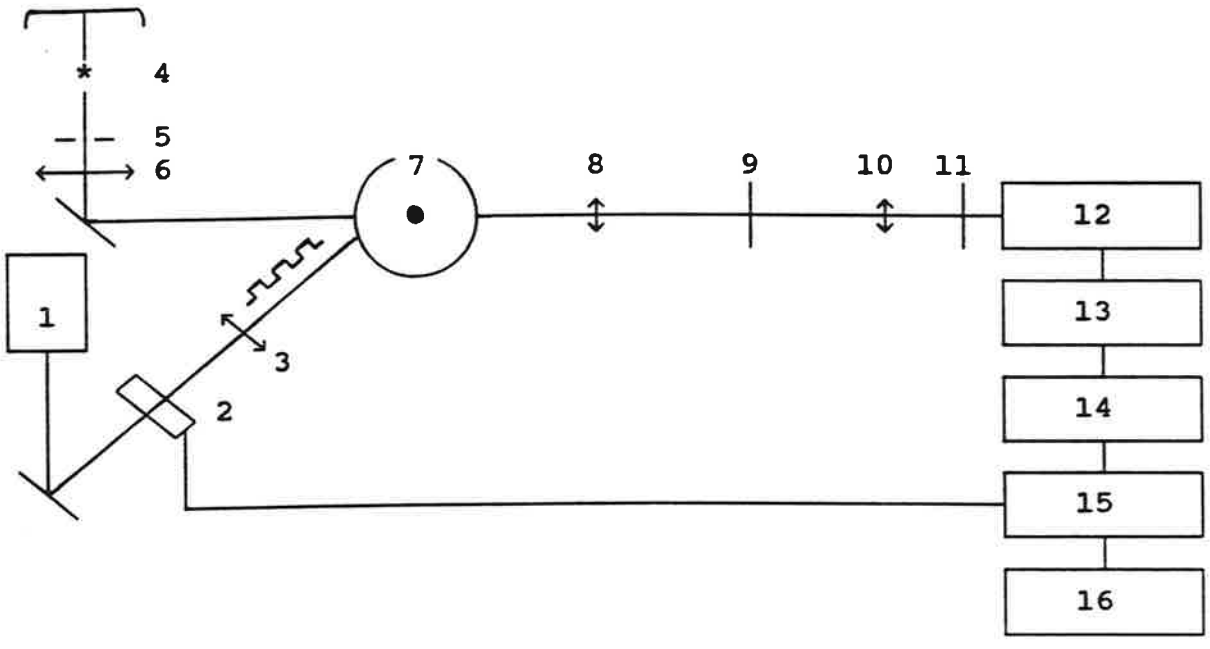


FIGURA 40: *Espectro padrão de absorção rotulada dos centros* $Tl^0(1)$.

O arranjo experimental usado para as medidas de absorção rotulada esta esquematizado na figura 41. Deve-se salientar que as medidas são feitas à temperatura do N_2 líquido (77K).



1 - LASER Nd:YAG
2 - CHOPPER
3 - LENTE 1
4 - LÂMPADA
5 - FILTROS
6 - LENTE 2
7 - CRIOSTATO + CRISTAL
8 - LENTE 3
9 - FILTRO ESPACIAL
10 - LENTE 4
11 - FILTRO (1,64 μm)
12 - SPEX
13 - DETECTOR
14 - ELETRÔMETRO
15 - LOCK-IN
16 - REGISTRADOR

FIGURA 41: *Arranjo experimental da medida de absorção rotulada.*

Bombeou-se os cristais de KCl:Tl com feixe proveniente de um laser de Nd:YAG contínuo [1], no modo TM_{00}, polarizado com potência média de 0,25 W. O laser de Nd:YAG operando na linha de 1064nm é bem absorvido pela banda de absorção do $Tl^0(1)$ centrada

em 1040nm. O feixe era focalizado no cristal com uma cintura de aproximadamente 0,5mm de diâmetro, com uma lente de distância focal 30cm [3]. A modulação do feixe era feita com um *chopper* [2] de frequência variável (0 - 600 Hz). O feixe era direcionado com uma pequena inclinação em relação ao feixe de luz contínua, com o objetivo de se obter um maior volume de modulação na amostra, e absorvido num anteparo após passar pela amostra.

O feixe de luz contínua proveniente de uma lâmpada de halogênio (*Philips* - modelo 7158) de 150W [4], passava por uma série de filtros espectrais (RG475 - GG395 - LP470)[5] com a finalidade de barrar a radiação ultravioleta proveniente da lâmpada, que pode provocar a destruição dos centros. O feixe de luz contínua era focalizado de modo a interceptar o feixe de bombeamento sobre a amostra, com o auxilio da lente [6] montada sobre transladores. O "feixe de prova" (luz contínua) transmitido pela amostra [7], era coletado por uma lente (f=10cm)[8] e filtrado espacialmente por um obturador [9], outra lente (f=10cm)[10] foi usada para ajuste do número *f* do monocromador. Utilizamos os monocromadores da *SPEX* (modelos 1802 e 1870 - com grades de difração de 600 linhas/mm)[12]. O sinal era detectado com uma fotomultiplicadora (*RCA* - C31034) refrigerada à água [13], polarizada em 1500V de tensão . O sinal proveniente da fotomultiplicadora era dividido entre um eletrômetro[14] que captava a componente DC do feixe transmitido pela amostra e um amplificador sintonizável *lock-in* [15], sincronizado com a frequência de modulação do laser (*chopper*), resultando daí a componente AC do feixe transmitido. A saída do amperímetro é introduzida na entrada CH1 ADC AUX.IMPUT do *lock-in* (modelo 5209 - EG&G Princ. Appl. Research.), sendo este operado em modo RATIO (razão entre o sinal AC e o sinal DC), dessa forma o sinal é normalizado diretamente. O sinal é amostrado no tempo com um registrador HP [16].

Um espectro de absorção rotulada normalizado é apresentado na figura 42. Nesse espectro observa-se uma das bandas de absorção do estado fundamental do centro de $Tl^0(1)$, centrada em 550nm, e também uma banda de absorção do estado excitado centrada em 635nm.

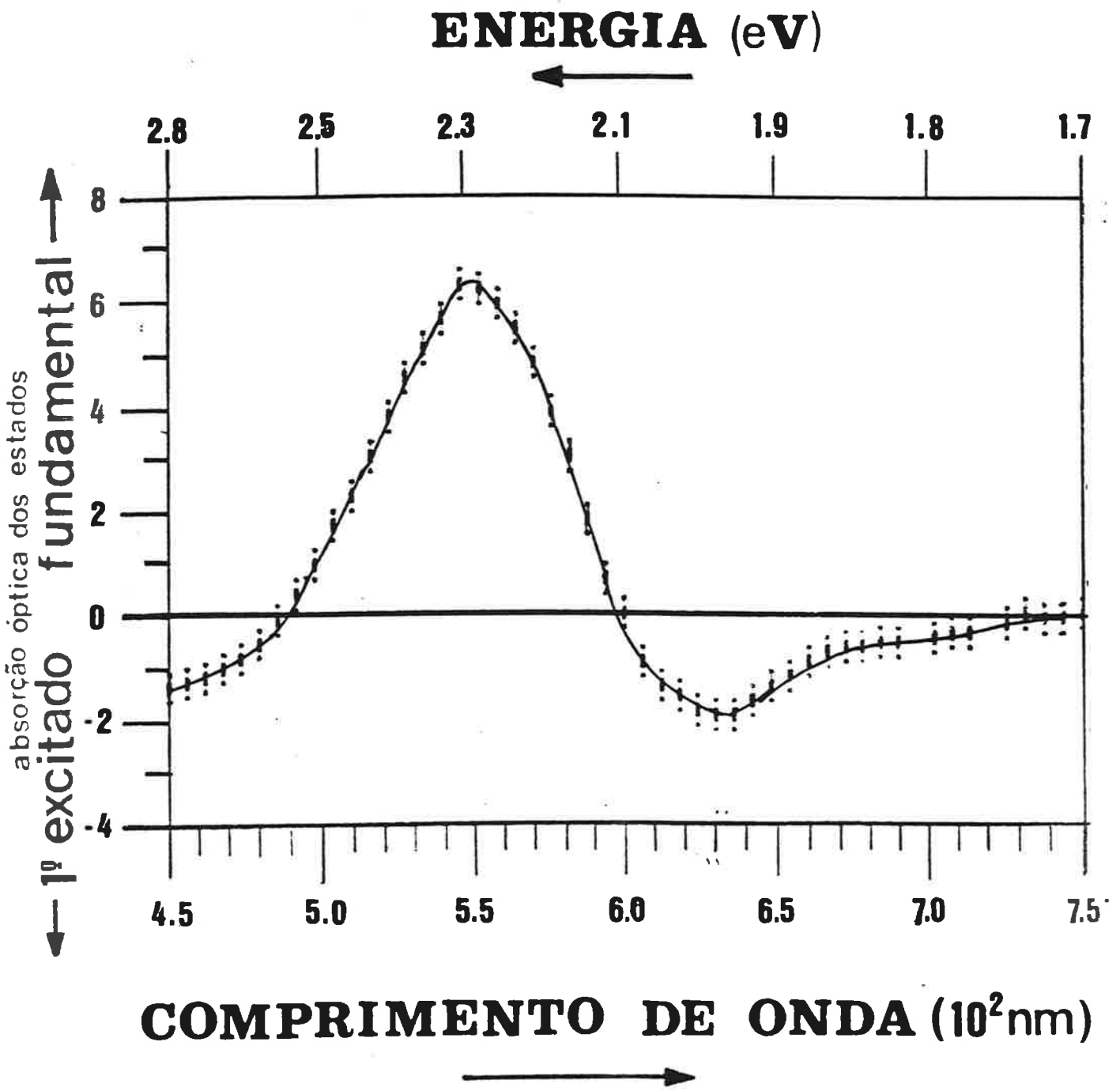


FIGURA 42: *Espectro de absorção rotulada de uma amostra de* KCl:Tl *contendo centros* $Tl^0(1)$.

