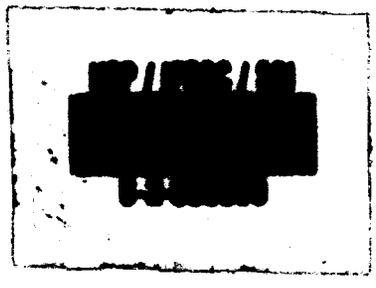
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

"Caracterização do $LiNbO_3:Er^{+3}$ como meio ativo para lasers de estado sólido através dos espectros de absorção/emissão polarizada e medida dos tempos de vida de luminescência".

Débora Marcondes Bastos Pereira Milori

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos para obtenção do título de MESTRE EM FISICA BÁSICA



Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - São Paulo

1989

118

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

Debora Marcondes Bastos Pereira Milori APRESENTADA

AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20 DE setembro DE 1989.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Maximo Siu Li Orientador

Dr. Sergio CArlos Zilio

Dr. Gilberto Fernandes de Sá

7-1-1935

Não quero ROSAS, desde que haja rosas.
Quero-as só quando não as possa haver.
Que hei de fazer das coisas
Que qualquer mão pode colher?

Fernando Pessoa

RESUMO

Este trabalho consiste na caracterização ótica de mono cristais de $LiNbO_3:Er^{+3}$, visandó a possibilidade deste sistema ser meio ativo para laser. Os resultados obtidos para absorção e emissão foram satisfatórios, sendo bastante compatíveis com os do modelo teórico adotado. O tempo de vida de luminescência das transições $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ foi medido, à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, mostrando que elas são possíveis candidatas a transições laser.

Também foi feito um estudo sobre o comportamento das concentrações das impurezas indesejáveis OH^- e Fe^{2+}, através de tratamento térmico. O controle dessas concentrações foi feito através das técnicas de RPE e absorção ótica e os resultados mostraram que é perfeitamente possível eliminar tais impurezas de uma forma totalmente controlada .

ABSTRACT

This work consists in the optical characterization of $LiNbO_3:Er^{+3}$ single crystals, aiming to verify the possibility of this system being an active media for laser. The absorption and emission results were satisfactory, being compatible enough with the theoretical model adopted. The luminescence lifetime of the $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ and $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transitions was measured at the ambient and liquid nitrogen temperature, showing that they are possible candidates for laser transitions.

The behaviour of the undesirable OH^- and Fe^{2+} impurities was also studied through thermal treatment . The control of these concentrations was done using the EPR and optical absorption techniques and the results showed it is possible to eliminate such impurities in a totally controlled way.

Aos meus pais , Sebastião e Enoi e ao Marcius , meu marido , meu agradecimento especial , pelo incentivo , apoio e compreensão .

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Máximo Siu Li pela amizade , orientação e dedicação durante a realização deste trabalho .

A profª. Maria Cristina Terrile pela gentileza e dedicação durante as discussões e pelas valiosas sugestões .

Aos profs. Vanderlei Salvador Bagnato e Lidério Ioriatti pelas sugestões e pela amizade .

Aos profs. J.P. Andreeta e H. Gallo pelos cristais gentilmente cedidos .

Ao prof. Otaciro Rangel Nascimento e profª. Maria Cristina Terrile pelo apoio e auxílio nas medidas de RPE e pela amizade .

Aos técnicos Gilberto e Paulo pela boa vontade com que colaboraram durante o período de realização das montagens e medidas experimentais .

Ao prof. Eduardo M. Belo (EESC-USP) e sua esposa Heloísa pela amizade e colaboração .

Aos órgãos financiadores : FAPESP , CNPq e FINEP .

Enfim , a todos os colegas do DFCM .

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

AGRADECIMENTOS

ÍNDICE

CAPITULO I - INTRODUÇÃO 1

CAPITULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 - INTRODUÇÃO 3

2.2 - TEORIA DO CAMPO CRISTALINO 3

2.3 - APLICAÇÃO DA TEORIA DE GRUPOS PARA IDENTIFICAÇÃO DAS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

2.3.1 - "SPLITTING" DOS NÍVEIS ELETRÔNICOS 7

2.3.2 - NATUREZA E POLARIZAÇÃO DAS TRANSIÇÕES..... 7

2.3.3 - REGRAS DE SELEÇÃO DAS TRANSIÇÕES 8

2.3.4 - INTESIDADE DAS TRANSIÇÕES 11

2.4 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DE TERRAS-RARAS EM CRISTAIS

2.4.1 - COEFICIENTES DE EINSTEIN PARA TERRAS-RARAS EM CRISTAIS 12

2.4.2 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO 15

2.4.3 - ESPECTRO DE EMISSÃO

2.4.3.1 - INTRODUÇÃO 16

2.4.3.2 - EFICIÊNCIA QUÂNTICA E O TEMPO DE VIDA DOS ESTADOS LUMINESCENTES 19

2.5 - O CRISTAL $LiNbO_3$

2.5.1 - ESTRUTURA..... 20

2.5.2 - CRESCIMENTO..... 24

2.5.3 - INCORPORAÇÃO DE DOPANTES NUMA MATRIZ CRISTALINA... 25

2.5.4 - ALGUMAS PROPRIEDADES ÓTICAS DO $LiNbO_3$

2.5.4.1 - ESPECTRO ÓTICO 26

2.5.4.2 - BIRREFRINGÊNCIA 26

2.5.4.4 - EFEITO FOTOREFRATIVO 29

2.5.5 - EFEITOS DE IMPUREZAS NAS PROPRIEDADES DO $LiNbO_3$

2.5.5.1 - IMPUREZAS NO $LiNbO_3$ 30

2.5.5.2 - PROPRIEDADES DO $LiNbO_3$ DOPADO COM FERRO 31

2.5.5.3 - PROPRIEDADES DO $LiNbO_3$ DOPADO COM OH^- 32

2.6 - O ION Er^{+3}

2.6.1 - CARACTERISTICAS GERAIS DOS ÍONS DE TERRAS-RARAS 32

2.6.2 - CARACTERISTICAS DO ÉRBIO 33

2.6.3 - COMPORTAMENTO DO Er^{+3} ALGUMAS MATRIZES 34

2.7 - INTRODUÇÃO TEÓRICA A TÉCNICA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

2.7.1 - INTRODUÇÃO 35

2.7.2 - ESTRUTURA FINA 38

2.7.3 - ESPECTRO DE RPE 40

CAPITULO III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 - CORTE 41

3.1.2 - POLIMENTO 42

3.2 - "DEWAR" UTILIZADO NAS MEDIDAS À BAIXA TEMPERATURA 42

3.3 - ABSORÇÃO ÓTICA 44

3.4 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA 44

3.5 - TRATAMENTO TÉRMICO

3.5.1 - INTRODUÇÃO 44

3.5.2 - TRATAMENTO TÉRMICO NO AR 45

3.5.3 - TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA DE OXIGÊNIO 45

3.6 - LUMINESCÊNCIA 46

3.7 - MEDIDA DO TEMPO DE VIDA DOS ESTADOS LUMINESCENTES 50

CAPITULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - INTRODUÇÃO 52

4.2 - TRATAMENTOS TÉRMICOS

4.2.1 - TRATAMENTO TÉRMICO NO AR 52

4.2.2 - TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA DE OXIGÊNIO 55

4.3 - ABSORÇÃO POLARIZADA 57

4.4 - EMISSÃO POLARIZADA 76

4.5 - TEMPO DE VIDA DE LUMINESCÊNCIA 87

CAPITULO V - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 - INTRODUÇÃO 89

5.2 - AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS 89

5.3 - ANÁLISE DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO 91

5.3.1 - CÁLCULO DAS ENERGIAS DOS ESTADOS DO Er^{+3}:$LiNbO_3$ 96

5.4 - ANÁLISE DOS ESPECTROS DE EMISSÃO 110

5.5 - ANÁLISE DAS MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA DE LUMINESCÊNCIA 115

CAPITULO VI - CONCLUSÕES 116

CAPITULO VII - BIBLIOGRAFIA 121

APÊNDICES

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

Uma atrativa combinação de propriedades piezoelétricas e óticas têm feito do $LiNbO_3$ um dos materiais mais extensivamente estudados nos últimos anos . Suas propriedades oticas dependem fortemente de impurezas introduzidas durante o crescimento e de tratamentos posteriores ao crescimento , tais como oxidação , redução e irradiação[6,10,20,27] .

O interesse do uso deste material dopado com terras-raras para meio ativo em lasers de estado sólido vinha da possibilidade de juntar esta propriedade com as que ele possui naturalmente e produzir dispositivos integrados .

O primeiro resultado importante neste sentido foi obtido em 1967 por N.F. Evlanova[17] e coautores que observaram emissão estimulada de $LiNbO_3:Nd^{+3}$. Em 1969 L.F. Johnson e A.A. Ballman[22] caracterizaram $LiNbO_3:Nd^{+3}$, $LiNbO_3:Tm^{+3}$ e $LiNbO_3:Ho^{+3}$ como meios ativos para laser na região do infravermelho . Seis anos depois I.P. Kaminow e L.W. Stulz[23] construiram um laser de $LiNbO_3:Nd^{+3}$ cujo ganho não era muito menor que o Nd:YAG , mas devido ao efeito fotorefrativo funcionava a 165°C . Finalmente , em 1987 A. Cordova-Plaza[11] e coautores construiram um laser de $LiNbO_3$: Nd^{+3}: MgO que funciona a temperatura ambiente e com este material foram feitas três modalidades de laser : CW , com "Q-Switch" interno e auto-dobrador de frequência .

A viabilização de laser de niobato de lítio , as propriedades óticas deste cristal e o fato de possuirmos estes cristais

com boa qualidade nos levou ao interesse em observar a ação laser de outras terras-rara nesta matriz e posteriormente a construção do laser .

Este trabalho consiste em estudar a absorção e emissão polarizada do $LiNbO_3:Er^{+3}$ e caracterizar este sistema como meio ativo para laser atraves de medidas de tempo de vida dos estados luminescentes .

No capitulo II fazemos uma revisão dos conceitos básicos usados na interpretação dos resultados apresentados no capitulo IV e discutidos no capítulo V . No capitulo III apresentamos as técnicas experimentais usadas e no capitulo VI tiramos conclusões gerais do trabalho .

No apêndice A apresentamos maiores informações sobre a teoria dos operadores equivalentes . No apêndice C fornecermos as tabelas da teoria de grupos utilizadas para nossos calculos e no apêndice B fornecemos tabelas com os elementos de matriz dos operadores equivalentes de ordem 2 , 4 e 6 .

CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 INTRODUÇÃO

Este capitulo esta dividido em sete partes : 2.2 Teoria do campo cristalino . 2.3 Aplicação da teoria de grupos para identificação de transições eletrônicas . 2.4 Espectro de absorção e emissão de ions terras-raras em cristais . 2.5 O cristal $LiNbO_3$, 2.6 O ion Er^{+3} , 2.7 Introdução teórica à técnica de Ressonância paramagnética eletrônica e 2.8 Incorporação de dopantes no $LiNbO_3$. Com esta divisão pretendemos fazer uma abordagem geral dos principais tópicos do problema , ou seja , a forma de resolver o problema teoricamente para avaliar as medidas experimentais . o estudo das propriedades óticas do $LiNbO_3$ que poderão influir na ação laser do cristal , o estudo da estrutura cristalina que nos dará a informação da simetria local que o Er^{+3} fica sujeito quando entra na rêde , e finalmente um estudo do comportamento do ion Er^{+3} em outras matrizes .

2.2 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

Quando colocamos um ion num cristal , a simetria local do ion passa de esférica para a simetria da rêde . Isto acontece devido às cargas dos ions vizinhos que geram um campo elétrico que interage com os elétrons mais energéticos da impureza e deforma a configuração de seus orbitais , o que gera um

levantamento da degenerescência dos níveis de energia . Nesta secção vamos ver como tratar este problema .

O íon livre tem uma Hamiltoniana composta pela energia cinetica de seus eletrons , interação Coulumbiana dos eletrons com o nucleo , interação Coulumbiana de eletron com elétron e interação do spin do elétron ($\vec{s}$) com seu momentum angular ($\vec{l}$) :

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{r_{ij}^2} + \sum_i \xi_i(r)\ \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \qquad (1)$$

Existem ainda outros termos menos relevantes tais como : a interação hiperfina entre o spin nuclear e o spin eletrônico e a interação eletrostática do momentum quadrupolar do nucleo com o elétron , mas estes termos não serão levados em conta neste trabalho por não trazerem informações adicionais em relação a caracterização do sistema como meio ativo para laser .

Se colocarmos este íon num cristal temos o potencial dos íons vizinhos e a Hamiltoniana passa a ser :

$$H = H_0 + H_{CRISTAL} \qquad (2)$$

Quando vamos perturbar os auto-valores da H_0 com $H_{CRISTAL}$ é importante saber se a perturbação é da mesma ordem de magnitude da repulsão eletrônica ou do termo spin órbita . Podemos ter três casos :

1. $H_{CRISTAL} < \xi(r)\ \vec{l}.\vec{s}$
2. $\xi(r)\ l.s < H_{CRISTAL} < e^2/r_{ij}$
3. $H_{CRISTAL} < e^2/r_{ij}$

No primeiro caso se encaixam os íons de terras-raras , no segundo os elementos de transição e no terceiro os complexos covalentes . Por hora , estamos interessados no caso 1 , ou seja , terras-raras em cristais ; neste caso $J = |L + S|$ é

constante de movimento , logo é o número quântico adequado para descrever o sistema .

Para qualquer envoltório cristalino podemos estimar o potencial próximo do ion em questão considerando cada ion vizinho como uma carga pontual . Se tomarmos como origem do sistema de coordenadas o centro do ion de terra-rara , este potencial obedece a equação de Laplace ($\nabla^2 H_{CRISTAL} = 0$) , pois as cargas que o produzem estão fora da região de interesse , portanto , apresenta como solução :

$$H_{CRISTAL}(r , \theta , \phi) = \sum_{l,m} A_{l,m}\, r^l\, Y_l^m(\theta , \phi) \qquad (3)$$

A simetria de $H_{CRISTAL}$ será a simetria local do ion dopante no cristal .

Escrever a Hamiltoniana do campo cristalino em termos de harmônicos esféricos nos mostra que o problema é soluvel , pois indica que H_0 e $H_{CRISTAL}$ têm uma base comum , mas trabalhar com as integrais envolvidas neste problema pode não ser muito agradável , portanto a maneira mais indicada de atacar o problema é atraves de operadores equivalentes .

A idéia de operadores equivalentes foi dada por Stevens[38]. Este conceito consiste basicamente na substituição das funções que descrevem o potencial por operadores construidos por combinações de J , J_x ,J_y e J_z que possuam as mesmas propriedades da função . Por exemplo :

$$\Sigma (3z_i^2 - r^2) \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J + 1)] = \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0 \qquad (4)$$

A vantagem desta maneira de tratar o problema é que num sistema onde J é uma constante de movimento conhecemos como J , J_x ,J_y e J_z atuam em estados $|J,M_J,L,S\rangle$ e o problema fica reduzido a determinação de constantes radiais $\langle r^n \rangle$, ou seja que dependem da simetria , e constantes que dependem apenas de J , as

quais podem ser ajustadas por medidas experimentais . Os detalhes desta teoria estão no apêndice A .

No apêndice B temos as tabelas dos resultados dos elementos de matriz de operadores equivalentes pares para varios valores de J .

Agora podemos resolver o problema exatamente pois ,

$$\langle J,M_J,L,S|H|J,M_J,L,S\rangle = \langle J,M_J,L,S|H_0|J,M_J,L,S\rangle + \langle J,M_J,L,S|H_{CRISTAL}|J,M_J,L,S\rangle \quad (5)$$

ou na base dos auto-estados do sistema ,

$$\begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ E_{2J+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ E_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hat{E}_1 \\ \hat{E}_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \hat{E}_{2J+1} \end{pmatrix} \quad (6)$$

portanto diagonalizando $H_{CRISTAL}$ na base $|J,M_J,L,S\rangle$ temos o "splitting" e a separação entre os niveis de energia .