No espectro de absorção rotulada da figura 43 estão presentes outras bandas além daquelas identificadas como sendo pertencentes à absorções de centros de Tl^0(1).

Essas bandas são atribuídas à presença de outros defeitos associados ao Tl, que são formados em amostras com altas concentrações de Tl^+.

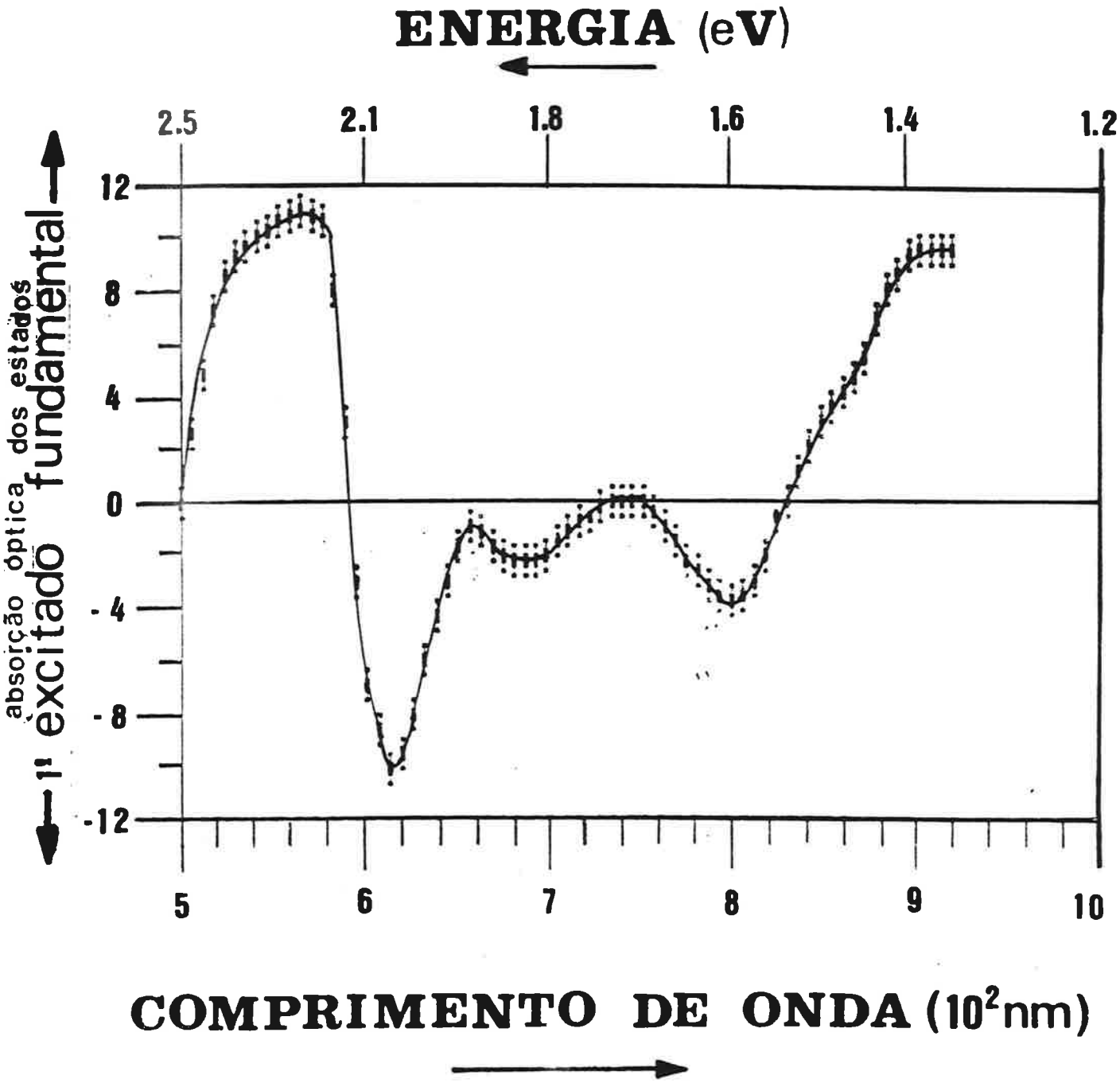


FIGURA 43: *Espectro de absorção rotulada de um cristal de* KCl:Tl *contendo defeitos associados ao* Tl.

A banda com o máximo em 550nm corresponde a uma transição eletrônica dos centros de $Tl^0(1)$ e, por estar em fase com o feixe de bombeamento, trata-se de uma absorção do estado fundamental, como já sugerido. Podemos associar essa banda à transição:

$$| \Phi^{\pm} > \longrightarrow | \Sigma^{\pm} >$$

A banda com máximo em 635nm corresponde também a uma transição eletrônica dos centros de $Tl^0(1)$, mas como esta em fase oposta a do feixe bombeador, corresponde a absorção do estado excitado. Esta banda é associada a transição eletrônica:

$$| \Psi^{\pm} > \longrightarrow | \Sigma^{\pm} >$$

Devida a presença de outros defeitos associados ao Tl, além do $Tl^0(1)$, não foi possível vizualizar a banda de 725nm, correspondente a transição $| \Phi^{\pm} > \longrightarrow | X^{\pm} >$[15].

A banda de 1040nm, correspondente a absorção fundamental da transição laser, não foi detectada pois, a luz de excitação espalhada pelo laser de Nd:YAG nessa região, constituia um sinal que encobria a banda procurada.

Para compor o espectro de absorção rotulada, como feito na obtenção da figura 40 (referência), bombeamos o cristal com uma lâmpada de Xe (150 W) sintonizada na banda de 550nm com seleção em comprimentos de onda feita por filtros de absorção. Como feixe de prova mantivemos a lâmpada de halogênio. Devido a pouca intensidade da lâmpada de Xe, em comparação com o feixe laser utilizado anteriormente, não foi possível promover uma população considerável do estado fundamental ao estado excitado, impossibilitando a detecção completa da absorção rotulada (como no espectro padrão).

Para explicar a presença das bandas em 800 e 680nm, devemos lembrar que uma das condições para a eficiência da técnica de absorção rotulada, é que a banda a ser bombeada não se sobreponha a nenhuma outra (de outro centro). No caso temos o centro $Tl_2^0(1)$ que possui uma banda de absorção larga em 1070nm,

que também é bombeada pelo laser de Nd:YAG (1,064μm). Dessa forma temos uma absorção do estado excitado devida a esse centro, provavelmente a de 680nm (em analogia com as transições do centro de $Tl^0(1)$). A existência da outra banda, em 800nm, associamos a uma absorção do estado excitado do centro Tl_2^+. Supomos que este centro é excitado por transferência de energia do centro $Tl^0(1)$, que emite em 1500nm, uma vez que o centro Tl_2^+ possui uma banda de absorção larga em 1760nm.

As medidas de absorção rotulada nos centros F_2 também foram dificultadas devido a baixa intensidade do feixe bombeador, uma vez que não possuiamos laser que operasse na região de 450nm.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
164 Se.1
INSTITUTO DE FÍSICA

VII _ APLICAÇÃO DO MODELO A ANALISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO CENTRO DE Tl^0(1)

A aplicação do modelo começa com a análise dos desdobramentos de energia do multipleto p. O ajuste é obtido com a escolha de dois parâmetros: o termo do campo cristalino γ e a energia spin órbita Δ que produzem o desdobramento de energia da figura 10. Atribui-se as funções $| \Phi \pm >$ ao estado fundamental, representado pelo ramo de menor energia da figura 10; $| \psi \pm >$ e $| \chi \pm >$, ao primeiro e segundo estados excitados respectivamente, como indicado na figura 05.

Atribuímos às bandas de absorção as transições dentro do multipleto, isto é, à banda de 1040nm atribuimos a transição $| \Phi \pm > \longrightarrow | \psi \pm >$, para a banda de 725nm, $| \Phi \pm > \longrightarrow | \chi \pm >$ (apesar de não termos detectado esta banda no espectro de absorção rotulada, pudemos observá-la no espectro de excitação, e sua existência foi também confirmada nas referências 24 e 29). Os parâmetros físicos escolhidos devem explicar a luminescência desse centro. Assim, o ajuste realmente começa com o deslocamento de *Stokes*, da transição $\Phi \longrightarrow \psi$, que aqui será indicada como $\psi^* \longrightarrow \Phi^*$ o que corresponde a transição responsável pela luminescência. Essa relaxação é explicada fisicamente considerando-se a densidade eletrônica do elétron na posição da vacância. Como indicado pelas equações III-26, a função de onda orbital $| \Phi \pm >$ é predominantemente do tipo p_z, pois a projeção dessa função de onda no orbital p_z apresenta uma interferência construtiva que gera uma probabilidade alta nessa componente, já a componente p_{xy} apresenta uma interferência destrutiva, diminuindo a sua densidade de probabilidade. Sendo o orbital do tipo p_z, a parte da sua distribuição da densidade eletrônica ocupa a posição da vacância. Assim, os íons positivos circundo a vacância são atraidos para o centro da mesma gerando, conseguentemente, uma carga efetiva q relativamente grande na sua configuração normal. Quando o centro passa para o estado excitado, isto é, vai ocupar o orbital ψ, a situação se inverte, e o potencial predominante na composição da função ψ é principalmente do tipo p_{xy}. Assim, " a

ausência " da densidade de carga na vacância produz uma repulsão dos íons positivos, produzindo uma carga q relativamente menor (ver figura 44). Portanto, espera-se que a magnitude de campo cristalino seja reduzida na emissão, fazendo com que o sistema desloque na curva da figura 10, pela redução mostrada acima. Forma-se então um sistema de " quatro níveis ideal" onde nesse caso específico a coordenada de configuração é a intensidade do campo perturbativo da vacância.

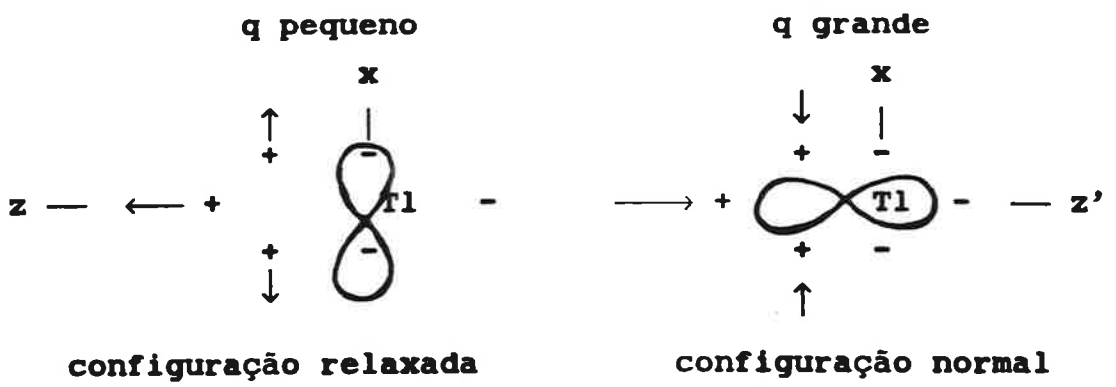


FIGURA 44: *Distribuição de cargas do elétron do átomo de* Tl *e sua interação com a rede, nas configurações normal e relaxada.*

VII.1 - COMPOSIÇÃO DAS FUNÇÕES DE ONDA DO MÚLTIPLETO P

Gracficamos as energias obtidas em função do parâmetro α (figura 45). Este gráfico deve nos dar os parâmetros para as energias de absorção (9600 cm^{-1}) e emissão (6500 cm^{-1}). Para ajustar estes valores, considerou-se um mecanismo de excitação e relaxação tal que, no sistema relaxado o elétron esta num mínimo de energia, Desta imposição decorre que o espaçamento Δ é tomado como:

$$\Delta = 6500 \ cm^{-1}$$

ao passo que no átomo livre ele vale 7800 cm^{-1}. Estes valores diferem entre si de 20%, o que é bastante razoável, desde que as funções de onda radiais, e portanto a energia de acoplamento spin-órbita, sejam diferentes no átomo livre. Nestas condições,

obtem-se os valores de $\alpha = \gamma/\Delta$ que ajustam as funções no estado excitado normal e relaxado, isto é:

$$\alpha = 0{,}25 \text{ (estado relaxado)} \qquad \theta = 20{,}5^\circ$$
$$\alpha = 0{,}5 \text{ (estado normal)} \qquad \theta = 35^\circ$$

Uma análise comparativa entre os resultados experimentais e os resultados obtidos com esse modelo pode ser vista na tabela a seguir:

transição	En. Medida (cm^{-1})	En. Predita (cm^{-1})	Erro
$\phi \Rightarrow \chi$ (abs.)	13000	13890	-6,4%
$\phi \Rightarrow \Psi$ (abs.)	9750	9615	1,3%
$\Psi \Rightarrow \phi$ (lum.)	6630	6623	0,1%

Uma característica qualitativa importante é o fato de que as bandas de absorção e emissão apresentam larguras bem diferentes. Este fato pode ser explicado se considerarmos que a largura das bandas é decorrente da interação com os modos da rede, que devem apresentar uma distribuição gaussiana a baixas temperaturas. Se nestes modos fazem alterar a interação devida ao campo cristalino, deve ser representado por uma variação no parâmetro γ e, portanto, no parâmetro α. Na figura 45 vê-se a representação desta variação e as larguras decorrentes dela.

A escolha do valor γ/Δ para a absorção e luminescência é também ditada pelo fato que a largura da banda de emissão ($670cm^{-1}$) é somente metade da largura da banda de absorção ($1360cm^{-1}$), para a transição $\Phi \longrightarrow \psi$ à baixa temperatura. Escolhendo-se pontos na curva da figura 45 cujas derivadas estejam na razão 2:1, pode-se então projetar larguras de banda com aproximadamente a mesma razão, como requerido pelos resultados experimentais.

Deve-se notar que embora os parâmetros tenham sido

determinados basicamente para a transição fundamental, eles projetam um valor de energia para a transição $\Phi \longrightarrow \chi$ que esta razoavelmente de acordo com os resultados experimentais, como mostrado na tabela anterior.

O melhor valor para a energia de spin-órbita no centro de cor é aproximadamente 5/6 da energia do átomo livre. Como discutido anteriormente, uma redução na energia spin-órbita é esperada, em analogia com os centros $Tl^0(0)$ e de acordo com um espalhamento da parte radial da função de onda.

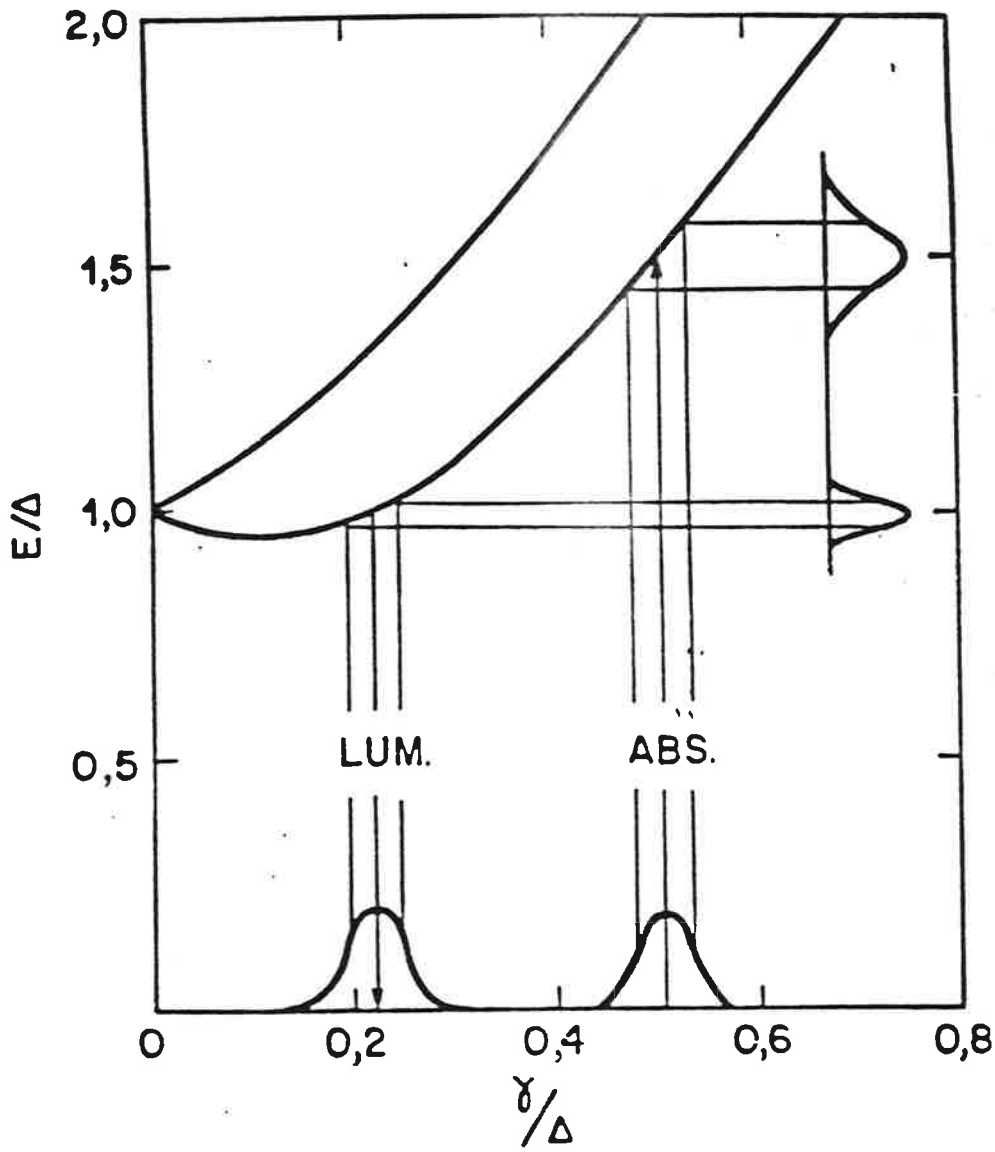


FIGURA 45: *Energias das transições* $\Phi \longrightarrow \Psi$ *e* $\Phi \longrightarrow \chi$ *em função da intensidade do campo cristalino* γ.

VII.2 - COMPOSIÇÃO DAS FUNÇÕES DE ONDA TOTAIS

Com o ajuste de energias obtido e a diferença de energia entre os níveis no centro de cor, pode-se então calcular os coeficientes específicos para as funções de onda.