2.3 APLICAÇÃO DA TEORIA DE GRUPOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

Como vimos na seção 2.2 , o campo cristalino levanta a degenerescência dos niveis de energia do ion de terra-rara . As transições eletrônicas entre estes niveis passam a ter regras de seleção e polarização determinadas pela simetria local do ion . Nesta seção vamos tratar da teoria que nos fornece estas informações .

Os detalhes sobre teoria de grupos podem ser encontrados nas referências [8,39] . As tabelas comumente utilizadas nesta teoria para as simetrias envolvidas neste trabalho estão no apêndice C .

2.3.1 "SPLITTING" DOS NIVEIS

A perturbação do campo cristalino e expressa por :

$$H_{CRISTAL} = \sum_i e\, V(r_i) \qquad (7)$$

No caso de campo fraco , que é o que nos interessa , J é a constante de movimento (número quântico adequado para descrever o sistema) e $H_{CRISTAL}$ perturba os estados do íon livre . Desta forma ocorre um splitting da representação D_J em componentes , e cada uma destas componentes é uma representação irredutivel do grupo de operações de simetria , as quais deixam $H_{CRISTAL}$ invariante .

$$D_J = \sum_i \Gamma_i \qquad (8)$$

A degenerescência do estado e dada pela dimensão de Γ_i . A forma com que D_J vai se desdobrar na simetria do cristal e dada pela equação[29] (9) :

$$\chi(D_J^{\pm}, R(\theta)) = \frac{\mathrm{SEN}\ (J+1/2)\ \theta}{\mathrm{SEN}\ (\theta/2)} \qquad (9)$$

se $R(\theta)$ e uma rotação propria . Para rotações improprias temos ,

$$\begin{aligned} \chi(D_J^{+}, R(i\theta)) &= \chi(D_J^{\pm}, R(\theta)) \\ \chi(D_J^{-}, R(i\theta)) &= -\chi(D_J^{\pm}, R(\theta)) \end{aligned} \qquad (10)$$

Estes resultados já estão tabelados[29]. No apêndice B temos as tabelas para as simetrias que vamos estudar neste trabalho .

2.3.2 NATUREZA E POLARIZAÇÃO DAS TRANSIÇÕES

Se um cristal possue um eixo otico , ou eixo de maior simetria (c) , é de se esperar que os fenômenos físicos ocorram de forma diferente nas direções paralela e perpendicular a este eixo .

Podemos então definir três polarizações α ($k//c, E\perp c$ e $B\perp c$) , π ($k\perp c, E//c$ e $B\perp c$) e σ ($k\perp c, E\perp c$ e $B//c$) , como mostra a figura 1 .

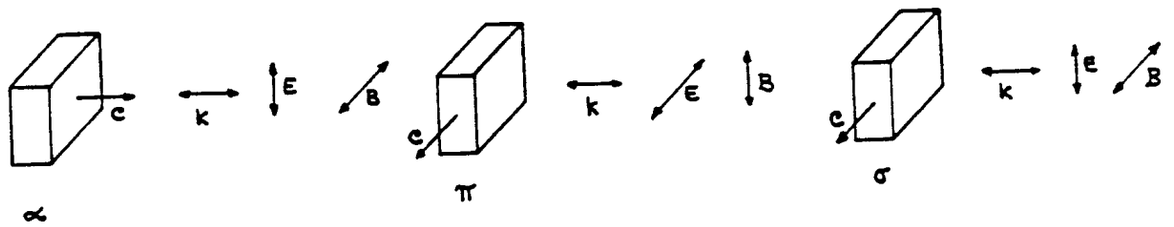


figura 1 - Três possibilidades de incidência para um cristal com um eixo de maior simetria .

Portanto tendo em mãos estes três espectros α , π e σ podemos saber qual transição foi excitada por campo elétrico , qual foi excitada por campo magnético e conhecer a direção de maior projeção destes dipolos , ou seja , com este metodo identificamos a natureza das transições e suas respectivas polarizações . Por exemplo , se uma linha aparece nos espectros σ e α , a transição relativa é dipolar elétrica ou quadrupolar elétrica , pois é excitada por um campo elétrico E na direção perpendicular a c (direção do dipolo) . Uma distinção entre estas duas transições , a principio , se faz examinando suas diferentes polarizações , mas devido à fraca intensidade das linhas relativas a transições quadrupolares é difícil de se identificar com certeza .

2.3.3 REGRAS DE SELEÇÃO

Quando um ion de terra-rara é colocado num cristal , as regras de seleção que vão reger suas transições são fortemente determinadas pela simetria local do campo cristalino . As regras de seleção do ion livre podem ser usadas apenas para entender as intensidades das linhas de absorção e emissão . Por exemplo , uma transição é permitida para o ion no crital , mas viola as regras

de seleção do ion livre ; esta transição provavelmente sera fraca , pois foi permitida por uma perturbação , no caso o campo gerado pelos ions vizinhos . A seguir temos as regras de seleção para ion livre .

E1: $\Delta J = 0, \pm 1$ $J=0 \not\rightarrow J=0$

$\Delta L = 0, \pm 1$ $L=0 \not\rightarrow L=0$ paridade inicial≠paridade final

$\Delta S = 0$

M1: $\Delta J = 0, \pm 1$ $J=0 \not\rightarrow J=0$

$\Delta L = 0, \pm 1$ $L=0 \not\rightarrow L=0$ paridade inicial=paridade final

$\Delta S = 0$

E2: $\Delta J = 0, \pm 1$ $J=0 \not\rightarrow J=0,1$

$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ $L=0 \not\rightarrow L=0$ paridade inicial=paridade final

$\Delta S = 0$

onde E1 são as transições dipolares elétricas , M1 são as transições dipolares magneticas e E2 são as transições quadrupolares elétricas .

Podemos dividir em dois casos a situação em que a simetria local do campo cristalino determina totalmente as regras de seleção . Se o cristal tem centro de inversão as transições dipolares elétricas (E1) dentro de uma mesma configuração eletrônica são proibidas , pois possuem a mesma paridade , entretanto se este centro de inversão não existir as transições ocorrem e as regras de seleção serão totalmente ditadas pela simetria . Analogamente , se as transições forem entre configurações de paridades diferentes e o cristal tiver centro de inversão , as transições dipolares magneticas (M1) e quadrupolares elétricas (E2) são proibidas , e se a simetria não tem centro de inversão as regras de seleção para E2 e M1 são totalmente determinadas pelo grupo da simetria local do íon no cristal .

A probabilidade de transição por unidade de tempo na presença de uma perturbação é dada por :

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(k) \, | H'_{km} |^2 \qquad (11)$$

onde $\rho(k)$ e a densidade final de estados e H'_{km} e o elemento de matriz do Hamiltoniano perturbativo , o qual conecta um estado inicial m com um estado final k . Para transições dipolares elétricas $H' = e\,\mathbf{r}.\mathbf{E} \approx e\,\mathbf{P}.\mathbf{A}/c$. Como $\mathbf{E}$ é determinado externamente pela radiação que induz a transição , a probabilidade de transição nestas condições e proporcional a $|r_{km}^2|$ ou $|p_{km}^2|$. De forma similar , para transições dipolares magnéticas $W \approx |\mu_{km}|^2 = \beta^2 |(2S + L)|^2$, onde μ e o operador momento dipolar magnetico e β o magneton de Bohr .

O operador momento dipolar eletrico é um vetor polar . Isto significa que suas componentes se transformam como as coordenadas x , y , z . Portanto observando as funções de base do grupo de simetria em questão , sabemos qual e a representação irredutivel de acordo com a qual este operador se transforma . Tendo em mãos esta informação podemos conhecer quais transições têm elemento de matriz H'_{km} diferente de zero , ou seja , quais transições são permitidas via excitação dipolar eletrica , pois

$$\Gamma_{DE} \times \Gamma_i = \Gamma_f$$

ou (12)

$$\Gamma_f \times \Gamma_{DE} \times \Gamma_i = 1 = \Gamma_i$$

onde Γ_{DE} é a representação irredutivel do grupo que se transforma como operador momento dipolar elétrico , Γ_i é a representação irredutivel do estado inicial e Γ_f é a representação irredutível do estado final .

De forma analoga conhecemos as transições dipolares magnéticas . Sabemos que o operador momento dipolar magnético é um vetor axial , ou pseudo-vetor . Isto significa que ele se transforma como um vetor polar sob rotações mas e invariante sob inversão . Desta forma o conjunto de funções que vai descrever este operador é R_x , R_y , R_z .

Na tabela 1 temos a identificação dos operadoes com a polarização dos espectros .

TABELA 1- Identificação das transições dipolares .

POL. OBSERVADA	CARACTER
π	z
σ	R_z
π, α	(R_x , R_y)
σ, α	(x,y)

(E//z)

Além destas regras de seleção , para cristais que tenham centro de inversão , a paridade tambem e um bom numero quàntico , pois se temos um operador impar , como é o caso do momento dipolar eletrico , ele so vai conectar estados de paridades diferentes .

$$O_I \mid \varphi_P > = \mid \varphi'_I > \qquad O_I \mid \varphi_I > = \mid \varphi'_P > \tag{13}$$

No caso de um operador par . como e o caso do momento dipolar magnetico , ele so vai conectar estados de mesma paridade .

$$O_P \mid \varphi_P > = \mid \varphi'_P > \qquad O_P \mid \varphi_I > = \mid \varphi'_I > \tag{14}$$

2.3.4 INTENSIDADE DAS TRANSIÇÕES

Atraves da teoria de grupos tambem podemos tirar algumas informações sobre a intensidade relativa das linhas . O método e simples , basta observarmos como se comportam as transições na família de simetrias que antecede a simetria desejada , indo no

sentido das simetrias mais altas . Por exemplo , se uma transição é proibida em O_h e permitida em C_3 , ela será menos intensa do que as permitidas já em O_h , pois no primeiro caso a transição passa a ser permitida por uma distorção do campo , ou seja , uma perturbação de segunda ordem .

2.4 ESPECTRO DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DE TERRAS RARAS EM CRISTAIS

2.4.1 COEFICIENTES DE EINSTEIN PARA TERRAS-RARAS EM CRISTAIS

A probabilidade de emissão espontânea de um fóton de freguência **w** é dada por :

$$A_{21} = \frac{8\pi w^3}{3hc^3}|M|^2 \quad , \tag{15}$$

onde $|M|$ é o elemento de matriz do operador dipolar elétrico ou magnetico . O índice indica que a emissão foi relativa a transição do nível superior 2 para o nível inferior 1 .

Esta fórmula pode ser transformada se estivermos tratando de íons terras-raras em cristais devido a dois efeitos :

1. Para transições dipolares elétricas a probabilidade de transição é proporcional ao quadrado do elemento de matriz do momento dipolar elétrico e portanto ao quadrado do campo elétrico no local do íon . A expressão (15) deve ser multiplicada pelo fator $(E_{EFF}/E)^2$, onde E_{EFF} é o campo elétrico no íon e E o campo elétrico no vácuo .

2. A probabilidade de transição é proporcional a densidade final de estados k^2dk , onde k é o vetor de propagação dos fótons no cristal . Como

$$k = \frac{w}{v} = \frac{w}{c/n} = \frac{nw}{c} \quad , \tag{16}$$

com n o índice de refração , um fator extra n^3 tem que ser incluído na expressão para A . A razão E_{EFF}/E pode ser expressa

por :

$$\frac{E_{EFF}}{E} = \frac{E_{EFF}}{E_c}\frac{E_c}{E} \tag{17}$$

onde E_c = o valor medio do campo elétrico no cristal . E e E_c devem corresponder à mesma densidade de fótons . Se indicarmos a constante dieletrica por ϵ ,

$$\frac{E^2}{4\pi} = \frac{\epsilon E_c^2}{4\pi} \tag{18}$$

ou

$$\frac{E_{EFF}}{E} = \frac{E_{EFF}}{E_c}\frac{E_c}{E} = \frac{E_{EFF}}{E}(\epsilon)^{-1/2} = \frac{1}{n}\frac{E_{EFF}}{E_c} \tag{19}$$

onde usamos a relação $\epsilon = n^2$.

A expressão para a probabilidade de emissão espontânea . no caso de uma transição dipolar eletrica , pode agora ser escrita

$$A_{21}^{E1} = \frac{8\pi w^3}{3hc^3}|M|^2[(\frac{E_{EFF}}{E_c})^2 n] \quad , \tag{20}$$

e para o caso dipolar magnético ,

$$A_{21} = \frac{8\pi w^3}{3hc^3}|M|^2 n^3 \quad . \tag{21}$$

Podemos agora introduzir uma quantidade adimensional

$$f_{12} = \frac{2mw^3}{3he^2}|M|^2 \quad . \tag{22}$$

Esta quantidade é chamada força de oscilador da transição . A probabilidade de emissão espontânea pode ser expressada em termos da força de oscilador

$$A_{21}^{E1} = \frac{2e^2 w^2}{mc^3}[(\frac{E_{EFF}}{E_c})^2 n] \quad f_{12}^{E1} \tag{23}$$

$$A_{21}^{M1} = \frac{2e^2 w^2}{mc^3} n^3 \quad f_{12}^{M1} \quad . \tag{24}$$

Um modo diferente de escrever a relação (23) é expressando A_{21} como $1/\tau_0$ ou inverso do tempo de vida radiativo . No caso de

dipolo elétrico temos

$$f_{21}^{E1}\tau_0 = \frac{mc^3}{2e^2w^2}\,(E_c/E_{EFF})^2\,\frac{1}{n} = 1{,}51\,(E_c/E_{EFF})^2\,\frac{\lambda_0^2}{n} \qquad (25)$$

e no caso de dipolo magnético

$$f_{21}^{M1}\tau_0 = \frac{mc^3}{2e^2w^2}\,\frac{1}{n^3} = 1{,}51\,\frac{\lambda_0}{n^3} \qquad (26)$$

onde λ_0 é o comprimento de onda da radiação no vacuo .

Consideremos agora o coeficiente B de Einstein . A razão[15] A_{21}/B_{21} é dada por

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3/n^3} = \frac{hw^3n^3}{\pi^2c^3}\,, \qquad (27)$$

portanto B_{21} é dado por

$$B_{21}^{E1} = \frac{\pi^2c^3}{hw^3n^2}\,A_{21}^{E1} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\,|M|^2\,\left[\,(E_c/E_{EFF})^2\,\frac{1}{n^2}\,\right] \qquad (28)$$

$$B_{21}^{M1} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\,|M|^2 \qquad (29)$$

O coeficiente B_{12} está relacionado com B_{21} atraves de

$$\frac{B_{12}}{B_{21}} = \frac{g_2}{g_1} \qquad (30)$$

onde g_1 e g_2 são os pesos estatisticos dos estados 1 e 2 respectivamente .

A presença do indice de refração nas expressões de A e B implica que as propriedades do meio afetam a intensidade da radiação .

Dexter[14] sugeriu que E_{EFF} seja dado por

$$E_{EFF} = E_0\,[\,1 + (4/3)\,\pi\alpha\,] = E_0\left(\frac{n^2+2}{3}\right) \qquad (31)$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica dos átomos . A expressão

(31) só é válida para íons de terras-raras em cristais[15].

2.4.2 ESPECTRO DE ABSORÇÃO

No íon livre as transições entre níveis de uma mesma configuração eletrônica podem ser apenas dipolares magnéticas e quadrupolares elétricas , pois a paridade dos estados inicial e final é a mesma . Por outro lado , em cristais os diferentes termos da Hamiltoniana que representam a influência do campo cristalino podem ter diferentes simetrias de inversão ; alguns termos pares e outros ímpares . Esta Hamiltoniana não comuta com o operador paridade , e deve conectar os estados do sistema não perturbado que tenham paridades diferentes , no caso mistura de f^n e $f^{n-1}d$. Quando tal mistura ocorre , transições dipolares elétricas são permitidas .

Misturas de estados de diferentes paridades é também produzido por vibrações ímpares da rêde que são acopladas com o sistema iônico . O efeito desta mistura é a realização de certas transições dipolares elétricas vibracionalmente induzidas . O número f , ou força de oscilador destas transições , as quais são eletrônicamente proibidas mas são permitidas através da interação íon-rêde , são dependentes da temperatura .

O alargamento térmico de linhas de absorção é devido a transferência de energia do sistema iônico para o banho de fônons , o qual é acoplado simultaneamente pela transição eletrônica . Como para os íons de terras-raras o acoplamento com a rêde é pequeno o alargamento de suas linhas de absorção pela temperatura é insignificante .

Devido ao efeito da blindagem da camada 4f , o espectro de absorção de um determinado íon de terra-rara varia muito pouco de um cristal para outro . O número de linhas pode ser diferente

mas o deslocamento de energia em relação a energia do ion livre e pequeno , a largura das linhas é bem estreita e a força de oscilador e da ordem de 10^{-6}-10^{-7}.

2.4.3 ESPECTRO DE EMISSÃO

2.4.3.1 INTRODUÇÃO

Quando uma impureza e colocada num cristal ela passa a fazer parte da rede e vibrar de acordo com seus modos normais de vibração . Esta interação do ion com a rede acaba por influenciar as caracteristicas dos espectros de absorção e emissão .

Como se pode ver pela figura 2 , a interação do ion com a rêde acarreta o aparecimento de um número de estados para os quais o ion pode transicionar com energias proximas a do estado eletrônico e isto alarga as linhas de absorção e emissão . A largura de linha , portanto , passa a ter dependência com a temperatura . Para baixas temperturas as linhas se estreitam pois os modos normais de vibração de maior energia vão ficando despopulados .

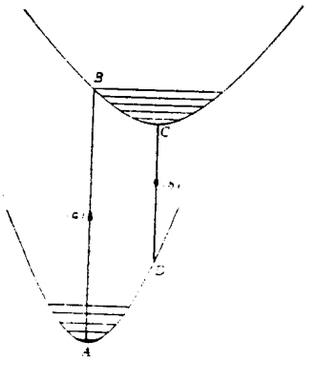


figura 2 - Absorção e fluorescência num sistema com deslocamento de Stokes : (a) absorção ,(b) fluorescência .

Outro efeito que se observa através da figura 2 é que a energia da emissão é menor do que a da absorção devido a perda

de energia através de transferência de energia para os fônons da rêde , ou seja , decaimento não radiativo . Esta diferença entre a energia da emissão com a da absorção é chamado de " deslocamento de Stokes " .

Para os íons de terras-raras em cristais o " deslocamento de Stokes " , em geral , não é significativo . Isto se deve ao fato dos elétrons que efetuam as transições interagirem muito fracamente com a rêde , devido a blindagem das camadas 5p e 5s . Neste caso , as curvas que surgem na região dos níveis de energia da configuração 4f da impureza relativas a parte vibracional do cristal são praticamente paralelas . Esta configuração tambem explica a estreita largura de linha dos espectros de absorção e emissão observadas para os terras-raras .

Na figura 3 temos um diagrama de níveis de energia usado para representar a fluorescência de íons dentro de uma matriz cristalina . A luz incidente excita os íons do estado fundamental 1 para para um estado excitado representado pela banda de absorção 3 . Os íons então decaem rapidamente atraves de uma transição não radiativa para o estado metaestável 2 . Deste nível fluorescente os íons decaem para o fundamental por um processo puramente radiativo e por outros processos que podem ser chamados de secundários . A probabilidade por unidade de tempo que o íon passa por uma transição do estado fundamental para a banda de absorção é dada por w . A probabilidade por unidade de tempo do nível 2 para o 1 é p_{21} . Por simplicidade suporemos que para um íon no nível 3 a probabilidade de decair para o fundamental é muito pequena em relação a probabilidade de uma transição radiativa para o nível 2 .

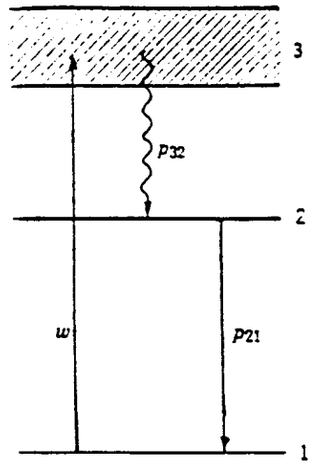


figura 3 - Sistema de três níveis com um nível fluorescente e processos de decaimento rapidos entre os níveis 2 e 3.

Se N_o for o número total de íons no sistema e N_i o numero de íons no estado iésimo , podemos escrever as seguintes equações de taxa :

$$\frac{dN_3}{dt} = w\,(N_1 - N_3) - P_{32}N_3$$

$$\frac{dN_2}{dt} = P_{32}N_3 - P_{21}N_2 \qquad (32)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\left(\frac{dN_2}{dt} + \frac{dN_3}{dt}\right)$$

com

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_o$$

Em equilíbrio , sob excitação contínua ,

$$0 = w\,(N_1 - N_3) - P_{32}N_3$$

$$0 = P_{32}N_3 - P_{21}N_2 \qquad (33)$$

então

$$(w + p_{32})\,N_3 = w\,N_1 \qquad (34)$$

como $p_{32} >> w$

$$p_{32}\,N_3 \approx w\,N_1 \qquad (35)$$

e então a segunda equação de (32) torna-se

$$w N_1 - P_{21} N_2 = 0 \qquad (36)$$

Considerando que $N_3 \approx 0$ e tomando a quarta equação (32) , podemos escrever :

$$w \ (N_0 - N_2) = P_{21} N_2 \qquad (37)$$

ou

$$N_2 = \frac{w \ N_0}{w + p_{21}} \qquad (38)$$

Em (37) N_0 e p_{21} são constantes , entretanto w e uma probabilidade proporcional a radiação incidente .

O tempo de vida do nível 2 é o inverso de p_{21} e é chamado de tempo de vida da fluorescência ,

$$\tau_F = \frac{1}{P_{21}} \qquad (39)$$

Pode-se notar que a probabilidade p_{21} inclui todos os processos de decaimento que são originados do nivel 2 e terminam no nível 1 . Estes processos são decaimentos puramente radiativos , decaimentos vibracionalmente assistidos ou vibrônicos , e os decaimentos não radiativos .

2.4.3.2 EFICIÊNCIA QUÂNTICA E O TEMPO DE VIDA DA FLUORESCÊNCIA

Definimos eficiência quântica a seguinte quantidade :

$$Y = \frac{n_f}{n_a} \qquad (40)$$

onde n_f = numero de quantas de luz emitidos por unidade de tempo na linha de zero fônon

n_a = número de quantas de luz absorvidos por unidade de tempo.

Pode-se demonstrar que[15]

$$n_f = n_a \frac{\tau_F}{\tau_0} \qquad (41)$$

onde

$\tau_0^{-1} = \int W_{21}(\lambda_f)\, d\lambda_f$ = tempo de vida do estado fluorescente com W_{21} sendo a probabilidade de transição para apenas os processos radiativos .

De 40 e 41 temos que

$$Y = \frac{\tau_F}{\tau_0} \qquad (42)$$

A eficiência quântica é então proporcional ao tempo de vida da fluorescência .

O tempo de vida da fluorencência e , em geral , menor do que o tempo de vida radiativo τ_0 devido a presença de outros processos de decaimento . Isto pode ser expressado da seguinte forma :

$$\frac{1}{\tau_F} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_B} \qquad (43)$$

a qual indica que a probabilidade total de decaimento τ_F^{-1} é igual a soma das probabilidades do decaimento radiativo e dos processos competitivos .

2.5 O CRISTAL $LiNbO_3$

2.5.1 A ESTRUTURA DO $LiNbO_3$

Os monocristais de $LiNbO_3$ exibem uma transição de fase estrutural a uma temperatura que varia de 1150 à 1210°C (temperatura de Curie – T_C –) , dependendo da razão Li/Nb . Em temperaturas abaixo de T_C , ou seja , na fase ferroelétrica do material , sua estrutura pertence ao grupo espacial romboédrico (trigonal) R3c , e grupo pontual 3m (C_{3v}) . Acima de T_C a

estrutura passa para o grupo pontual apolar 3m (D_{3d}) .

No sistema trigonal duas células unitárias diferentes podem ser escolhidas : hexagonal e romboédrica . A célula unitária hexagonal do $LiNbO_3$ contém seis moléculas , enquanto a célula unitária romboédrica convencional contém apenas duas . Por ser mais simples tomaremos para nossos estudos a célula hexagonal . Na figura 4 temos a célula unitária hexagonal do $LiNbO_3$. Nesta célula o eixo cristalino c é definido como eixo de ordem 3 . Supoe-se o sentido +c do eixo como sendo o sentido do crescimento +z .

Na tabela 2 temos as posições de cada ion na rede : Li , Nb e O , nas duas fases do $LiNbO_3$. As outras posições dos íons na célula unitária podem ser derivadas pela aplicação dos elementos de simetria e do operador da rede (0,0,0 ; 1/3,2/3,2/3 ; 2/3,1/3,1/3)+ , válido para ambas estruturas[37] .

Como mostra a figura 4b , a rêde básica é constituida por seis planos eqüidistantes com normal paralela a c formados por camadas planares de oxigênio . Entre estes planos os cátions ficam empilhados alternadamente sobre o eixo c. A mudança a nível estrutural que ocorre em T_c é exatamente em relação a posição dos cátions . Na fase paraelétrica os cátions ficam ou nos planos de oxigênio (Li) , ou num plano eqüidistante dos planos de oxigênio (Nb) , como mostra a figura 5a . Estas posições fazem a estrutura ser centro simétrica e portanto apolar . Agora quando a temperatura é menor que T_c , ou seja , fase ferroelétrica , os cátions se deslocam de acordo com a figura 5b . Este deslocamento faz com que o lítio fique dentro de um octaedro distorcido deixando outro octaédro com uma vacância (Vi) . O empilhamento ordenado de lugares com simetria octaédrica no eixo c torna-se :

.... Nb Vi Li Nb Vi Li Nb Vi Li ....

O deslocamento destes íons é : 0,71 Å para o lítio e 0,26 Å para o nióbio .

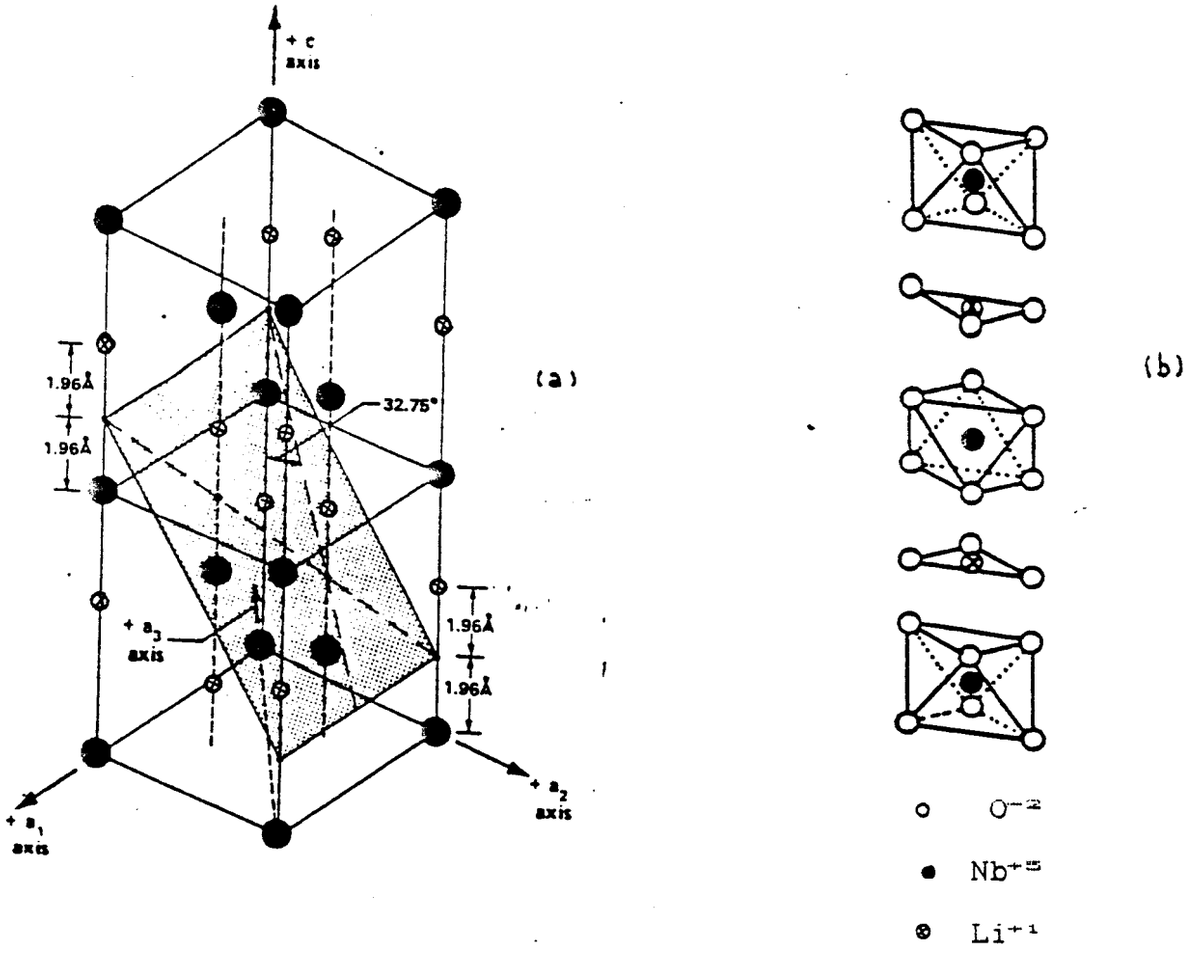


figura 4 - (a) Célula unitária hexagonal do $LiNbO_3$,
(b) vizinhança dos cátions na fase paraelétrica .

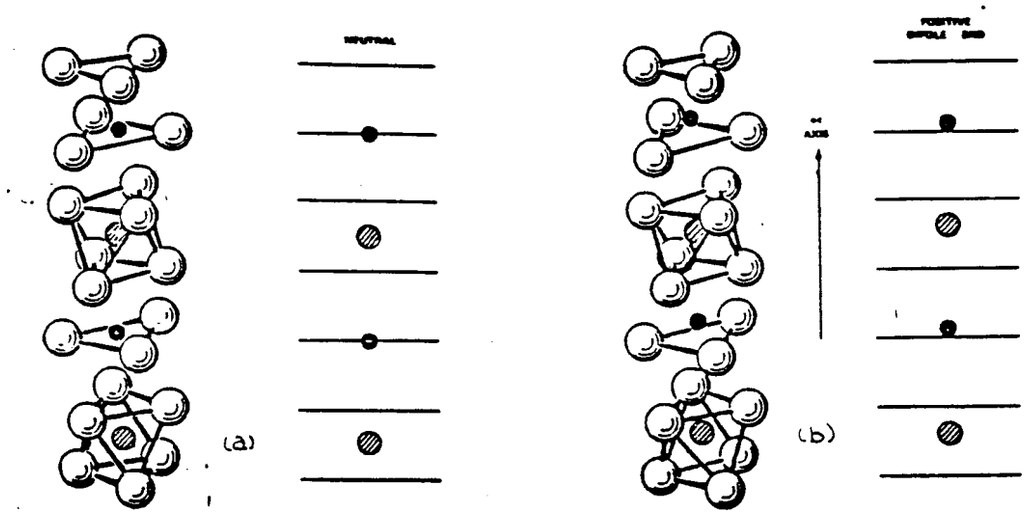


figura 5 - (a) Posições dos íons na fase paraelétrica e
(b) Posições do íons na fase ferroelétrica do $LiNbO_3$.

TABELA 2 - Posições principais dos íons Li , Nb e O na rede do $LiNbO_3$ (a_H=5,148 A, c_H=13,86 A)(de acordo com [37]) .