Utilizando-se as expressões 47a e 47b para a configuração normal e tomando-se $n_E = 2{,}122$ (que é a razão das energias das transições $\Phi \longrightarrow \Sigma$ / $\psi \longrightarrow \Sigma$), os coeficientes da mistura das funções $| \Sigma >$ no multipleto p são:

$$| \Phi'^{\pm}> = | \Phi^{\pm}> \mp \beta' (\cos 35^0 + \sqrt{2} \times \sqrt{1{,}6} \times \operatorname{sen} 35^0) | \Sigma^{\pm}>$$

$$| \psi^{\pm}> = | \psi^{\pm}> + \beta' n_E (\sqrt{2} (\cos 35^0) \times \sqrt{1{,}6} - \operatorname{sen} 35^0) | \Sigma^{\pm}>$$

Ocorre que a razão dos coeficientes da mistura das funções Σ é 1,03, e portanto tomando-se $\beta = 1{,}86\ \beta'$, e considerando-se desprezível os 3% de diferença entre eles, pode-se então escrever as funções de onda totais para os centros de $Tl^0(1)$:

$$| \Phi^+ > = 0{,}819\ R_{1/2} (- \sqrt{1/3} \ | 1,0 >^+ + \sqrt{2/3} \ | 1,1 >^-)$$
$$- 0{,}574\ R_{3/2} (\sqrt{2/3} \ | 1,0 >^+ + \sqrt{1/3} \ | 1,1 >^-) - \beta \ | \Sigma^+ >$$

$$| \Phi^- > = 0{,}819\ R_{1/2} (\sqrt{1/3} \ | 1,0 >^- + \sqrt{2/3} \ | 1,-1 >^+)$$
$$+ 0{,}574\ R_{3/2} (\sqrt{2/3} \ | 1,0 >^- + \sqrt{1/3} \ | 1,-1 >^+) - \beta \ | \Sigma^- >$$

$$| \psi^+ > = 0{,}819\ R_{3/2} (\sqrt{2/3} \ | 1,0 >^+ + \sqrt{1/3} \ | 1,1 >^-)$$
$$+ 0{,}574\ R_{1/2} (-\sqrt{1/3} \ | 1,0 >^+ + \sqrt{2/3} \ | 1,1 >^-) - \beta \ | \Sigma^+ >$$

$$| \psi^- > = 0{,}819\ R_{3/2} (\sqrt{2/3} \ | 1,0 >^- + \sqrt{1/3} \ | 1,1 >^+)$$
$$- 0{,}574\ R_{1/2} (\sqrt{1/3} \ | 1,0 >^- - \sqrt{2/3} \ | 1,-1 >^+) + \beta \ | \Sigma^+ >$$

Para compor as autofunções do estado relaxado, é necessário o conhecimento das energias relativas das transições $\Phi^* \longrightarrow \Sigma^*$ e $\psi^* \longrightarrow \Sigma^*$. Do espectro de absorção rotulada, a

transição de mais baixa energia que advém do primeiro estado excitado é a correspondente à banda com pico em 620nm (16.130cm^{-1}). Espera-se que essa energia esteja no intervalo delimitado pela energia de separação do átomo livre entre os estados $7s_{1/2}$ e $6p_{1/2}$ (26.000cm^{-1}) e a energia de separação entre os estados ψ e Σ, na configuração normal (8,565cm^{-1}). Dessa maneira, é perfeitamente plausível que a energia de transição dos estados $\psi^* \longrightarrow \Sigma^*$, seja a dada acima. Com esse valor e a energia de separação dos estados Φ^* e ψ^*, obtemos o coeficiente de energias $n_e^* = 1,53$. Um diagrama dos níveis de energias dos vários estados em função da magnitude do campo cristalino é mostrado na figura 46.

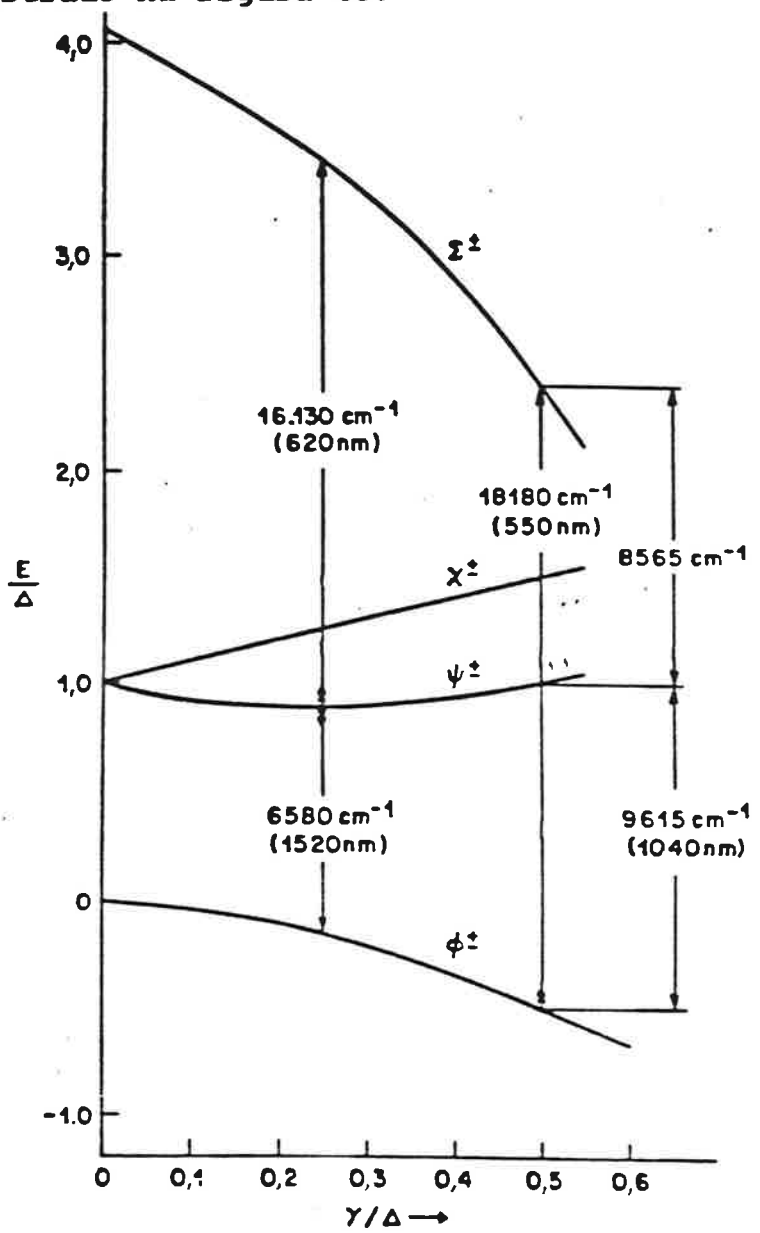


FIGURA 46: *Diagrama experimental dos níveis de energia dos centros de* $Tl^0(1)$.

A partir desses valores de e^* e n_e^*, podemos construir as funções de onda na configuração relaxada. Nesse caso, como $\beta^* = 1{,}59\ \beta'$, temos, por exemplo:

$$|\ \Phi^{\ddagger}_{*}\ > = 0{,}930\ R_{1/2}\ (\ -\sqrt{1/3}\ |\ 1,0\ >^{+} + \sqrt{2/3}\ |\ 1,1\ >^{-}\ )$$
$$-\ 0{,}368\ R_{3/2}\ (\ \sqrt{2/3}\ |\ 1,0\ >^{+} + \sqrt{1/3}\ |\ 1,1\ >^{-}\ )\ -\ \beta^*\ |\ \Sigma^{\ddagger}_{*}\ >$$

$$|\ \psi^{-}\ > = 0{,}930\ R_{3/2}\ (\ \sqrt{2/3}\ |\ 1,0\ >^{-} + \sqrt{1/3}\ |\ 1,-1\ >^{+}\ )$$
$$-\ 0{,}368\ R_{1/2}\ (\ \sqrt{1/3}\ |\ 1,0\ >^{-} - \sqrt{2/3}\ |\ 1,-1\ >^{+}\ )\ +\ 1{,}24\ \beta^*$$
$$|\ \Sigma^{-}_{*}\ >$$

Deve-se notar que na composição das funções de onda da configuração relaxada, a função de onda do estado fundamental é composta de 88,6% da componente p_z e 11,4% da componente p_{xy}. A situação é exatamente reversa no estado excitado, o que concorda com os argumentos físicos para explicar a relaxação, descritos anteriormente.

VIII - CONCLUSÃO

Implantamos um sistema de caracterização espectroscópica quantitativa de possíveis candidatos a meio laser ativos, no intervalo de temperatura de 77K a 310K. Foi desenvolvido um criostato versátil, que permite a colocação das amostras a 77K em tempos reduzidos (≅ 30min), apropriado à utilização no espectrofotômetro *CARY* e subsequentemente nas outras montagens experimentais.

Desenvolveu-se uma montagem experimental versátil que permite medidas dos espectros de emissão, tempos de decaimento, espectros de excitação e de absorção rotulada. É possível se transformar o esquema experimental de uma técnica para outra com a troca de simples componentes.

Foram feitas medidas de emissão em diversas amostras de KCl:Tl e LiF. A detecção da luminescência era feita em linha com o bombeamento e analisada por um monocromador. Pudemos observar uma única banda de emissão associada ao centro de $Tl^0(1)$ centrada em 1520nm. Nos cristais de LiF observamos emissões em 530 e 670nm, correspondentes aos centros F_3^+ e F_2, respectivamente. Com a mesma montagem, utilizando-se um feixe bombeador modulado senoidalmente e uma detecção sensível à fase, pudemos obter os tempos de decaimento desses centros, além do tempo de decaimento do centro F_2^+. Os tempos de decaimento medidos para a emissão do centro $Tl^0(1)$ em KCl:Tl independem da temperatura e são de (1,06 ± 0,05)μs. Para o centro F_2 em LiF o valor encontrado foi de (17 ± 0,5)ns, também independente da variação da temperatura. Nota-se que a transição na faixa de temperatura de 100 a 300 K não deve ter nenhuma componente dependente da temperatura devido ao comportamente linear dos gráficos de τ x T das figuras 33 e 34.Para os centros F_2^+ e F_3^+ as medidas foram feitas à temperatura ambiente, os tempos de decaimento encontrados são de (28 ± 2)ns e (4 ± 2)ns, respectivamente.