GRUPO ESPACIAL	R3c	R3c
Nb	(0,0,0)	sobre o eixo z na metade da distância entre o plano de oxigênios e o sítio do nióbio
Li	(0,0,¼)	(0,0,¼+s)
Nb	(0,0,0)	(0,0,t)
O	(u,1/3,1/12) u é muito pequeno, não é conhecido exatamente	(u',(1/3)+v',1/12) u'=0,0492 v'=0,0113 s =0,0515 t =0,0186

Estas posições deslocadas dos íons de lítio e nióbio mostradas na figura 5(b) fazem com que o cristal exiba uma polarização espontânea . Assim o $LiNbO_3$, abaixo de T_c , é considerado um cristal ferroelétrico de deslocamento[10] .

O arranjo de oxigênios mostrado na figura 4b , é idealizado . Na verdade existe uma leve distorção . Como se pode ver na figura 6 os oxigênios não formam colunas paralelas ao eixo trigonal , como seria no arranjo de empacotamento hexagonal compacto .

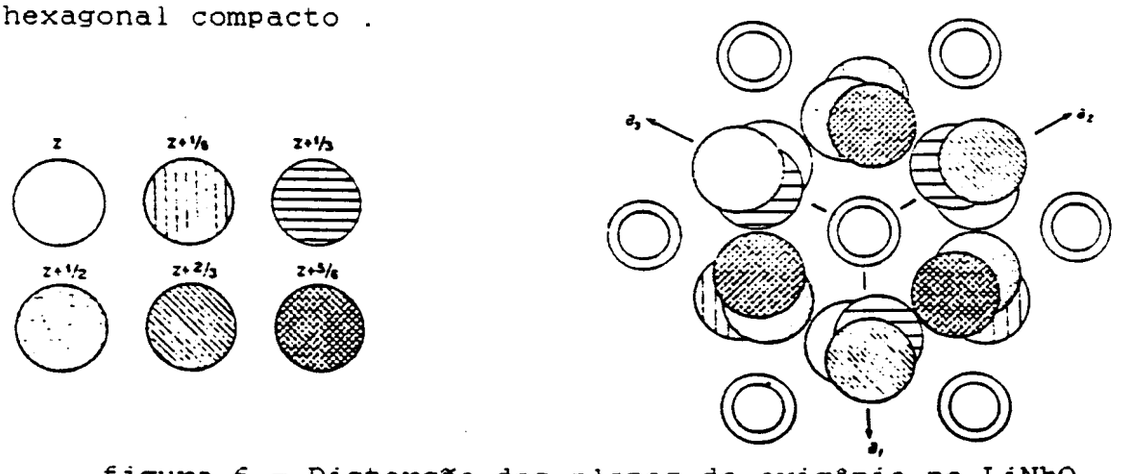


figura 6 - Distorção dos planos de oxigênio no $LiNbO_3$.

2.5.2 O CRESCIMENTO DO $LiNbO_3$

Os cristais foram crescidos pelo grupo de crescimento de cristais deste departamento . Maiores detalhes sobre o crescimento pode-se encontrar na referência [12] .

Os monocristais de $LiNbO_3$ são crescidos pelo metodo de Czochralski , utilizando-se um sistema automático de crescimento de cristais - AUTOX Crystal Growth System (Cambridge Instruments) .

Num cadinho de platina e colocada uma composição congruente de Li_2CO_3 e Nb_2O_5 (oticamente puros) obtida do diagrama de fase desses componentes , nas proporções de 48,6 mol% de Li_2CO_3 e 51,4 mol% de Nb_2O_5 .

A semente utilizada é orientada de maneira que o crescimento ocorra ao longo da direção [001] , isto e c , pois apresenta uma maior estabilidade de crescimento e uma menor densidade de deslocações nos cristais .

Os monocristais de $LiNbO_3$ crescidos pelo método de Czochralski são obtidos na fase paraelétrica , uma vez que a temperatura de transição de fase é 1210°C e a temperatura de fusão da composição é de 1253°C .

Este fato provoca , durante o processo de crescimento , o aparecimento de uma estrutura de dominios de dipolos ferroeletricos orientados ao acaso , que modifica as características óticas, elétricas , acusticas , etc. , do $LiNbO_3$, impossibilitando sua aplicação tecnológica .

O método mais eficaz para a orientação dos dominios ferroelétricos no $LiNbO_3$ consiste na aplicação de um campo elétrico no cristal durante o processo de crescimento .

2.5.3 INCORPORAÇÃO DE DOPANTES NA MATRIZ $LiNbO_3$

O niobato de lítio pode ser impurificado com um numero razoavelmente alto de ions , e muitas tecnicas tais como medidas óticas , RPE , RMN , e medidas Mössbauer tem sido utilizadas para se conhecer os sitios que as impurezas ocupam , mas até agora não se obteve nenhuma evidência e todas as discussões são especulativas , faltando mais estudos ou outras técnicas experimentais que permitam comprovar o modelo .

A simetria local da maior parte das impurezas catiônica e trigonal , como esperado . Há apenas alguns exemplos com ions de terras-raras onde a vizinhança parece mostrar uma distorção ortorrombica ou monoclinica . O sitio com simetria trigonal concorda com o sítio dos íons sobre o eixo c , como os ions Li e Nb .

Segundo Nassau[33] , a incorporação de impurezas e governada por quatro fatores :

1 - raio iônico

2 - ajuste de carga

3 - carater covalente das ligações

4 - número de coordenação

Como os íons de nióbio e lítio têm aproximadamente o mesmo raio iônico (ver tabela 3) , este fator pode ser desprezado na análise de substituição . Os íons com valência +4 e +5 (proximas a do nióbio) , provavelmente substituirão o nióbio . O mesmo vale para os íons com valência +1 e +2 (próximas a do lítio) que provavelmente substituirão o lítio . O maior problema surge para íons que tenham valência +3 , como o érbio . Para estes casos espera-se que as impurezas sejam incorporadas em ambos os sítios da rede e talvez nas vacâncias estruturais .

TABELA 3 - Raio iônico do lítio e nióbio

íon	raio iônico (Å)
Li^{+1}	0,68
Nb^{+5}	0,69

2.5.4 ALGUMAS PROPRIEDADES ÓTICAS DO $LiNbO_3$

2.5.4.1 ESPECTRO ÓTICO

O $LiNbO_3$ muito puro e bem oxidado é um cristal transparente . No espectro ótico , a região de transparência deste cristal é aproximadamente de 0,35 μm (28500 cm^{-1}) a 5 μm (2000 cm^{-1}) , onde começa a banda de absorção das vibrações da rêde . O regime de vibrações da rêde se estende até próximo de 80 μm (125 cm^{-1}) .

2.5.3.2 BIRREFRINGÊNCIA

O $LiNbO_3$ é um cristal uniaxial , e portanto , suas propriedades são caracterizadas por dois índices de refração n^e (índice de refração extraordinário) e n^o (índice de refração ordinário) .

Atualmente o índice de refração do $LiNbO_3$ está medido e compilado para duas composições químicas : estequiometrica e " proporcional ao fundido " . O cristal com composição " proporcional ao fundido " e aquele que cresce com a composição do material fundido . Para o $LiNbO_3$, a composição do " proporcional ao fundido " corresponde a uma razão Li/Nb de 0,946[37] . Os índices de refração apresentados na tabela 4 foram

linearmente interpolados para comprimentos de onda laser mais comuns .

TABELA 4 - Indices de refração ordinario e extraordinario[37] do $LiNbO_3$ congruente para 24,5°C .

λ(μm)	n^o	n^e
0.40463	2.4317	2.3260
0.43584	2.3928	2.2932
0.46782	2.3634	2.2683
0.47999	2.3541	2.2605
0.50858	2.3356	2.2448
0.54607	2.3165	2.2285
0.57696	2.3040	2.2178
0.57897	2.3032	2.2171
0.58756	2.3002	2.2147
0.64385	2.2835	2.2002
0.66782	2.2778	2.1953
0.70652	2.2699	2.1886
0.80926	2.2541	2.1749
0.87168	2.2471	2.1688
0.93564	2.2412	2.1639
0.95998	2.2393	2.1622
1.0140	2.2351	2.1584
1.09214	2.2304	2.1545
1.15392	2.2271	2.1517
1.15794	2.2269	2.1515
1.28770	2.2211	2.1464
1.43997	2.2151	2.1413
1.63821	2.2083	2.1356
1.91125	2.1994	2.1280
2.18428	2.1912	2.1211
2.39995	2.1840	2.1151
2.61504	2.1765	2.1087
2.73035	2.1724	2.1053
2.89733	2.1657	2.0999
3.05148	2.1594	2.0946

Em 1966 , Hobden e Warner mediram os índices de refração[36] n^e e n^o em temperaturas entre 19 e 374°C e para comprimentos de onda de 447 a 707 nm . Para estes dados eles derivaram duas equações tipo Sellmeier para n^e e n^o , onde T e a temperatura em graus Kelvin e e o comprimento de onda em nm :

$$(n^o)^2 = 4{,}913 + \frac{1{,}173\ 10^5 + 1{,}65\ 10^{-2}\ T^2}{\lambda^2 - (2{,}12\ 10^2 + 2{,}7\ 10^{-5} T^2)^2} - 2{,}78\ 10^{-8}\ \lambda^2$$

$$(n^e)^2 = 4{,}5567 + 2{,}605\ 10^{-7} T^2 + \frac{0{,}970\ 10^5 + 2{,}70\ 10^{-2} T^2}{\lambda^2 - (2{,}01\ 10^2 + 5{,}4\ 10^{-5} T^2)^2} - 2.24\ 10^{-8}\ \lambda^2 \qquad (44)$$

Estes resultados podem divergir dependendo da composição do cristal . O índice de refração extraordinario pode mudar ate em 0,03[37] dependendo da razão Li/Nb e o índice de refração ordinario é independente da composição .

A birrefringência de um material é definida como a diferença ($n^e - n^o$) . A birrefringência do $LiNbO_3$ é aproximadamente -0,08 . O sinal negativo pode ser entendido qualitativamente considerando o efeito dos dipolos atômicos que são induzidos pela aplicação de um campo elétrico . Quando o campo é aplicado os elétrons carregados negativamente e o núcleo carregado positivamente separam-se e produzem um dipolo eletrico . Se o dipolo induzido produz uma diminuição do campo elétrico nos seus atomos vizinhos , a susceptibilidade χ_e decresce . Do mesmo modo , se os dipolos induzidos produzem um aumento no campo de seus átomos vizinhos , a susceptibilidade dielétrica e a permissividade relativa sofrem um acréscimo

$$\epsilon/\epsilon_o = 1 + \chi_e \quad . \qquad (45)$$

Os efeitos de polarização e despolarização dos dipolos de oxigênio induzidos sobre os átomos vizinhos mais próximos produzem uma contribuição dominante para a susceptibilidade dielétrica do $LiNbO_3$. Se aplicarmos um campo elétrico paralelo ao eixo ótico , os dipolos de oxigênio induzidos tem um efeito de despolarização sobre os oxigênio vizinhos . Mas se aplicarmos um campo elétrico perpendicular ao eixo ótico , os dipolos de oxigênio induzidos têm um efeito de polarização sobre os oxigênios vizinhos . Portanto χ_e paralelo ao eixo otico é menor que o χ_e perpendicular ao eixo otico . Assim , o índice de refração extraordinário principal do $LiNbO_3$ ($n_e = (\epsilon_{33}/\epsilon_o)^{1/2}$) é menor do que o índice de refração ordinário ($n_o = (\epsilon_{11}/\epsilon_o)^{1/2}$) .

2.5.4.4 EFEITO FOTOREFRATIVO

As primeiras observações do efeito fotorefrativo (variação do índice de refração induzida oticamente) em cristais de $LiNbO_3$ foram feitas por Ashkin e outros , a aproximadamente vinte anos , durante uma experiência de geração de segundo harmônico[32] . Eles observaram que quando um feixe de laser intenso incidia sobre o cristal , causava uma variação local do índice de refração . Esta variação do índice de refração distorcia a frente de onda do feixe transmitido , e por isto o efeito foi inicialmente chamado de " dano ótico " , desde que impedia a utilização destes cristais em aplicações de ótica não linear .

Apesar de ser um problema para aplicações de ótica não linear , Chen mostrou no entanto , que uma possível aplicação deste efeito seria a obtenção de memórias óticas ,logo era importante conhecê-lo[32] .

O modelo teórico de Chen para descrever o efeito fotorefrativo no $LiNbO_3$ é basicamente o seguinte : se incidirmos luz laser normal ao eixo c (z) do cristal e em uma pequena área , elétrons são fotoexcitados para fora da região iluminada e posteriormente capturados por armadilhas próximas à periferia do feixe de luz . Forma-se então um campo elétrico interno local entre os elétrons que foram capturados e os centros positivos ionizados na região iluminada . O campo de cargas E_1 dá origem então , a variação do índice de refração Δn_3 via efeito eletro-ótico intrínsico do material .

Quando a luz é removida , o efeito tende a permanecer por semanas ou meses , a menos que se aqueça o cristal a uma temperatura de aproximadamente 200°C ou o cristal seja iluminado por inteiro por uma luz homogênea e intensa que redistribui os elétrons novamente por todo o cristal .

A tentativa de descobrir a origem destes elétrons , bem como os mecanismos de transporte envolvidos , levou Glass à descoberta de um novo efeito conhecido como efeito fotovoltáico . Segundo Glass , quando os cristais de $LiNbO_3$ são iluminados , surge na direção c (z) uma fotovoltagem e uma fotocorrente estacionária mesmo sem a aplicação de campos elétricos externos . Esta fotocorrente flui da face +c para -c (elétrons de -c para +c) e pode ser medida através de um eletrômetro[31]

Glass também concluiu que o efeito fotovoltaico depende essencialmente da presença de impurezas como os metais de transição tipo ferro , rhodio , cobre , etc ; dos quais o ferro e o rhódio são os mais eficientes . A descrição de Glass para o efeito fotorefrativo é a seguinte : Quando o cristal é exposto à luz , elétrons são excitados do ion Fe^{+2} para a banda de condução do cristal , sendo posteriormente capturado por uma armadilha , o íon Fe^{+3} .

2.5.5 EFEITOS DE IMPUREZAS NAS PROPRIEDADES DO $LiNbO_3$

2.5.5.1 IMPUREZAS NO $LiNbO_3$

Os primeiros cristais que foram crescidos a vinte anos atrás tinham uma cor marron no seu estado como crescido . Eles podiam ser clareados através de um demorado tratamento térmico em atmosfera de oxigênio . Esta coloração era certamente devido a impurezas . Atualmente os cristais crescidos "puros" são bem transparentes .

A impurificação do $LiNbO_3$ é fácil porque a rede é capaz de se ajustar para um grande número de adições . Ions de metais de transição podem ser incorporados até atingir uma concentração acima de alguns moles e terras-raras em torno de 1% .

Os metais de transição são conhecidos por sua forte influência na absorção ótica e no efeito fotorefrativo . Entretanto , suas concentrações podem ser controladas na medida do possível no material inicial , antes do crescimento .

Além dos metais de transição e dos terras-raras há ainda outras impurezas que às vezes podem ser encontradas no niobato de lítio tais como : Mo , W , os halogeneos , Al , os ions alcalinos , Si , B e C . Algumas destas impurezas têm influência nas propriedades elétricas do $LiNbO_3$, especialmente sobre a condutividade iônica .

Também foi observado a incorporação de hidrogênio em $LiNbO_3$ e esta impureza pode ser ou não conveniente , dependendo da aplicação desejada . A seguir mostramos algumas propriedades do $LiNbO_3$ com hidrogênio .

2.5.5.2 PROPRIEDADES DO $LINbO_3$ DOPADO COM FERRO

O cristal de $LiNbO_3$ dopado com ferro numa concentração de aproximadamente 1% apresenta uma coloração entre o vermelho e o marrom . Nesta matriz o ferro pode assumir duas valências +2 e +3 .

Seu espectro de absorção apresenta uma banda em 485 nm que é relativa a interação entre Fe^{+2} e Nb^{+5} e seu espéctro de RPE apresenta linhas características do Fe^{+3}.

A importância de se ter o controle da concentração dos ions Fe^{+2} e Fe^{+3} vem do fato deles serem os principais responsaveis pelo efeito fotorefrativo e dependendo da aplicação desejada pode-se querer mais ou menos ferro na amostra . Por exemplo , quem deseja utilizar o $LiNbO_3$ para holografia necessita de altas concentrações de ferro ; entretanto , quem quer usar o $LiNbO_3$ como cristal laser deseja que o cristal possua as menores

concentrações possíveis .