A intensidade de oscilador da emissão centrada em 1,52μm dos centros de $Tl^0(1)$ pode ser calculada utilizando-se a expressão

(IV-26), onde λ = 1,52μm, n = 1,47, τ = 1,6μs, e para regiões onde a eficiência quântica é essencialmente a unidade obtém-se:

$$f_{LUM} = 0,0075$$

um valor bastante modesto, de acordo com a teoria envolvida, predizendo transições promovidas por uma mistura de funções de onda de paridade par no multipleto p.

O valor calculado para a secção de choque de emissão de pico pode ser obtido com a expressão (IV - 3):

$$\sigma_0 = 1,3 \times 10^{-17} cm^2$$

Com o mesmo procedimento calculamos a intensidade de oscilador luminescente (f_{LUM}) e a secção de choque de emissão (σ_0) dos centros F_2, F_3^+ e F_2^+ em LiF, os valores encontrados estão apresentados na tabela abaixo:

CENTRO	τ	f_{LUM}	$\sigma_0 (10^{-17} cm^2)$
F_2:LiF	17ns	0,1590	6,9
F_3^+:LiF	04ns	0,4228	13,2
F_2^+:LiF	28ns	0,1781	10,3
$Tl^0(1)$:KCl	1,6μs	0,0075	1,3

Obteve-se o espectro de excitação dos cristais de KCl:Tl (77K), apresentando as bandas correspondentes a absorções do estado fundamental dos centros de $Tl^0(1)$. A banda selecionada para fazermos o espectro de excitação foi a correspondente a única emissão do centro de $Tl^0(1)$, que corresponde a transição laser. Esta banda, centrada em 1520nm, sofre interferência da banda de emissão de outro centro presente no cristal. Este centro foi identificado como sendo o centro $Tl_2^0(1)$, que possui uma banda de emissão centrada em 1450nm, incorporando mais bandas de absorção ao espectro obtido.

Para medidas de absorção do estado excitado implantou-se uma técnica de absorção rotulada. Esta técnica consiste em se bombear com um feixe modulado os estados mais baixos da espécie a ser estudada, produzindo uma variação intensa nas populações desses estados dependentes do tempo. Com um segundo feixe de luz contínuo detecta-se a absorção rotulada por técnicas de lock-in. A vantagem desta técnica é que podemos selecionar uma espécie entre várias outras presentes no cristal, observando que a banda a ser bombeada não deve se sobrepor a nenhuma de outra espécie, e que a transição bombeada deve ser a de menor energia.

Com a implantação da técnica de absorção rotulada foi possível a identificação das transições de mais baixa energia de centros associados ao átomo de Tl em KCl. Identificou-se uma banda de aborção correspondente ao estado fundamental, centrada em 550nm, pertencente ao centro de $Tl^0(1)$. Também foi detectada a banda correspondente a absorção do estado excitado desse centro, com pico em 620nm. Esta banda é parcialmente sobreposta à banda mais intensa em 550nm, fazendo que ela aparente ser menos intensa do que realmente é. A banda responsável pela transição laser ativa do centro de $Tl^0(1)$ é a de 1040nm[15]. Não foi possível a detecção dessa banda, pois a utilização de um laser de Nd:YAG (operando em 1,064μm) como feixe bombeador modulado, produzia um sinal de fundo devido a luz espalhada nessa região, que então encobria a banda de 1040nm. Tentamos obter esta banda substituindo o laser por uma lâmpada de Xe de alta intensidade, sintonizada na banda de 550nm. Mas a intensidade não foi suficiente para produzir uma modulação considerável na população dos centros de $Tl^0(1)$ entre o estado fundamental e o estado excitado. A banda centrada em 725nm[15] também correspondente a absorção do estado fundamental do $Tl^0(1)$, não foi detectada pois possui intensidade muito baixa, além de estar parcialmente sobreposta por uma absorção forte do estado excitado (620nm). Bandas de absorções correspondentes a outras espécies presentes no cristal contribuiram para o encobrimento desta banda, uma vez que apresentavam absorções do estado excitado na região de aparecimento da mesma (680 e 800nm).

Nas medidas de absorção óptica de alguns cristais de KCl:Tl foram identificados outros defeitos associados ao Tl, além

do centro de $Tl^0(1)$. A presença de uma banda intensa com pico em 460nm evidenciava a existência de centros Tl_2^+ na amostra. Esta banda é a de maior intensidade do centro (f = 0,36)[31], as outras bandas de menor intensidade, centradas em 680nm (f = 0,002) 860nm (f = 0,007) e 1760nm (f = 0,021), não foram identificadas nesses espectros. Nas medidas de absorção rotulada, identificamos como pertencente a este centro a banda centrada em 800nm, correspondendo a uma absorção do estado excitado. Partimos da suposição de que esta absorção apareça na medida de absorção rotulada por um mecanismo de tranferência de energia dos centros de $Tl^0(1)$ para o centro Tl_2^+, uma vez que o centro de $Tl^0(1)$ emite na região de 1500nm e o centro de Tl_2^+ tem uma banda de absorção bastante larga nesta região (1760 ± 300 nm)[31]. Outro centro identificado, foi o de $Tl_2^0(1)$[33], que tem características muito próximas as do $Tl^0(1)$. No espectro de absorção óptica encontra-se nitidamente a banda centrada em 635nm correspondente a esse centro ($Tl_2^0(1)$). O centro possui ainda duas bandas centradas em 800 e 1070nm, sendo que a última não foi detectada. A banda detectada em 800nm pode representar uma superposição com a banda dos centros F_2, que também absorvem nesse comprimento de onda. No espectro de absorção rotulada atribui-se a banda de 680nm a uma provável absorção do estado excitado do centro $Tl_2^0(1)$. A presença do centro no espectro de absorção rotulada pode ser explicada pois, a excitação do $Tl^0(1)$ era feita com um laser de Nd:YAG operando em 1064nm, e o centro de $Tl_2^0(1)$ tem uma banda de absorção em 1070nm que também era excitada, provocando transições correspondentes a estados fundamentais e excitados.Dessa forma, a condição para a eficiênciada técnica de absorção rotulada, estabelecendo que a banda a ser bombeada não deve se sobrepor a outra qualquer, foi desrespeitada. Pode-se verificar, se as bandas encontradas no espectro de absorção rotulada, correspondem ao mesmo centro, através da medida de fase. Transições correspondentes ao mesmo centro de cor devem apresentar a mesma diferença de fase ao longo de todas as bandas. Determinando-se a diferença de fase, no espectro de emissão, esta deve ser mantida no espectro de absorção. Dessa forma podemos confirmar que as bandas centradas em 550, 620, 725 e 1040 nm correspondem ao centro de $Tl^0(1)$, como realizado na referência 29, apresentado diferença de fases de aproximadamente 27°. As bandas

correspondentes a outros centros ($Tl_2^{\circ}(1)$, Tl_2^{+}) apresentariam diferença de fases diferentes da encontrada para o centro de $Tl^{\circ}(1)$, pois presumivelmente outras espécies apresentam tempos de decaimento diferentes. Essa verificação não foi possível devido a pouca intensidade do sinal detectado quando introduzido um feixe bombeador com alta frequência de modulação (50KHz).

As medidas de absorção rotulada dos centros F_2 não foram concretizadas devido a falta de luz de bombeamento adequada. Essa medida seria interessante no sentido de se comprovar o processo de ionização de dois fótons que ocorre para tais centros, convertendo-os em centros F_2^{+}, causando a extinção da ação laser dos mesmos [14].

A técnica de absoção rotulada foi implantada nos nossos laboratórios com o objetivo de mapear cristais aptos a ação laser, identificando possíveis absorções do estado excitado e ou a presença de outras espécies absorvendo na região de emissão do centro investigado. Com os resultados obtidos expostos acima, concluímos que a técnica cumpre bem os seus objetivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARKAM, J. J.; em "F-centers in alkali halides", Solid State Physics (Seitz, F. e Turnbull, D., ed.), supp.8, Academic Press, New York (1966).

2. FRITZ, B. e MENKE, E.; Sol. Stat. Comm. 3, 61 (1965).

3. KNOX, R. S. e TEEGARDEN, K. J., em "Physics of Color Centers" - Capítulo I (Fowler. W. B., ed.), Academic Press, New York - London (1968).

4. BASIEV, T. T.; VAKHIDOV, F. A.; VORON'KO, Yu.K. e MIROV, S. B.; Sov. J. Quantum Elektron. 16, 277 (1986).

5. IMBUSH, G. F.; em "Luminescence Spectroscopy", (Lumb. M. D.,ed.), Academic Press, New York - London (1978).

6. FOWLER, W. B.; em "Physics of Color Centers", Capítulo II (Fowler, W. B., ed.) Academic Press, New York - London (1968).

7. GUSEV, Y. L.; MARENNIKOV, S. I. e CHEBOTAEV; V. P., Izv. Akad. Mauk. SSSR, Seriya Fizich. 44, 2018 (1980).

8. MOLLENAUER, L. F.; VIEIRA, N. D. e SZETO, L.; Opt. Lett., vol. 7, 9, 414 (1982).

9. MOLLENAUER, L. F.; em "Color Centers Lasers"; um capítulo do livro "Laser Handbook", a ser publicado pela North Holland Pub. Co..

10. LÜTY, F.; em "Physics of Color Centers"; capítulo III (W. B. Fowler, ed.), Academic Press, (1968).

11. AEGERTER, M. A. e LÜTY, F.; Phys. Stat. Sol. (b) 43, 227 (1971).

12. GELLERMANN, W.; LÜTY, F.; KOCH, K. P.; LITFIN, G.; Phys. Stat. Sol. (a), 57, 411 (1980).

13. BASIEV, T. T.; MIROV, S. B. e OSIKO, V. V.; IEEE J. Quant. Eletron. 24, 1052 (1988).

14. MOLLENAUER, L. F.; Phys. Rev. Lett. 43, 1524 (1979).

15. MOLLENAUER, L. F.; VIEIRA, N. D. e SZETO, L. H.; Phys. Rev. B 27, 5332 (1983).

16. AHLERS, F. J.; LOHSE F.; HANGLEITH, T.; SPAETH, J. M. e BARTRAN, R. H.; J. Phys. C.: Sol. Stat. Phys. 17, 4877 (1984).

17. VIEIRA, N. D.; MOLLENAUER, L. F. e SZETO, L. H.; Sol. Stat. Comm. 50, 1037 (1984).

18. DELBECQ, C. J.; GHOSH, A. K. e YUSTER, P. H.; Phys. Rev. 154, 797 (1967).

19. DELBECQ, C. J.; SMALLER, B. e YUSTER, P. H.; Phys. Rev. 111, 1235 (1958); DELBECQ, C. J.; HAYES, W. e YUSTER, P. H.; Phys. Rev. 121, 1043 (1961).

20. WOODRUFT, T. O. e KÄNZIG, W.; J. Phys. Chem. Solids 5,268 (1958).

21. SCHOEMAKER, D.; Phys. Rev. B 7, 786 (1973).

22. KNOX, R. S.; Phys. Rev. 154, 799 (1967).

23. DELBECQ, C. J.; TOYOZAWA, Y. e YUSTER, P. H.; Phys. Rev. B 9, 4497 (1974).

24. GOOVAERTS, E.; ANDRIESSEN, S. V.; NISTOR, S. V. e SCHOEMAKER, D.; Phys. Rev. B 24, 29 (1981).

25. AHLERS, F. J.; LOHSE, F.; SPAETH, J. M. e MOLLENAUER, L. F.; Phys. Rev. B 28, 1249 (1983).

26. GELLERMANN, W.; LÜTY, F.; e POLLOCK, C. R.; Opt. Comm. 39, 391 (1981).

27. MOLLENAUER, L. F.; em "Tunable Lasers", Capítulo VI (Mollenauer, L. F. e White, J. C., ed.), Springer-Verlag Berlin (1987).

28. Atomic Energy Levels; Nat. Stand. Ref. Data Ser.; Nat. Bur. Stand. (U.S.)(1971).

29. VIEIRA, N. D.; Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo - Instituto de Física (1986).

30. MACLURE, D. S.; em "Eletronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals", Solid State Physics, Capítulo IX (Seitz, F. e Turnbull, D., eds.), Academic Press, New York (1959).

31. NEUFFER, D. V. e COMMIS, E. D.; Phys. Rev. A 16,844 (1977).

32. TSUBOI, T.; S. Naturforsch. 33a, 1154 (1978).

33. DELBEQ, C. J.; HUTCHINSON, E. e YUSTER, P. H.; J. Phys. Soc. Japan 36, 913 (1976).

34. AHLERS, F. J.; LOHSE, F. e SPAETH, J. M.; J. Phys. C.: Solid State Phys. 18, 3881 (1985).

35. WEISSBLUTH, M.; em "Atoms and Molecules", Capítulo I, Academic Press - New York - San Francisco - London (1978) - pag.28.

36. WEISSBLUTH, M.; em "Atoms and Molecules", Capítulo XI, Academic Press - New York - San Francisco - London (1978) - pag. 246.

37. DI BARTOLO, B.; em "Optical Interactions in Solids", Capítulos XIV e XVII, John Wiley e Sons. Inc. (1968).

38. DEXTER, D. L.; Sol. Stat. Phys. 6, 553 (1958).

39. DEMTRÖDER, W.; em "Laser Spectroscopy", Volume 5, Capítulo I, Springer-Verlag Berlin (1981).

40. BASIEV, T. T.; VORON'KO, Y. K.; MIROV. S. B.; OSIKO, V. V. e PROKHONOV, a. m.; Sov. J. Quant. Electron. 12, 530 (1982).

41. NAHUM, J. e WIEGAND, D. A.; Phys. Rev. 154, 817 (1967).

42. NAHUM, J.; Phys. Rev. 154, 817 (1967).

43. NAHUM, J.; Phys. Rev. 158, 814 (1967).

44. GUSEV, Y. L.; KONOPALIN, S. N. e MARENNIKOV, S. J.; Sov. J. Quant. Electron. 7, 1157 (1977).

45. BRÜCKNER, V.; SCHRÖDER, B. e VOGLER, K.; Opt. Comm. 45(1), 52 (1983).

46. BOSI, L. e NIMIS, M.; Phys. Stat. Sol. (b) 149, K89 (1988).

47. VIEIRA, N. D.; RANIERI, I. M. e MORATO, S. P.; Phys. Stat. Sol. (a) 73, K115 (1982).

48. MOLLENAUER, L. F. e BLOOM, D. M.; Appl. Phys. Lett. 33(6), 506 (1978).

49. KUROBORI, T.; KANASAKI, T.; IMAI, Y. e TAKEUCHI N.; J. Phys. C.: Sol. Stat. Phys. 21 (1988).

50. ZHENG, L.; WAN, L.; Optc. Comm. 55(4), 277 (1985).

51. HONGEN GU, JAN QI e LIANGFENG WAN; Appl. Phys. Lett. 52(22), 1843 (1988).

52. GRIGOROV, V. A.; IVANOV, N. A.; INSHAKOV, D. V.; MARTYNIVICH, E. F. e KHULUGUROV, V. M.; Opt. Spectrosd. (USSR) 61(5), 718 (1986).

53. HERMAN, R.; WALLIS, M. C.; WALLIS, R. F.; Phys. Rev. 103, 87 (1956).

54. FETTERMAN R. H. - Tese de Doutorado - Cornell University, Ithaca (1968).

55. LAUDISE, R. A.; em "The Growth of Single Crystals", Nick Holanyak Prentice Hall, Inc. (1973).

56. GESLAND, J. Y.- Tese de Doutorado - Universitè Du Maine (1984).

57. KNOX, R. S. e DEXTER, D. L.; Phys. Rev 104(5) 1245 (1956).

58. WILLIANS, R. T. e KABLER, M. N.; Phys. Rev. B 9, 1897 (1974).

59. BRADFORD, J. N.; WILLIANS, R. T. e FAUST, W. L.; Phys. Rev. Lett. 35, 300 (1975).

60. SCHULMAN, J. H. e COMPTON, W. D.; em "Colors Centers in Solids", The Macmillan Colmpany New York (1962).

61. SCOTT, A. B. e SMITH, W. A.; Phys. Rev. 83, 982 (1951).

62. BEN-DOR,L.; GLASNER, A. e BUDEWITZ, A.; J. Electrodem. Soc. Solid State Science 664 (1970).

63. HARTEL, H. e LÜTY, F.; Z. Phys. 177, 369 (1964).

64. DELBEQ, C. J.; GHOSH, A. K. e YUSTER, P. H.; Phys. Rev. 151, 599 (1966).

65. TSUBOI, T.; Phys. Stat. Sol. (b) 132, K95 (1985).

66. Operation Instruction for Detailable Tail Research Dewar / JANNIS Research Company, INK.

APENDICE I

PROPRIEDADES GERAIS DAS TRANSIÇÕES ÓPTICAS

Para descrevermos a interação do campo de radição com a matéria, consideramos uma Hamiltoniana correspondente a uma partícula em um campo eletromagnético quantizado. Assumindo-se o "*Gauge*" de Coulomb[37], temos, em primeira ordem, a Hamiltoniana da partícula, a energia do campo e um termo de interação que envolve o produto do potencial vetor do campo ($\vec{A}$) e o momento da partícula ($\vec{p}$). Este último termo, que dará origem às interações dos fótons com a matéria, é:

$$H = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \tag{1}$$

Como o potencial vetor do campo é dado por:

$$\vec{A} = \sum_{k,\lambda} \left[\frac{h\, c^2}{\omega_k\, V} \right]^{1/2} \vec{\Pi}_k^{\lambda} \left[a_k^{\lambda} \exp(i\, \vec{K}.\vec{r}) + a_k^{\lambda +} \exp(-i\, \vec{K}.\vec{r}) \right] \tag{2}$$

A expressão (1) pode ser escrita da forma:

$$H = \frac{e}{mc} \sum_{k,\lambda} c \left[\frac{h}{\omega_k\, V} \right]^{1/2} \left[a_k^{\lambda} \exp(i\, \vec{K}.\vec{r}) + a_k^{\lambda +} \exp(-i\, \vec{K}.\vec{r}) \right] \cdot \vec{\Pi}_k^{\lambda} \cdot \vec{p} \tag{3}$$

onde $\vec{\Pi}_k^{\lambda}$ é a polarização do campo, e é a carga elétrica, $\vec{K}$ é o vetor de onda, ω_k é a frequência do campo, h é a constante de Planck, V é o volume de integração, c é a velocidade da luz no meio e λ designa as polarizações ortogonais.

Se considerarmos a expansão:

$$\exp(\pm i\, \vec{K}.\vec{r}) : \vec{p} \cong \vec{p} \pm i\, (\vec{K}.\vec{r})\, \vec{p} \tag{4}$$

Em primeira ordem de expansão teremos:

$$H = i \sum_{k,\lambda} \left[\frac{h\,\omega_k}{V} \right]^{1/2} a_k^{\lambda}\, \vec{\Pi}_k^{\lambda} \,(e.\vec{r}) +$$

$$+ i \sum_{k,\lambda} \left[\frac{h\,\omega_k}{V} \right]^{1/2} a_k^{\lambda +}\, \vec{\Pi}_k^{\lambda} \,(e.\vec{r}) \qquad (5)$$

Nesta expressão, o primeiro termo corresponde à absorção e o segundo, à emissão de radiação. Uma transição radiativa produzida por esta Hamiltoniana é chamada transição de dipolo elétrico.