2.5.5.3 PROPRIEDADES DO $LiNbO_3$ DOPADO COM OH^-

Estes átomos de hidrogênio estão sempre associados com íons de oxigênio para formar grupos OH^- . A incorporação de íons OH^- gera uma banda de absorção característica na região do infra-vermelho próximo em torno de 2,87 μm . Esta banda é completamente polarizada perpendicularmente ao eixo c e é composta por pelo menos duas subandas que não são completamente resolvidas mesmo em baixa temperatura .

2.6 O ION Er^{+3}

2.6.1 CARACTERISTICAS GERAIS DOS ÍONS DE TERRAS-RARAS

Os íons de terras-raras são candidatos naturais para servirem como íons ativos em materiais destinados a laser de estado sólido , pois eles exibem uma abundância de transições fluorescentes estreitas em quase toda a região do visível e infra-vermelho próximo . Esta característica das linhas serem muito estreitas , mesmo na presença de um forte campo cristalino local , é uma consequência da blindagem que os elétrons óticamente ativos 4f , sofrem pelos elétrons mais externos 5s e 5p , que são inativos . Podemos observar que se a camada 4f está incompleta sobram estados para os quais um elétron estimulado óticamente pode transicionar interagindo muito fracamente com o campo externo .

Os íons de terras-raras podem ficar num sólido com valências +2 e/ou +3 . Na forma divalente ele perdeu apenas os elétrons da camada 6s e na forma trivalente além de ter perdido os elétrons

de 6s , ele pode ter perdido elétrons de 5d , se tiver elétrons 5d , ou ter perdido de 4f . Na tabela 5 temos o preenchimento das camadas dos terras rara .

TABELA 5 - Estrutura eletrônica dos elementos 59 a 71 .

Número	Elemento	eletrons da camada mais superior					
54	Xenon, Xe	$4d^{10}$	—	$5s^2$	$5p^6$	—	—
59	Praseodymium, Pr	$4d^{10}$	$4f^3$	$5s^2$	$5p^6$	—	$6s^2$
60	Neodymium, Nd	$4d^{10}$	$4f^4$	$5s^2$	$5p^6$	—	$6s^2$
61	Promethium, Pm	$4d^{10}$	$4f^5$	$5s^2$	$5p^6$	—	$6s^2$
62	Samarium, Sm	$4d^{10}$	$4f^6$	$5s^2$	$5p^6$	—	$6s^2$
63	Europium, Eu	$4d^{10}$	$4f^7$	$5s^2$	$5p^6$	—	$6s^2$
64	Gadolinium, Gd	$4d^{10}$	$4f^8$	$5s^2$	$5p^6$	$5d$	$6s^2$
65	Terbium, Tb	$4d^{10}$	$4f^9$	$5s^2$	$5p^6$	-	$6s^2$
66	Dysprosium, Dy	$4d^{10}$	$4f^{10}$	$5s^2$	$5p^6$	—	$6s^2$
67	Holmium, Ho	$4d^{10}$	$4f^{11}$	$5s^2$	$5p^6$	—	$6s^2$
68	Erbium, Er	$4d^{10}$	$4f^{12}$	$5s^2$	$5p^6$	—	$6s^2$
69	Thulium, Tm	$4d^{10}$	$4f^{13}$	$5s^2$	$5p^6$	-	$6s^2$
70	Ytterbium, Yb	$4d^{10}$	$4f^{14}$	$5s^2$	$5p^6$	—	$6s^2$
71	Lutetium, Lu	$4d^{10}$	$4f^{14}$	$5s^2$	$5p^6$	$5d$	$6s^2$

2.6.2 CARACTERISTICAS DO ÉRBIO

O érbio é o elemento de numero atômico 68 na tabela periódica e sua estrutura eletrônica é $[Xe]4f^{12}5d^0 6s^2$. Na forma trivalente sua estrutura eletrônica passa a ser $4f^{11}$ e os níveis de energia dentro desta configuração estão na tabela 6 .

TABELA 6 - Níveis de energia do Er^{+3} livre e suas respectivas energias.

NIVEL ($^{2S+1}L_J$)	ENERGIAS CALCULADAS PARA O Er^{+3} ($4f^{11}$) LIVRE[30] (cm^{-1})	
$^4I_{15/2}$	0,0	
$^4I_{13/2}$	6540,2	[illegible]
$^4I_{11/2}$	10123,2	[illegible]
$^4I_{9/2}$	12328,4	[illegible]
$^4F_{9/2}$	15265,7	[illegible]
$^4S_{3/2}$	18432,9	[illegible]
$^2H_{11/2}$	19166,4	[illegible]
$^4F_{7/2}$	20523,9	[illegible]
$^4F_{5/2}$	22065,1	[illegible]
$^4F_{3/2}$	22476,8	
$^2H_{9/2}$	24539,2	
$^4G_{11/2}$	26615,3	
$^2K_{15/2}$	27041,0	
$^4G_{9/2}$	27663,2	
$^4G_{7/2}$	28109,7	

2.6.3 COMPORTAMENTO DO Er^{+3} EM ALGUMAS MATRIZES

Muitos estudos têm sido feitos sobre as propriedades de absorção e luminescência do erbio trivalente em varias matrizes para determinar seu potencial como íon laser . As oscilações laser mais frequentemente observadas estão na região de 1,53 a 1,66 μm que corresponde a transição $^4I_{13/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$, onde $^4I_{15/2}$ é o estado fundamental . Emissão estimulada em torno de 1.6 μm e interessante pois o olho é menos sujeito a danos na

retina nesta faixa do espectro , devido a fortemente reduzida transmissividade do meio ocular neste comprimento de onda e também por ser muito útil para comunicações por fibra ótica , pois em 1,5 μm elas apresentam um mínimo de perdas por transmissão .

As matrizes mais comumente dopadas com Er^{+3} são : YAG , YLF , $YAlO_3$, LaF_3 , $CaWO_4$, CaF_2 e vários vidros . O nível terminal do Er^{+3} está entre 525 cm^{-1} para Er:YAG e 50 cm^{-1} para Er:vidro . À temperatura ambiente todos os níveis do estado terminal $^4I_{15/2}$ são populados em algum grau , portanto esta transição forma um sitema de três níveis com um alto "threshold" . A ação laser é geralmente realizada ou por diminuição da temperatura para despopulação dos níveis mais altos do nível $^4I_{15/2}$, ou utilizando-se materiais dopados também com o íon trivalente itérbio que melhora a eficiência do bombeio ótico via transferência de energia Yb^{+3}-- Er^{+3} . Os lasers de érbio em vidro que tem sido desenvolvidos usam materiais a base de fosfato e silicato e são dopados com neodimio e itérbio em adição ao érbio . O neodimio e o itérbio atuam como agente sensibilizador por absorver luz bombeada nas regiões onde o erbio é relativamente transparente .

2.7 INTRODUÇÃO TEÓRICA A TÉCNICA DE RESSONÂCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

2.7.1 INTRODUÇÃO

Uma substância paramagnetica pode ser definida como uma substância que não possui momento magnetico resultante na ausência de um campo externo , mas adquire um momento magnético na direção de um campo aplicado cuja intensidade é uma função do campo . Tal momento resultante é devido aos dipolos induzidos ,

os quais aparecem apenas através da ação de um campo e é resultado da carga em movimento dos elétrons que constituem cada átomo ou ion . Em todos os casos isto leva a um momento de dipolo negativo (isto é , um momento de dipólo anti-paralelo ao campo aplicado) e portanto ao diamagnetismo que é uma propriedade básica para todas as substâncias paramagnéticas .

Uma classe importante de substâncias paramagnéticas são os materiais constituidos por átomos ou íons com momento magnético permanente de magnitude nuclear ou atômica . Na ausência de um campo externo tais dipólos estão orientados aleatoriamente , mas a aplicação de um campo externo resulta na redistribuição sobre as várias orientações de uma forma que a substância adquire um momento magnético . Tal dipolo magnético permanente ocorre apenas quando o átomo ou o núcleo possui um momento angular resultante , e os dois são relacionados pela fórmula

$$\mu = \gamma G \tag{46}$$

onde μ é o momento de dipólo magnético , G o momento angular (um multiplo inteiro ou semi-inteiro de ($h/2\pi$) = $\hbar$ onde h é a constante de Planck) e γ é o raio giromagnetico o qual é da ordem de (e/mc) para elétrons e (e/Mc) para o núcleo. Quando tal dipólo está sujeito a campo magnetico H , ele sofre uma interação e a equação de movimento é

$$dG/dt = \mu \wedge H \tag{47}$$

e portanto

$$dG/dt = \gamma G \wedge H \tag{48}$$

$$d\mu/dt = \gamma \mu \wedge H \tag{49}$$

Se supuzermos o campo magnético H sobre o eixo z de um sistema

cartesiano de coordenadas , como mostra a figura 7 , a solução desta equação pode ser escrita da seguinte forma :

$$G_x = G \text{ sen } \alpha \cos (\omega_L t + \epsilon) \tag{50}$$

$$G_y = G \text{ sen } \alpha \text{ sen } (\omega_L t + \epsilon) \tag{51}$$

$$G_z = G \cos \alpha \tag{52}$$

com equações análogas para μ . O movimento dos vetores μ e g consiste de uma precessão uniforme em torno de H com velocidade angular

$$\omega_L = - \gamma H , \tag{53}$$

onde o sinal negativo significa que se γ é positivo a precessão é no sentido contrário ao definido pelo pseudo-vetor H , e vice-versa . A componente de G , μ ao longo de H permanece fixa em magnitude , então a energia do dipolo no campo H , que e dada por

$$W = - \mu . H \quad , \tag{54}$$

é uma constante de movimento .

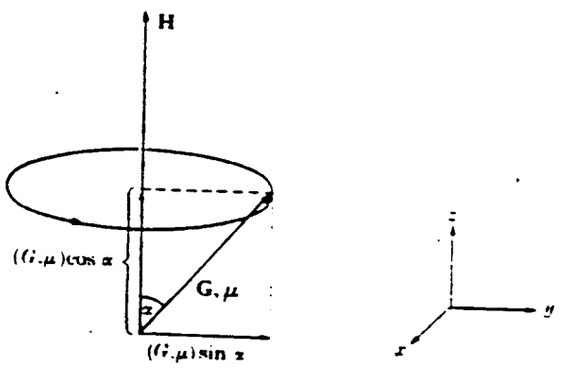


figura 7 - Precessão do dipólo magnetico μ com momento angular G em torno do campo magnético aplicado H . A velocidade angular $\omega_L = -\gamma H$ é positiva se γ é negativo .

Quando um átomo ou íon tem um momento angular resultante dentro de seu sistema eletrônico , ele possuirá um momento de dipólo permanente . O raio giromagnético é então

$$\gamma = -g \; (e/2mc) \qquad (55)$$

onde o sinal negativo ocorre devido a carga negativa do elétron ; e , m são carga e massa do eletron (ambos tomados como números positivos) . A quantidade g é um numero puro da ordem da unidade , cujo valor depende da contribuição da orbita e do spin ao momento agular total . Se apenas o momento orbital está presente $g=g_L=1$. Analogamente , se apenas o momento do spin do elétron estiver presente $g=g_S\approx 2^{RT}$.

Quando temos um sistema que ambos , momento orbital e momento de spin estão presentes , o valor de g depende da natureza do acoplamento entre eles . No acoplamento spin-órbita , o momento angular resultante está associado com um número quântico J , onde J = L + S , e o valor apropriado de g é

$$g_J = \frac{J(J+1)(g_L+g_S) + [\; L(L+1) - S(S+1) \;]\;(g_L+g_S)}{2J(J+1)} \qquad (56)$$

conhecido como fórmula de Landé .

O momento de dipólo magnetico eletrônico resultante é

$$\mu_J = -g_J \beta J \qquad (57)$$

onde $\beta = (e\hbar/2mc)$ é o magneton do Bohr .

2.7.2 ESTRUTURA FINA

Quando um atomo ou ion está dentro de um campo cristalino seu espaço passa a ter simetria do campo e este fato acarreta mudanças na distribuição de orbitais . Neste caso começa a ser

válido o conceito de " spin efetivo " $\tilde{S}$.

No caso de um campo cristalino com simetria cúbica (para a qual o fator g e necessariamente isotrópico , $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$) qualquer que seja a direção de **H** , teremos

$$W = \beta \, (\mathbf{H} \, . \, \mathbf{g} \, . \tilde{\mathbf{S}} \,) \tag{58}$$

Isto resulta num conjunto de níveis igualmente espaçados , e transições permitidas entre níveis sucessivos ($\hat{-}M_m = \pm 1$) , os quais diferem em energia de $g\beta H$. Desta forma, as $2\tilde{S}$ transições devem obedecer a seguinte equação :

$$h\nu = g\beta H \tag{59}$$

Na figura 8 temos o efeito Zeeman para o caso de $\tilde{S} = 1$, é o caso do Ni^{+2} , $3d^8$, em um campo ligante de simetria exatamente octaédrica .

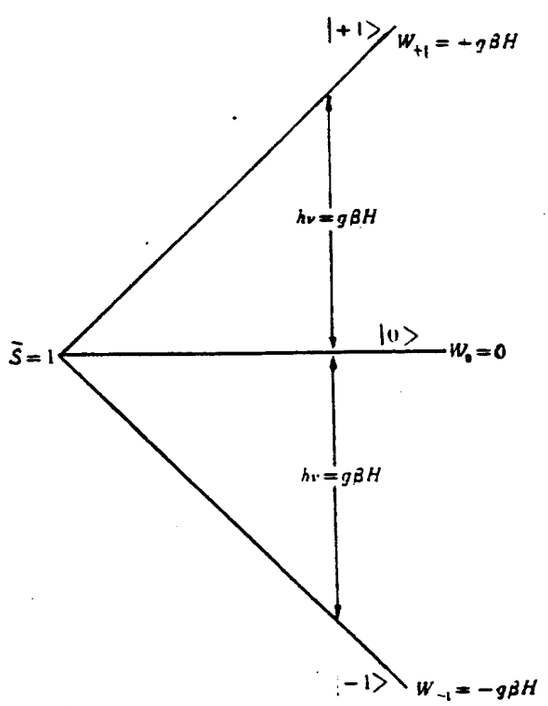


figura 8 - Efeito Zeeman para o estado $\tilde{S} = 1$, na ausência de qualquer desdobramento inicial dos níveis . As duas transições via ressonância magnética permitidas coincidem com $h\nu = g\beta H$.

Se a simetria não fosse cúbica , os três níveis poderiam não estar degenerados num campo magnético zero .

No caso de simetrias menores que cúbica a Hamiltoniana de spin efetivo ganha mais termos e o efeito apresenta resultados diferentes, mas a discussão destes têrmos e dos efeitos que eles acarretam não será feita neste trabalho . Na referência [1] pode-se encontrar o assunto em detalhe .

2.7.3 ESPECTRO DE RPE

O espectro de ressonância paramagnetica eletrônica e obtido através da aplicação de um campo magnetico H sobre a amostra em estudo para que os elétrons possam interagir com este campo e se o estado em que ele se encontra apresentar degenerescência de spin o sistema sofrerá o efeito Zeeman . Com os níveis de energia já abertos começa-se a jogar um espectro de frequências de baixa energia até observar-se a ressonância com uma transição do sistema e procedendo-se desta forma continuamente obtem-se o espectro de RPE .

CAPITULO III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os cristais , em geral , foram cortados e polidos na oficina de ótica do DFCM-IFQSC . Apenas quando a utilização da oficina fosse acarretar algum atraso em nossos trabalhos é que fazíamos o corte e polimento em nosso laboratório , pois também possuíamos uma serra apropriada para corte de cristais pequenos e material para o polimento .

A maior dificuldade no preparo das amostras é o polimento pois o $LiNbO_3$ é um cristal duro (seu grau de dureza e 4,5 Mohs) e seu polimento exige técnica e paciência .