Considerando-se que a transição obedece ao princípio de Condon, podemos escrever a probabilidade de transição pela "Regra de Ouro de Fermi":

$$P_k = \frac{2\pi}{h^2} \,|\, M_k \,|^2\, g\,(\omega_k) = \frac{1}{h^2} \,|\, M_k \,|^2\, g\,(\nu_k) \qquad (6)$$

onde $\hbar = h/2\pi$, $g\,(\nu_k)$ é a densidade de níveis finais e o elemento de matriz de transição é dado por:

$$M_k = \langle \Psi_f \,|\, M \,|\, \Psi_i \rangle \qquad (7)$$

Desta probabilidade de transição, atuando em H, obtém-se dois tipos de termos, correspondentes à absorção e à emissão de radiação. A probabilidade por unidade de tempo de absorção de dipolo de um fóton de frequência $\omega_k = (E_f - E_i)/\hbar$, somada sobre todos os estados finais do campo eletromagnético, é dada por:

$$P_k \,(\, abs \,) = \frac{\omega_k^{\,3}}{hc^3}\, n_k\, M \qquad (8)$$

e a probabilidade por unidade de tempo de emissão de dipolo de um fóton de frequência ω_k é:

$$P_k \,(\, emissão \,) = \frac{\omega_k^{\,3}}{hc^3} \,(n_k + 1)\, M \qquad (9)$$

onde:

$$M = \sum_{\lambda} \int d\Omega_k \; | < \Psi_f \; | \; e\vec{r} \cdot \vec{\Pi}_k^{\lambda} \; | \; \Psi_i > |^2 \qquad (10)$$

sendo $d\Omega_k$ o ângulo sólido infinitesimal no espaço dos momentos e n_k é o número de fótons com energia $h\omega_k$.

Das expressões (8) e (9), vê-se que uma parte da probabilidade de emissão é igual à probabilidade de absorção, ambas induzidas pelo campo de radiação. O processo de absorção induzida está relacionado com o coeficiente B_{12} de Einstein e o de emissão induzida (ou estimulada), com o coeficiente B_{21} de Einstein:

$$P_{12} = B_{12} \, \rho \, (\nu), \quad \text{e} \quad P_{21} = B_{21} \, \rho \, (\nu) \qquad (11)$$

onde $\rho \, (\nu)$ é a densidade de energia espectral do campo de radiação.

O outro termo da probabilidade de emissão:

$$P \; (\; esp. \;) = \frac{\omega_k^{\,3}}{hc^3} \; M \qquad (12)$$

é a probabilidade de emissão espontânea. Integrando a expressão (12) no ângulo sólido, temos:

$$A_{21} = \frac{8\pi \; \omega_k^{\,3}}{3hc^3} \; | \; M_{fi} |^2 \qquad (13)$$

onde

$$M_{fi} = < \Psi_f \; | \; X_i \; | \; \Psi_i > \qquad (14)$$

é o elemento de matriz do operador dipolo elétrico e X_i é a componente cartesiana que acopla os estados inicial e final (X_i = x, y,z).

A_{21} é o coeficiente de Einstein que nos dá a probabilidade de emissão espontânea de um fóton de frequência ω. O índice indica que a emissão é acompanhada pela transição do nível superior 2 para o um nível inferior 1 (ver figura 01).

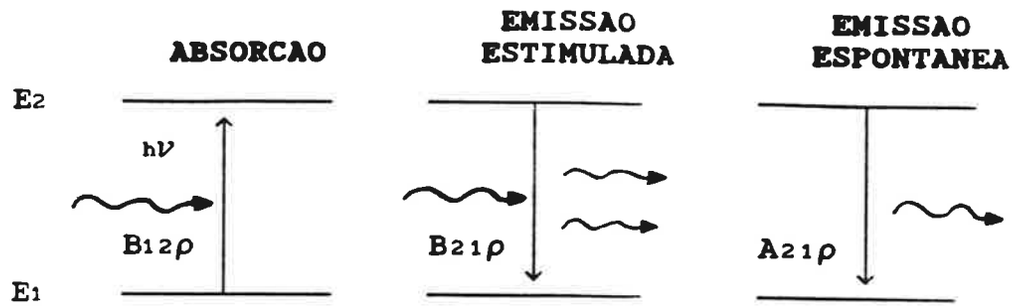


FIGURA 01: *Diagrama esquemático da interação de um sistema de dois níveis com um campo de radiação.*

Quando um átomo ou centro está em um sólido existem certas modificações a serem feitas. A primeira modificação se deve ao efeito do meio no campo de radiação, e a segunda envolve interações do meio com o centro.

Para transições de dipolo elétrico, a probabilidade de transição é proporcional ao quadrado do elemento de matriz do momento de dipolo elétrico e, portanto, ao quadrado do campo elétrico no sítio de interação. Portanto, deve-se considerar o campo elétrico nesse sítio E_{ef} e a expressão (13) deve ser multiplicada por $(E_{ef}/E)^2$, onde E é o campo elétrico no vácuo. Existem outras correções envolvendo a constante dielétrica. A probabilidade de transição é proporcional à densidade final de estados ($k^2\, dk$), onde $\vec{k}$ é o vetor de propagação de fótons no cristal. Como:

$$k = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega}{c/n} = \frac{n\,\omega}{c} \qquad (15)$$

sendo n o índice de refração ($n = \sqrt{\varepsilon\mu/\varepsilon_0\mu_0}$); um fator extra n^3 deve ser incluído na expressão para A_{21}.

A correção de campo efetivo[38], razão (E_{ef}/E) pode ser expressa como:

$$\frac{E_{ef}}{E} = \frac{E_{ef}}{E_c}\,\frac{E_c}{E} \qquad (16)$$

onde E_c é o valor médio do campo elétrico no cristal. E e E_c devem

corresponder à mesma densidade de fótons, se indicarmos a constante dielétrica por ε:

$$\frac{E^2}{4\pi} = \varepsilon \frac{E_c^2}{4\pi} \tag{17}$$

ou

$$\frac{E_{ef}}{E} = \frac{E_{ef}}{E_c} \frac{E_c}{E} = \frac{E_{ef}}{E_c} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{1}{n} \frac{E_{ef}}{E_c} \tag{18}$$

onde utilizamos a relação $\varepsilon = n^2$. Usando como correção de campo local[38] E_{ef} a expressão para o campo local de Lorentz:

$$\frac{E_{ef}}{E} = \left[1 + \frac{4}{3} \pi \alpha \right] = \left[\frac{n^2 + 2}{3} \right] \tag{19}$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica dos átomos.

Desta forma, a probabilidade de emissão espontânea, no caso de uma transição de dipolo elétrico, pode ser escrita por:

$$A_{21} = \frac{8 \pi \omega^3}{3hc^3} \left| M_{f1} \right|^2 \left[\left(\frac{E_{ef}}{E_c} \right)^2 n \right] =$$

$$= \frac{8 \pi \omega^3}{3hc^3} \left| M_{f1} \right|^2 n \left[\frac{n^2 + 2}{3} \right]^2 \tag{20}$$

Podemos introduzir neste ponto a intensidade de oscilador, quantidade adimensional que é um tensor, que em muitos casos reduz-se a um escalar:

$$f_{mk} = \frac{2 m \omega}{3he^2} \left| M_{f1} \right|^2 \tag{21}$$

A intensidade de oscilador entra como uma correção para a teoria clássica de Lorentz do elétron. Sendo a intensidade de oscilador um termo semi-clássico, tem a vantagem se poder ser utilizado para relatar tratamentos clássicos e quânticos.

O significado físico da a intensidade de oscilador é o seguinte. Um átomo com um elétron numa camada externa tendo energias de excitação no estado espectral em consideração pode ser descrito com respeito à absorção como um oscilador harmônico clássico, com carga oscilante q = -e. A absorção total de um átomo no nível E_1, entretanto, é distribuída entre muitas transições $E_1 \Rightarrow E_k$ para todos os níveis mais altos E_k os quais são opticamente conectados com E_1 (ver figura 02).

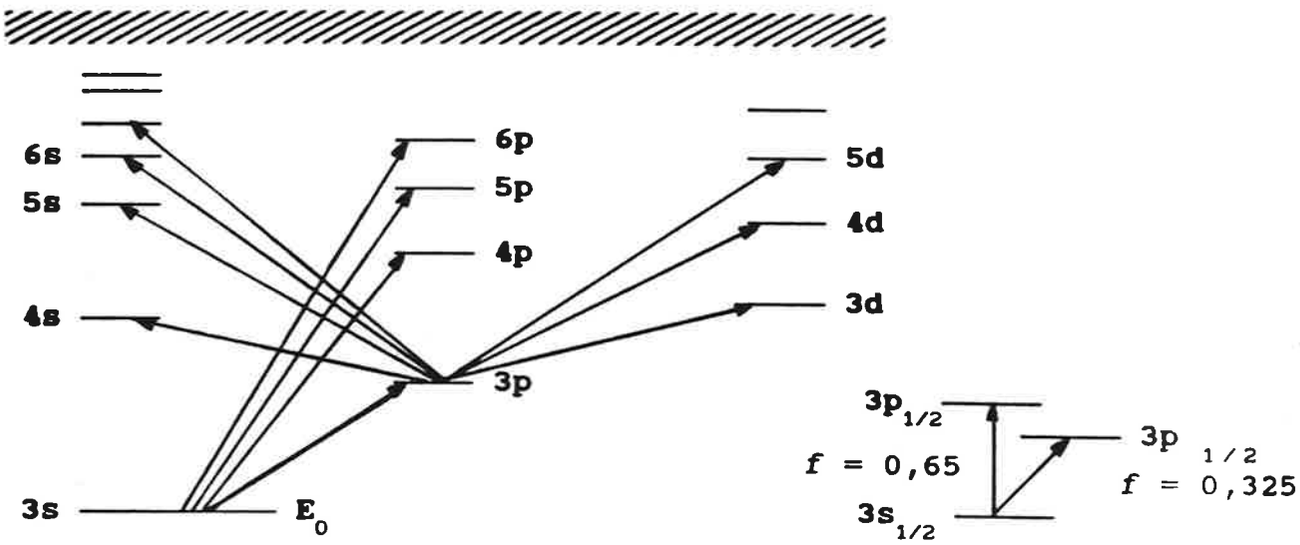


FIGURA 02: *Diagrama esquemático dos níveis de energia do* Na. *A intensidade de oscilador f* (3s $\longrightarrow$ 3p) *é igual a razão de intensidade* I (3s $\longrightarrow$ 3p)/(Σ_k I_k (3s $\longrightarrow$ kp) *das linhas de absorção ressonantes.*

Cada uma destas transições contribui somente com uma fração f_{mk} para a absorção total. Esta número $f_{mk} < 1$ é chamado de intensidade de oscilador da transição $E_m \Rightarrow E_k$.