3.1.1 CORTE

Para nossos estudos é necessario possuirmos cristais com eixo c (ou z) paralelo e perpendicular a face . A direção de crescimento do niobato de lítio é a do eixo z , portanto para obtermos os cristais com sistema de eixos desejados cortamos o tarugo do cristal em rodelas de aproximadamente 0,5 cm de espessura e 3 cm de diâmetro , que ficavam contidas no plano [001] . Esta configuração de corte tambem nos assegurava uma concentração bem homogênea para todas as amostras . Estas amostras eram divididas em quatro pedaços a fim de se obter paralelepípedos com o eixo c perpendicular a face maior .

Finalmente , estes paralelepípedos eram cortados em fatias de aproximadamente 0,8 mm de espessura , na direção [001] e [010] .

3.1.2 POLIMENTO

No início do processo de polimento é feito a lapidação com lixas 180 e 600 . Depois usa-se pó carburundum 800 e 2000 . Terminada esta fase , passa-se a usar pó de alumina e etileno glicol para lubrificar . A granulação inicial do pó de alumina e 5 μm e vai decrescendo até terminar o polimento com 0,05 μm .

3.2 DEWAR UTILIZADO PARA MEDIDAS À BAIXA TEMPERATURA

O dewar utilizado nas medidas à temperatura de nitrogênio líquido foi desenvolvido em noso departamento. Na figura 9 temos uma foto do dewar e na figura 10 temos um esquema da sua parte interna .

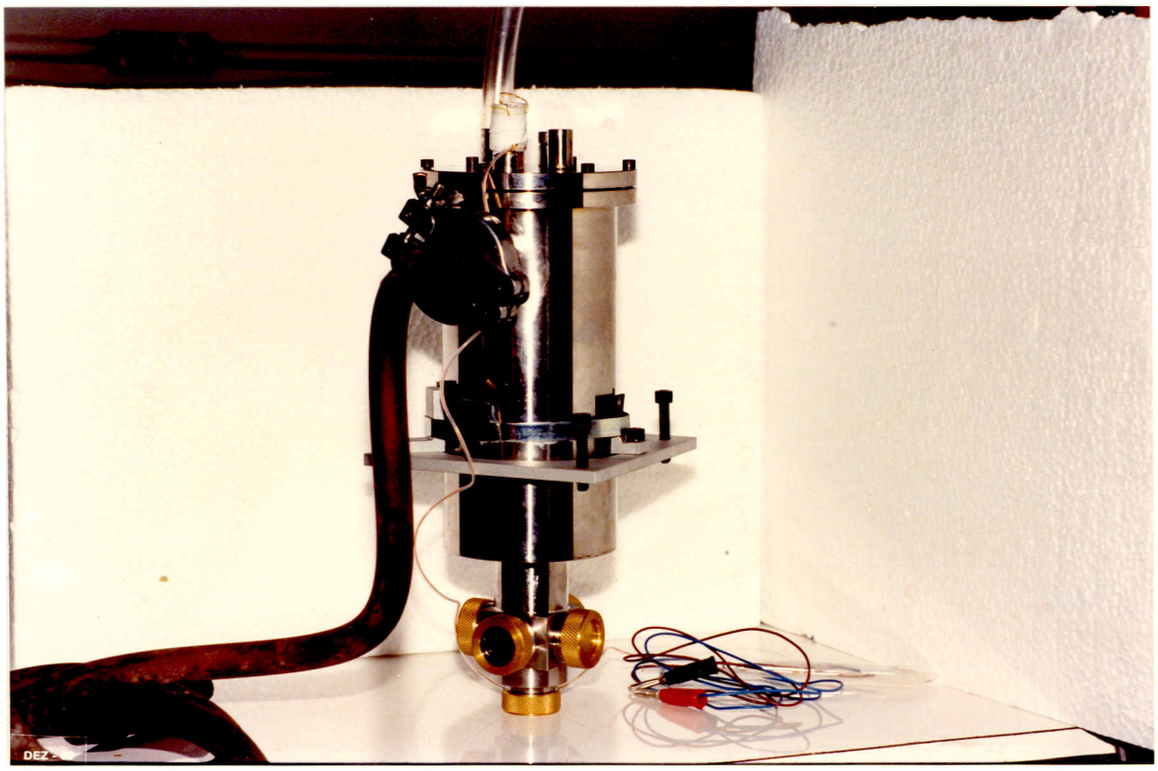


figura 9 - Dewar utilizado nas medidas à baixa temperatura

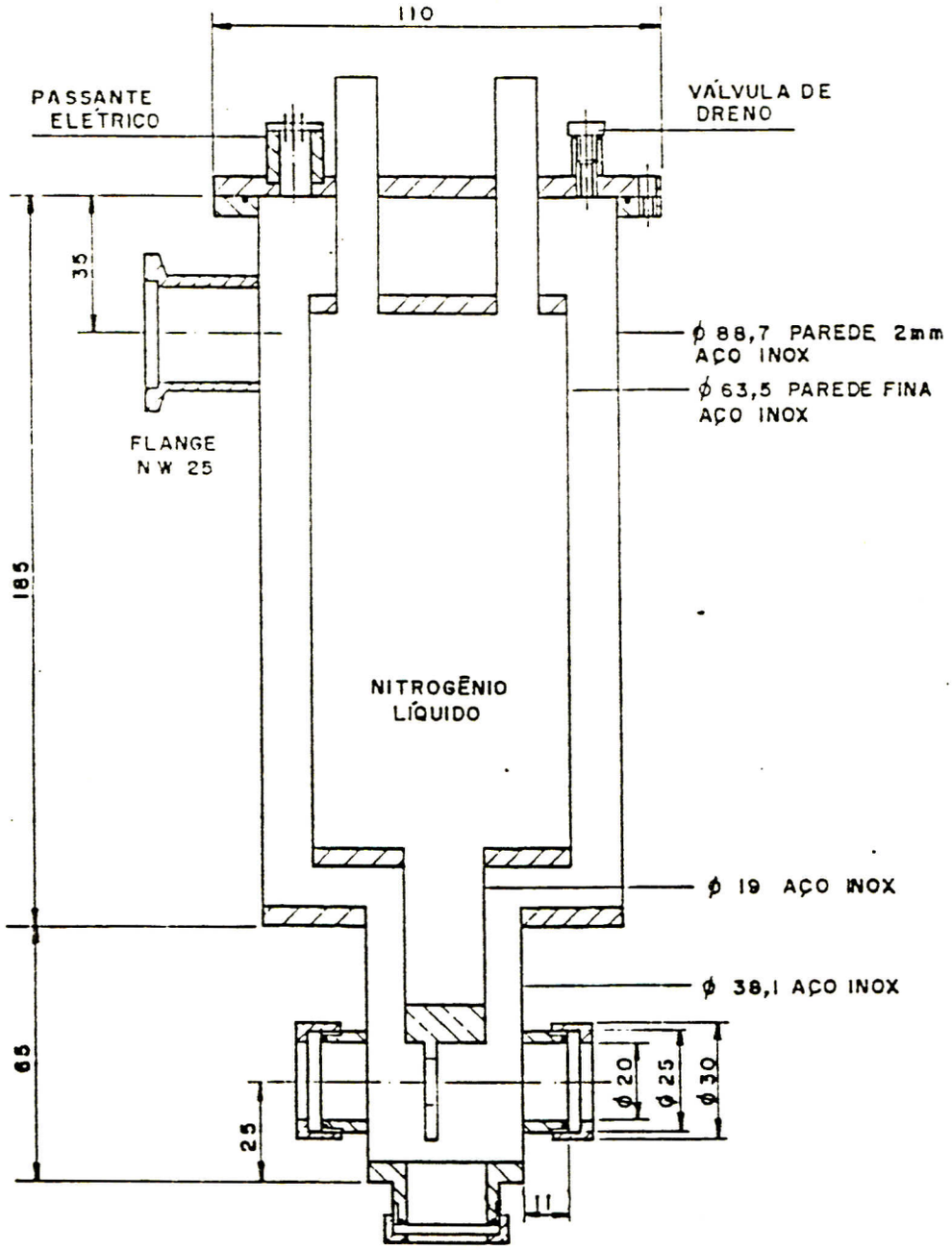


figura 10 - Corte transversal do dewar utilizado

3.3 ABSORÇÃO ÓTICA

As medidas de absorção ótica foram feitas à temperatura de nitrogênio líquido utilizando o dewar descrito na seção 3.2 .

Os espectros de absorção polarizada entre 0.3 a 2.0 μm (33333 a 5000 cm^{-1}) foram medidos usando um espectrofotômetro Cary-17 com polarizador tipo Glan-Thompson de calcita . A resolução espectral limite foi 0,03 nm no visivel e 1.0 nm na região do infravermelho proximo . Na região do infravermelho médio , ou seja , de 2,5 a 50 μm (4000 - 200 cm^{-1}) , utilizamos um espectrofotômetro Perkin-Elmer 180 , e a resolução espectral limite foi 1 cm^{-1} .

3.4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os espectros de RPE foram obtidos utilizando-se o espectrômetro Varian Banda-X (9 GHz) , do grupo de biofísica do DFCM-IFQSC . A modulação do sinal foi feita em 100 KHz e a potência de microondas 10 mW .

3.5 TRATAMENTO TÉRMICO

3.5.1 INTRODUÇÃO

O procedimento utilizado para acompanhar o comportamento das concentrações de Fe^{+2} , Fe^{+3} e OH^{-} foi o seguinte : para uma dada temperatura do forno deixava-se o cristal durante um determinado período de tempo (dependendo da amostra) , resfriava-se o cristal rapidamente , faziam-se as medidas de absorção ótica e RPE , depois colocava-se o cristal novamente no forno e repetia-se o procedimento.

3.5.2 TRATAMENTO TÉRMICO NO AR

Os tratamentos termicos no ar podem ser divididos em duas partes :

1°) usando cadinho de níquel

2°) usando cadinho de cerâmica .

O forno utilizado proporciona uma temperatura até 1200°C . O controle da temperatura é feito com um termopar instalado no centro do forno ligado a um controlador de temperatura . Na figura 11 temos o esquema da montagem experimental .

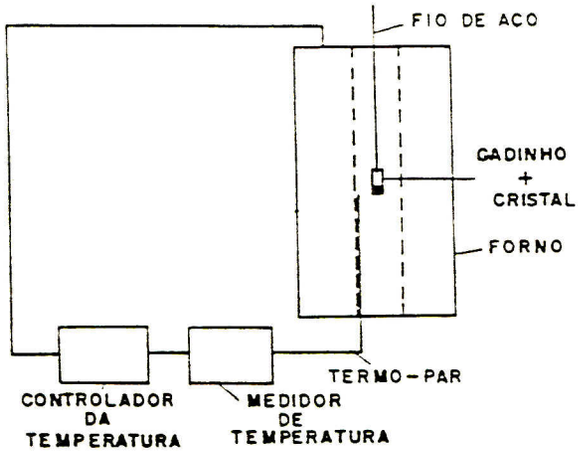


figura 11 - Montagem experimental para o tratamento termico no ar

3.5.3 TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA DE OXIGÊNIO

No tratamento térmico em atmosfera de oxigênio usamos um cadinho de cerâmica dentro de um tubo horizontal por onde passa o fluxo de oxigênio . Este tubo é colocado dentro do forno como mostra a figura 12 . O fluxo de oxigênio é controlado na saída do tubo pela frequência das bolhas no recipiente com oleo colocado ao lado da montagem . O controle da temperatura foi feito da mesma maneira que na montagem anterior .

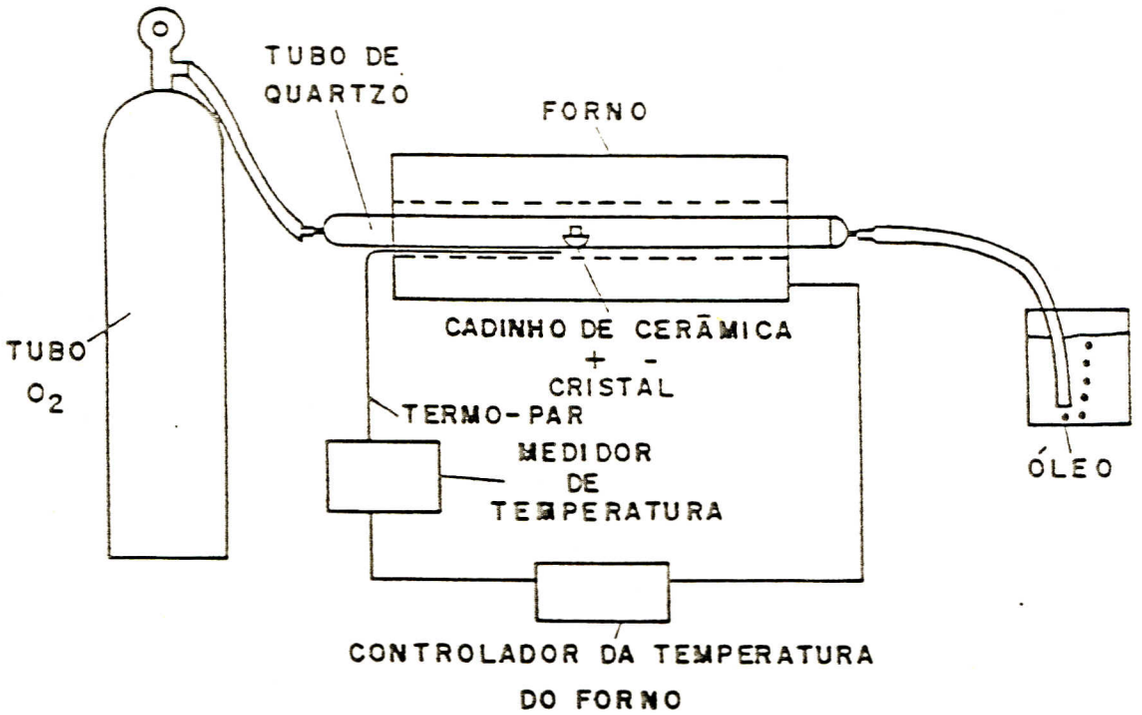


figura 12 - Montagem experimental para tratamento térmico em atmosfera de oxigênio .

3.6 LUMINESCÊNCIA

As medidas de luminescência polarizada foram feitas a tempertura ambiente e de nitrogênio líquido utilizando a montagem experimental mostrada nas figuras 13 , 14 e 15 .

A resolução máxima oferecida pela montagem é 0,5 nm na região do visível .

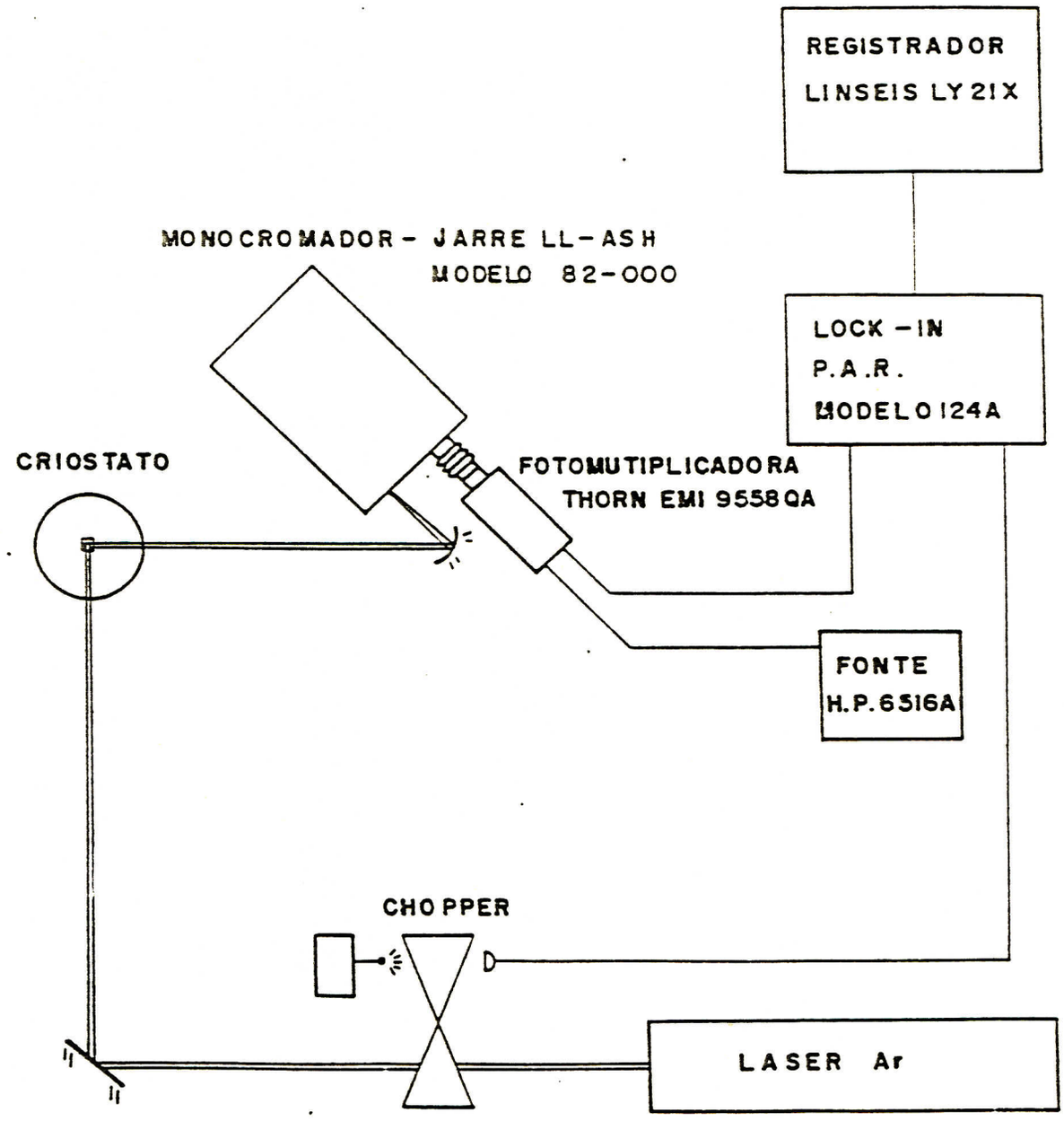
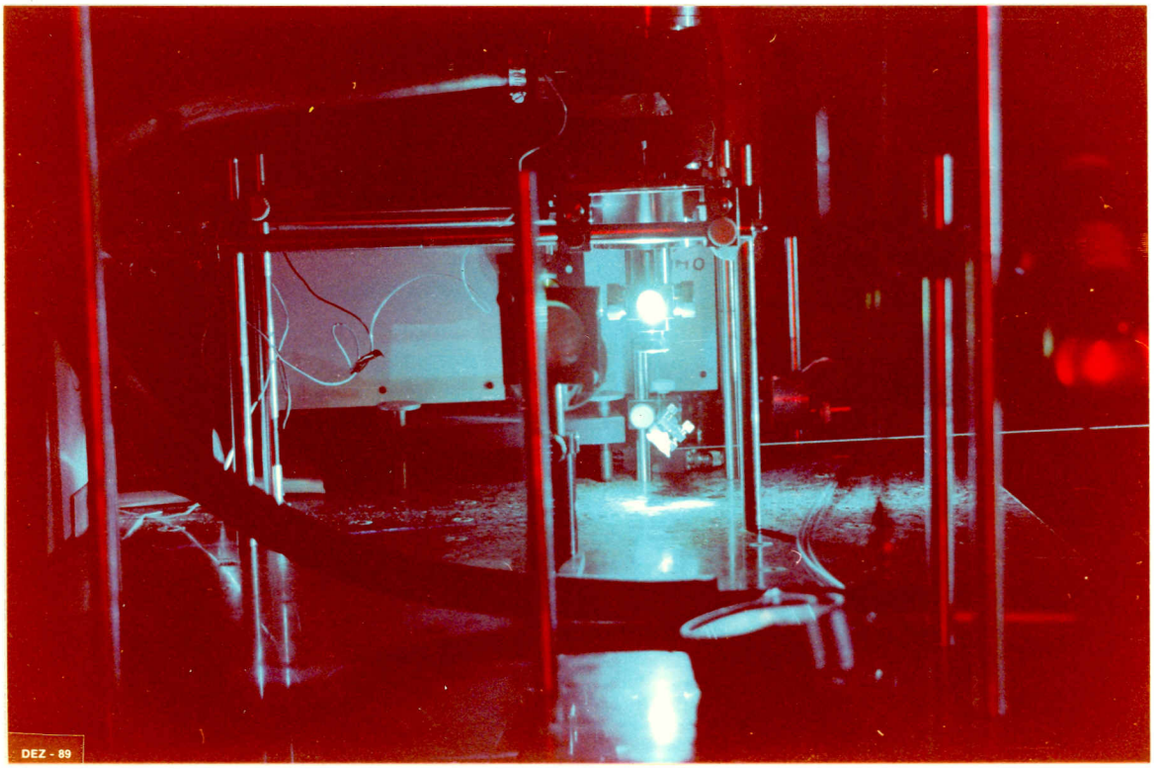
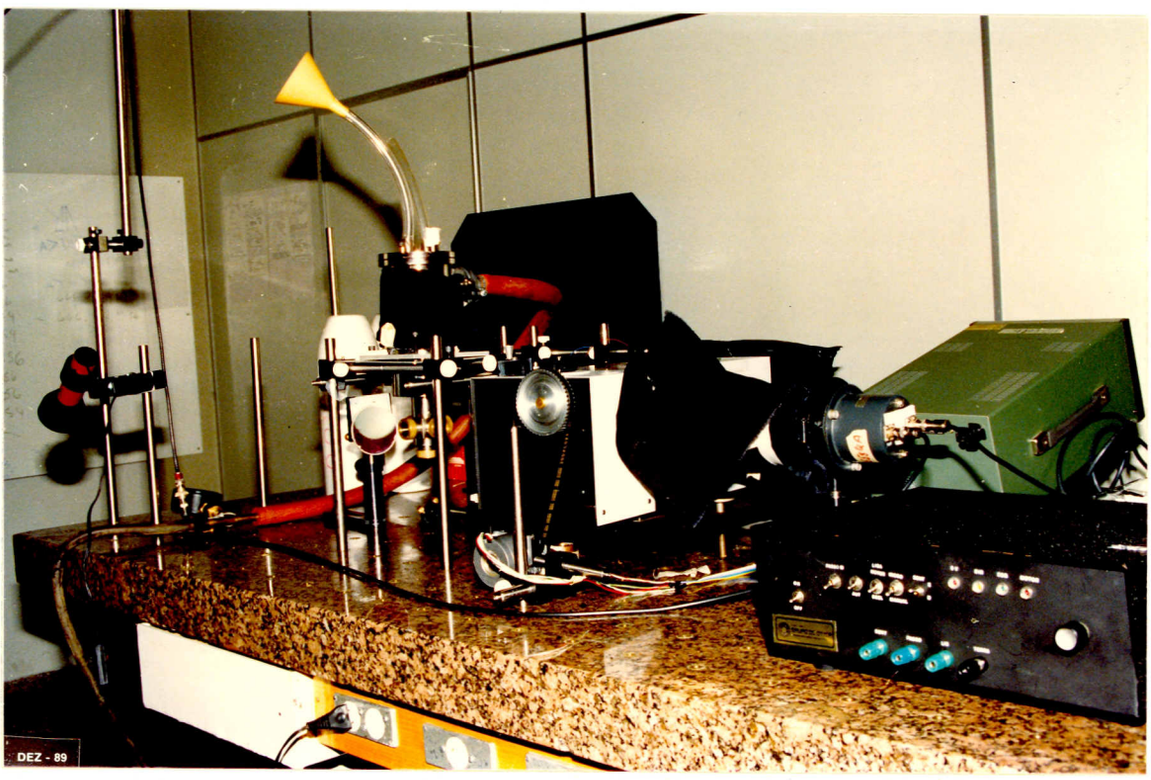


figura 13 - Montagem experimental para medida do espectro de luminescência .

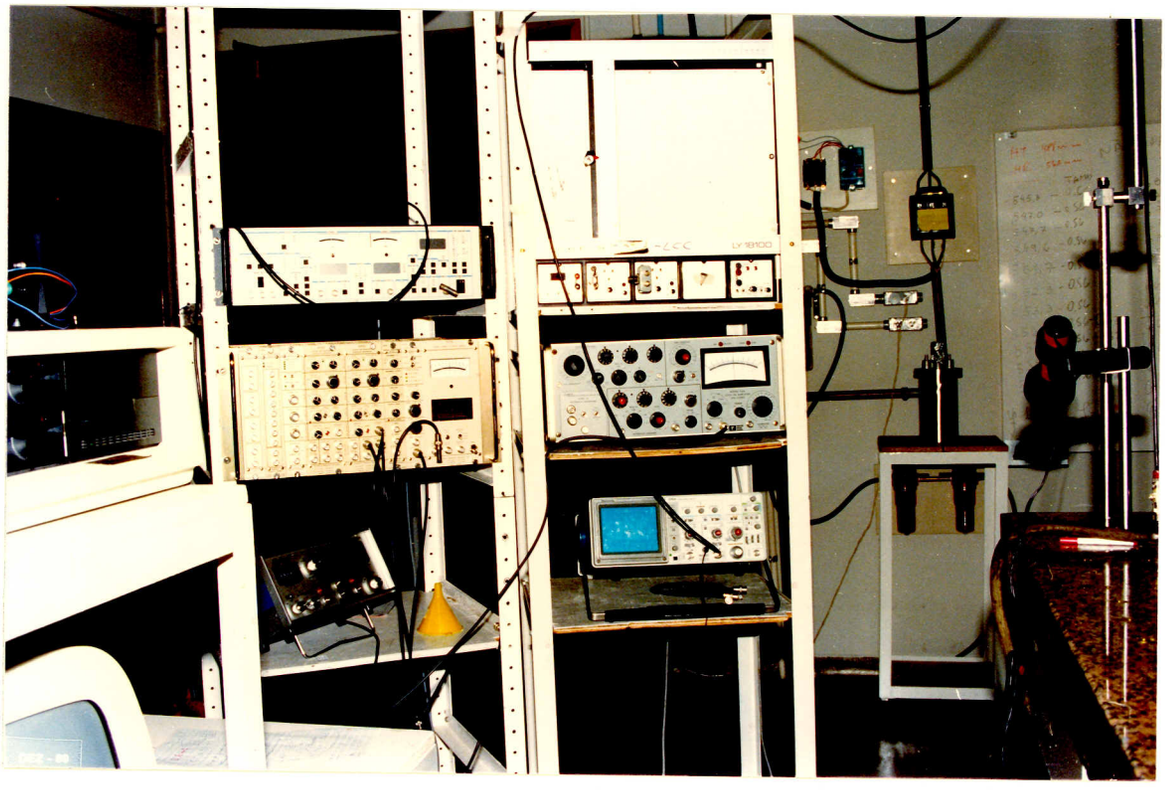


(a)

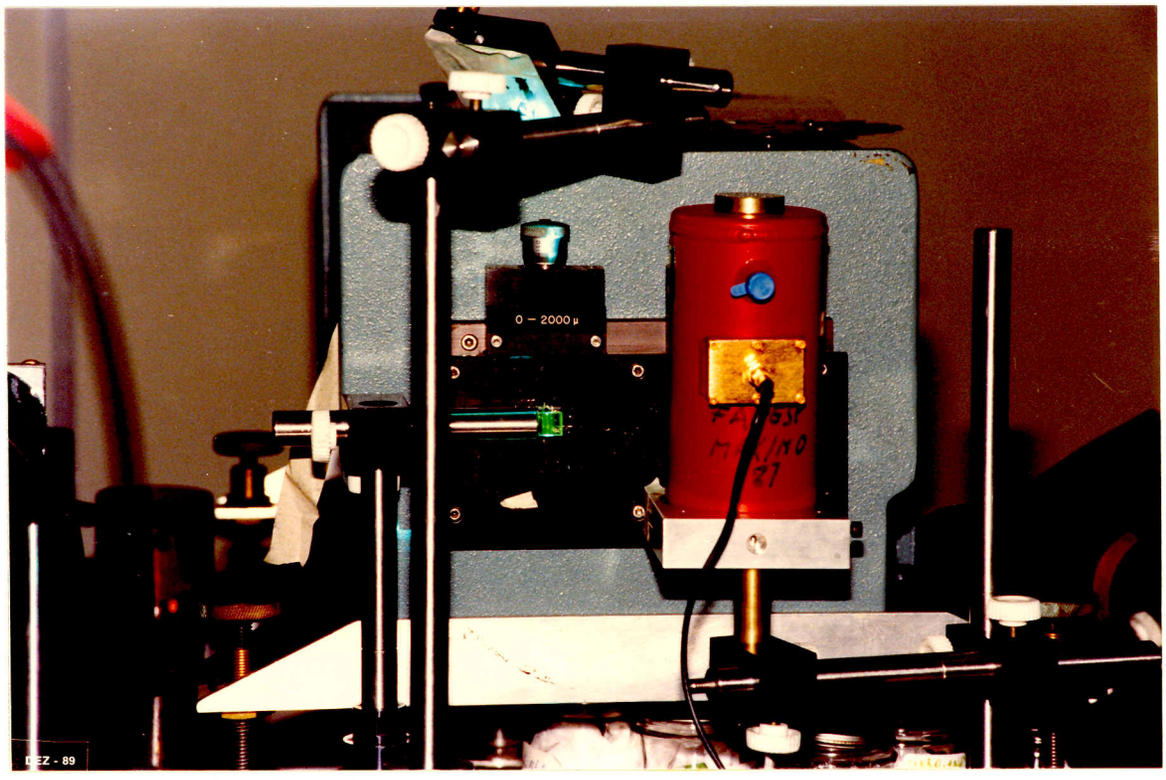


(b)

figura 14 - Fotos da montagem experimental para medir luminescência : (a) bombeamento com laser de argônio
(b) deteção do sinal .



(a)



(b)

figura 15 – Fotos da montagem experimental para medir luminescência : (a) sistema de aquisição de dados
(b) luminescência à temperatura ambiente .

3.7 MEDIDA DO TEMPO DE VIDA DOS ESTADOS LUMINESCENTES

As medidas do tempo de vida de luminescência foram feitas à temperatura ambiente e 77K utilizando-se a montagem experimental mostrada na figura 16 .

A polarização usada na excitação foi α .

O sistema de bloqueio da luz foi feito através do chopper . Para minimizar o tempo de decaimento da própria montagem focalizamos a luz do laser nas extremidades da pa do chopper e colocamos o chopper em rotação máxima (~150 Hz) . Desta forma o feixe , agora com diâmetro da ordem de décimos de milímetros , passou a ser cortado com uma alta velocidade tangencial . Podemos fazer uma avaliação rápida da ordem de grandeza deste tempo de decaimento . O raio do chopper é aproximadamente 7 cm e o feixe do laser aproximadamente 0,1 mm . Isto significa que o tempo de corte do sinal luminoso é em torno de 10 μs . Além deste tempo , temos que levar em conta também o tempo de resposta eletrônica do sistema que pode interferir neste resultado .

O resto da montagem não tem muita coisa nova em relação à da medida de luminescência a única coisa que mudou é na saída do sinal da foto que agora está ligada a um osciloscópio .