A absorção de N átomos na transição $E_m \Rightarrow E_k$ é igual àquela de f_{mk}N osciladores clássicos.

Da definição de intensidade de oscilador f_{mk} obtemos a relação:

$$\sum_k N f_{mk} = N \quad \text{ou} \quad \sum_k f_{mk} = 1 \tag{22}$$

A soma estende-se sobre todos os níveis E_k (k = 2, 3 ... incluindo o contínuo) os quais são acessíveis ao nível E_m por transição de dipolo elétrico. Se E_m é um nível excitado, emissão induzida para níveis menores pode ocorrer, os quais diminuem a absorção efetiva. A intensidade de oscilador correspondente f_{mk} com $E_k < E_m$ é negativa. A intensidade de oscilador pode ser determinada experimentalmente por medidas de absorção e dispersão de linhas espectrais. Outro método largamente utilizado deduz probabilidade de transição e intensidades de oscilador de medidas de tempo de decaimento de níveis excitados[39].

Podemos relacionar a intensidade de oscilador com os coeficientes de Einstein. A probabilidade de emissão espontânea (A_{21}) pode ser expressa em termos da intensidade de oscilador:

$$A_{21} = \frac{2\, e^2\, \omega^2}{mc^3} \left[\left(\frac{E_{ef}}{E_c} \right)^2 n \right] f_{21} =$$

$$= \frac{2\, e^2\, \omega^2}{mc^3} \left[\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 n \right] f_{21} \tag{23}$$

Como a probabilidade de emissão espontânea é inversamente proporcional ao tempo de decaimento radiativo para um sistema de quatro níveis:

$$A = \frac{1}{\tau_r} \tag{24}$$

A intensidade de oscilador é dada por:

$$f_{mk} = \frac{m\, c^3}{2e^2\omega^2} \left[\frac{E_c}{E_{ef}} \right]^2 \frac{1}{n} \frac{1}{\tau_r} =$$

$$= \frac{m\, c^3}{2e^2\omega^2 n} \left[\frac{3}{n^2 + 2} \right]^2 \frac{1}{\tau_r} \tag{25}$$

que pode ser, assumindo-se $r_0 = e^2/mc^2$ (que é o raio clássico do elétron):

$$f_{mk} = \frac{1}{8\pi^2} \frac{\lambda^2}{c r_0 \tau_r} \frac{1}{n} \left[\frac{3}{n^2 + 2} \right]^2 \qquad (26)$$

onde λ é o comprimento de onda no vácuo.

A probabilidade por unidade de tempo de emissão induzida de um fóton de frequência ω_k é dada pelo coeficiente B_{21} de Einstein:

$$B_{21} = A_{21} \frac{n_\nu}{\rho_\nu} \qquad (27)$$

onde ρ_ν é a densidade de energia do campo de radiação:

$$\rho_\nu = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} n_\nu \qquad (28)$$

Vamos considerar a relação entre os coeficientes de Einstein:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\rho_\nu}{n_\nu} = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \qquad (29)$$

A equação (29) ilustra que a probabilidade de emissão induzida B_{21} $\rho(\nu)$ é sempre maior do que a probabilidade de transição espontânea se:

$$\rho(\nu) > \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} = n(\nu) h \nu \quad \text{ou} \quad \frac{\rho(\nu)}{n(\nu)} > h \nu \qquad (30)$$

sendo $n(\nu) = 8 \pi \nu^2/c^3$ dando o número de modos por unidade de volume e intervalo de frequência $d\nu = 1\ s^{-1}$, a desigualdade (30) é equivalente a $\rho(\nu) > 1$ fóton por modo isto significa que a razão de taxas de emissão induzida e espontânea em um modo arbitrário é

igual ao número de fótons nesse modo. Em campo de radiação térmica, entretanto, a emissão espontânea por modo excede muito a emissão induzida. Se isto é possível, entretanto, para concentrar a maior parte da radiação em poucos modos, o número de fótons nesses modos torna-se muito grande e a emissão induzida domina, embora a emissão espontânea total em todos os modos pode, todavia, ser maior que a taxa induzida. Tal seleção de poucos modos é realizada em um laser.

Se introduzirmos a correção de campo local para A_{21}, a equação (29) fica:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\,\pi\,h\,\nu^3}{\frac{c^3}{n^3}} = \frac{h\,\omega^3\,n^3}{\pi^2 c^3} \qquad (31)$$

Então, B_{21} é dado por:

$$B_{21} = \frac{\pi^2\,c^3}{h\,\omega^3\,n^2} \quad A_{21} = \frac{8\,\pi^3}{3\,h^2}\,|\,M_{f1}\,|^2 \left[\left(\frac{E_{ef}}{E_c} \right)^2 \frac{1}{n^2} \right]$$

$$B_{21} = \frac{8\,\pi^3}{3\,h^2}\,|\,M_{f1}\,|^2 \left[\left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 \frac{1}{n^2} \right] \qquad (32)$$

em termos de intensidade de oscilador f_{21}:

$$B_{21} = \frac{2\,\pi^2\,e^2}{h\,\omega\,m} \left[\left(\frac{E_{ef}}{E_c} \right)^2 \frac{1}{n^2} \right] f_{21}$$

$$B_{21} = \frac{2\,\pi^2\,e^2}{h\,\omega\,m} \left[\left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 \frac{1}{n^2} \right] f_{21} \qquad (33)$$

Da mesma maneira pela qual definimos uma intensidade de oscilador para a emissão, podemos definir, por meio da relação $B_{12} = B_{21}$ de Einstein e as expressões (31) e (23), uma intensidade de oscilador para a absorção, cuja extensão é muito simples. O fato marcante para centros de cor é que, tal qual as moléculas,

as funções de onda envolvidas são diferentes do que na absorção e, portanto:

$$| M_{fi} | \neq | M_{if} | \qquad (34)$$

Desta maneira, podemos expresar o coeficiente B_{if} de Einstein como:

$$B_{if} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} \frac{1}{n^2} \left[\frac{n^2 + 2}{3} \right]^2 | M_{if} |^2 \qquad (35)$$

Podemos então definir a seção de choque como:

$$\sigma(\nu)\ F\nu = B_{if}\ g(\nu)\ \rho(\nu) \qquad (36)$$

onde $F\nu$ é o fluxo de fótons da onda eletromagnética plana (# fótons x cm^{-2}. s^{-1}), $g(\nu)$ é a forma de linha de absorção normalizada e $\rho(\nu)$ é a densidade de energia da onda eletromagnética.

Como

$$F\nu = \frac{I\nu}{h\nu} = \frac{\rho(\nu)}{n} c_0 \frac{1}{h\nu} \qquad (37)$$

então

$$\sigma(\nu) = B_{if}\ g(\nu) \frac{nh\nu}{c_0} \qquad (38)$$

e utilizando-se a expressão (35), obtém-se:

$$\sigma(\nu) = \frac{2\pi}{3\hbar^2} \frac{1}{n^2} \left[\frac{n^2 + 2}{3} \right]^2 | M_{if} |^2\ g(\nu) \frac{nh\nu}{c_0}$$

$$\sigma(\nu) = \frac{(2\pi)^2 \nu}{3\hbar} \frac{1}{c_0} \left[\frac{1}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \right] | M_{if} |^2\ g(\nu) \qquad (39)$$

Quando a linha de absorção tem uma forma gaussiana, a seção de choque é dada por:

$$\sigma(\nu) = \sigma_0 \exp\left\{ - \left[2 \frac{(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu} \sqrt{\ln 2} \right]^2 \right\} \tag{40}$$

onde ν_0 é a frequência de pico da banda, $\Delta\nu$ é a meia largura a meia altura. Desta expressão decorre que $\sigma(\nu_0) = \sigma_0$ e a seção de choque total integrada é:

$$\int_0^\infty \sigma(\nu)\, d\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{\pi}{\ln 2} \right]^{1/2} \sigma_0\, \Delta\nu \tag{41}$$

Assumindo-se uma largura de linha normalizada obtemos para a seção de choque de pico, que para o caso da emissão é:

$$\sigma_0 = \frac{2}{\Delta\nu} \left[\frac{\ln 2}{\pi} \right]^{1/2} \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{1}{\tau} \frac{1}{n^2} \tag{42}$$

Podemos relacionar σ_0, $\Delta\nu$ e a intensidade de oscilador pelas fórmulas (42) e (25):

$$f_{abs} = \sigma_0\, \Delta\nu \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\pi}{\ln 2} \right]^{1/2} \frac{1}{c\, r_0 \left[n \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \right]} \tag{43}$$