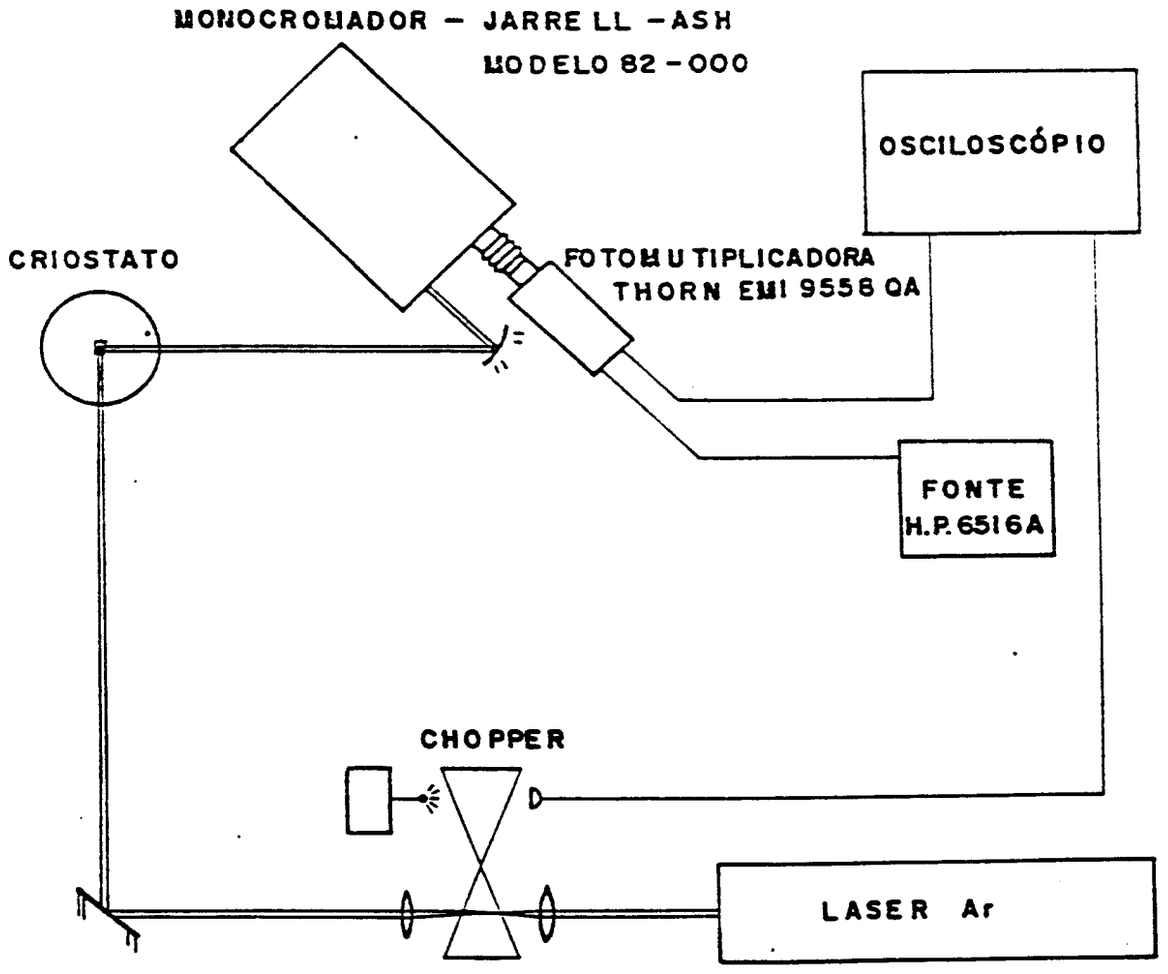


figura 16 - Montagem experimental para medida do tempo de vida de luminescência .

CAPITULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo está dividido em quatro partes : 4.2 Tratamentos Térmicos , 4.3 Absorção Polarizada , 4.4 Emissão Polarizada e 4.5 Tempo de Vida . Na seção 4.2 , que está destinada aos tratamentos térmicos , mostramos o efeito da temperatura nas concentrações de Fe^{+2} , Fe^{+3} e OH^{-} através de medidas de absorção ótica e RPE . Na seção 4.3 temos os resultados obtidos para a absorção polarizada medidos a temperatura de nitrogênio líquido e na seção 4.4 temos os resultados emissão polarizada medidos à temperatura ambiente e 77K . Finalmente na seção 4.5 temos as medidas de tempo de vida feitas com polarização α à temperatura ambiente e 77K .

4.2 TRATAMENTOS TERMICOS

4.2.1 TRATAMENTO TERMICO NO AR

O tratamento térmico no ar foi feito em amostras puras e dopadas com dois cadinhos diferentes cadinhos : cadinho de níquel e cadinho de cerâmica . Com o cadinho de cerâmica não obtivemos bons resultados ; tanto para uma amostra de niobato de lítio puro quanto para uma dopada com érbio era necessário muitas horas para uma mudança pouco relevante das concentrações

de Fe^{+2} e OH^- .

Usando o cadinho de níquel fizemos tratamentos fixando o tempo e variando a temperatura de 500 a 900°C , e a maior eficiência do tratamento foi obtida para a temperatura de 700°C . Este resultado também foi obtido por Mastelaro[31] no seu estudo sobre a caracterização do $LiNbO_3$ puro ; na figura 17 temos o resultado obtido por ele . Desta forma , para caracterizar a dependência da concetração com o tempo de tratamento utilizamos a temperatura de 700°C .

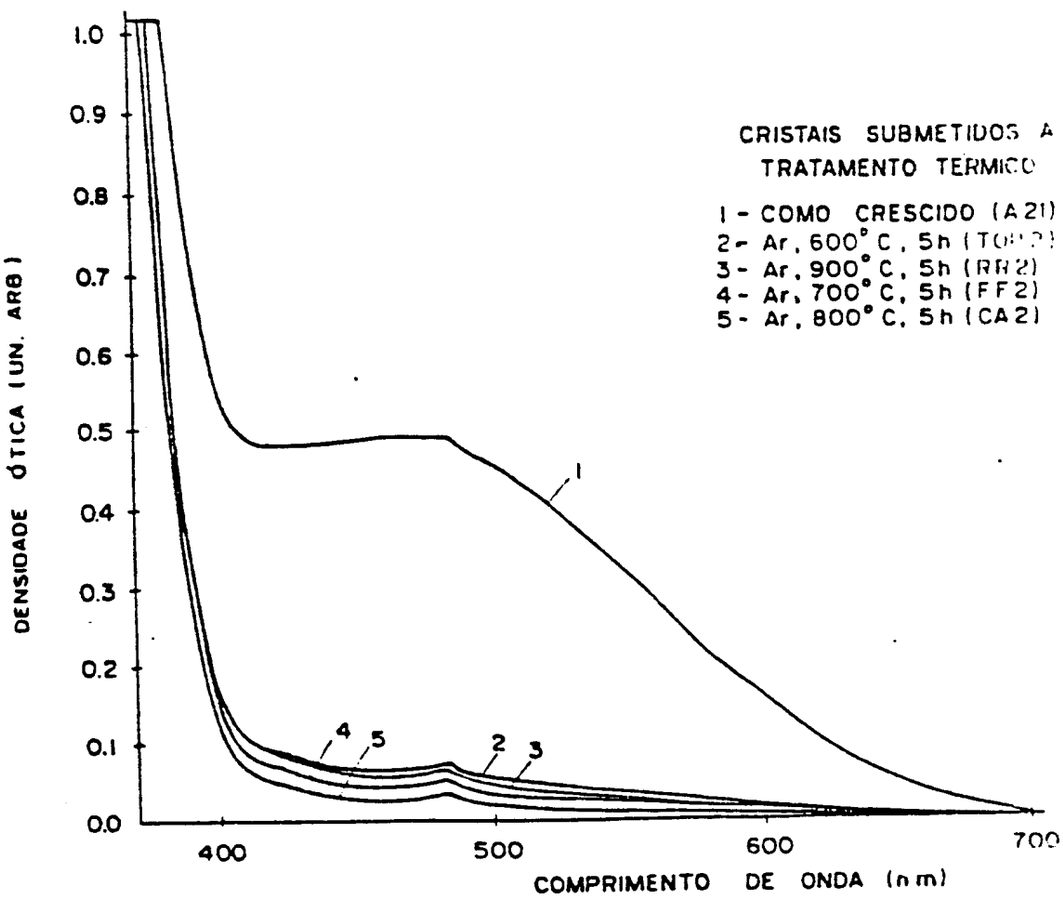


figura 17 - Espectro no visível mostrando a variação da banda de absorção do Fe^{+2} no $LiNbO_3$:Fe após tratamento térmico em atmosfera ambiente.

Com o cadinho de níquel notamos que os processos de redução das concentrações de OH^- e Fe^{+2} foram muito mais rápidos e

eficientes do que no cadinho de cerâmica . Na figura 18 temos o comportamento da absorção do OH^- em 2,7μm com os consecutivos tratamentos térmicos feitos a 700°C com o cadinho de níquel para uma amostra pura e outra com érbio .

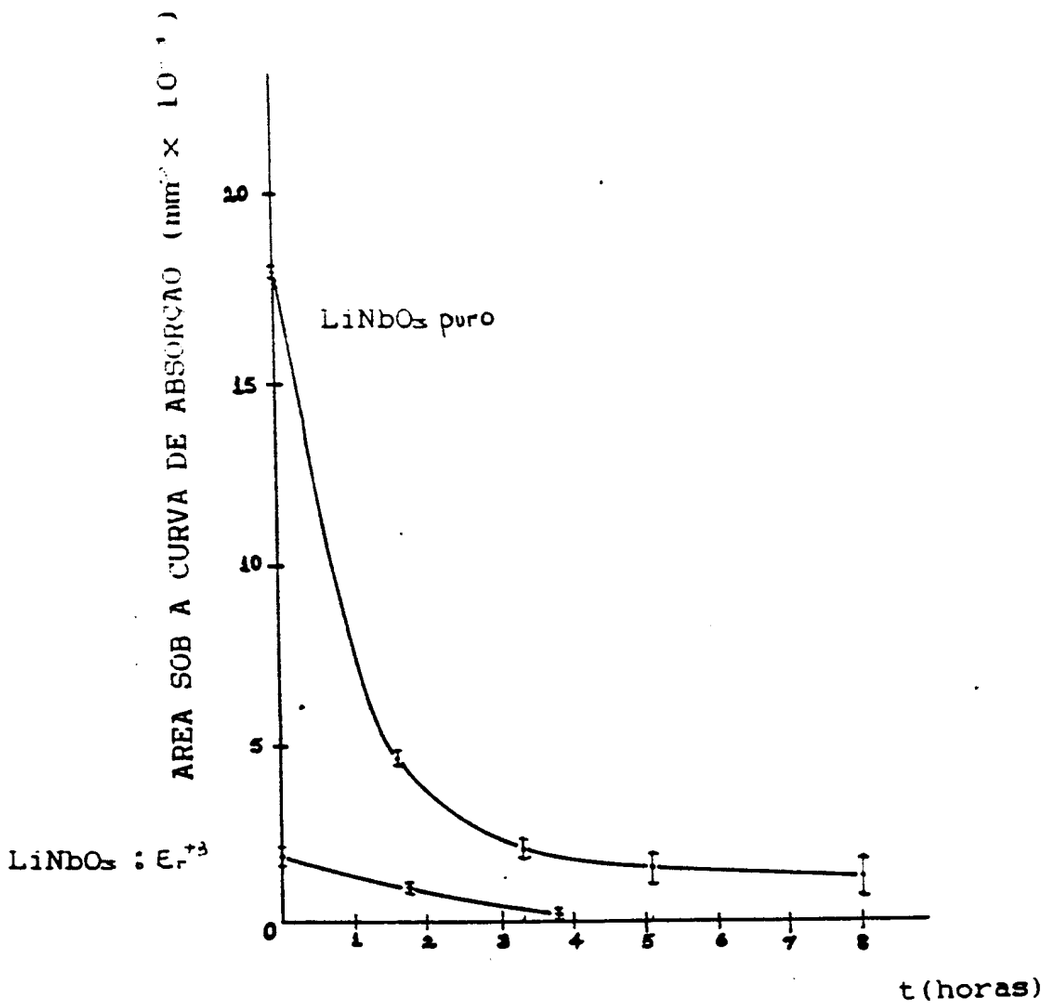


figura 18 - Gráfico do comportamento da concentração de OH^- em função do tempo durante os tratamentos térmicos.

Paralelamente foram feitas medidas do comportamento da concentração de Fe^{+2} , através da banda em 485nm , com os consecutivos tratamentos térmicos . Os resultados relativos ao cadinho de níquel estão na figura 19 . Não foram detectadas alterações na concentração de Fe^{+3} medida através do espectro de RPE .

Apesar do tratamento térmico no cadinho de níquel ser mais

rápido e mais eficiente , ele apresenta um incoveniente; após o término do tratamento, os cristais adquirem uma coloração amarela .

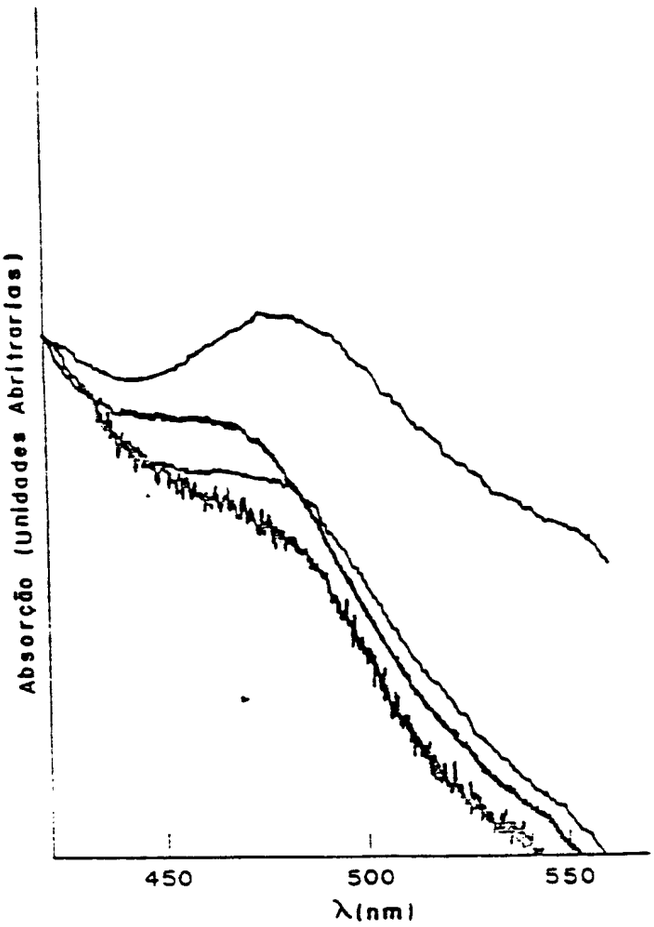


figura 19 - Comportamento da absorção ótica relativa à concentração de Fe^{+2} durante os tratamentos térmicos realizados a 700°C em atmosfera ambiente com cadinho de níquel .

4.2.2 TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA DE OXIGÊNIO

Para o tratamento térmico em atmosfera de oxigênio procedemos da mesma forma que no tratamento térmico no ar .

O resultado foi bastante satisfatório pois conseguimos uma eficiência próxima à do tratamento feito com o cadinho de níquel no ar , mas sem alterar a coloração do cristal . Os resultados estão nas figuras 20 e 21 .

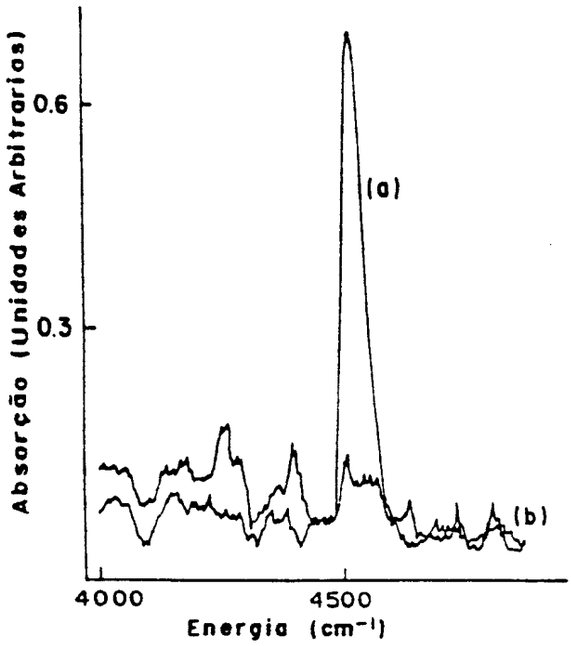


figura 20 - Comportamento da absorção relativa à molécula de OH^- com o tratamento térmico realizado a 700°C numa atmosfera de oxigênio durante um período de 8 horas .

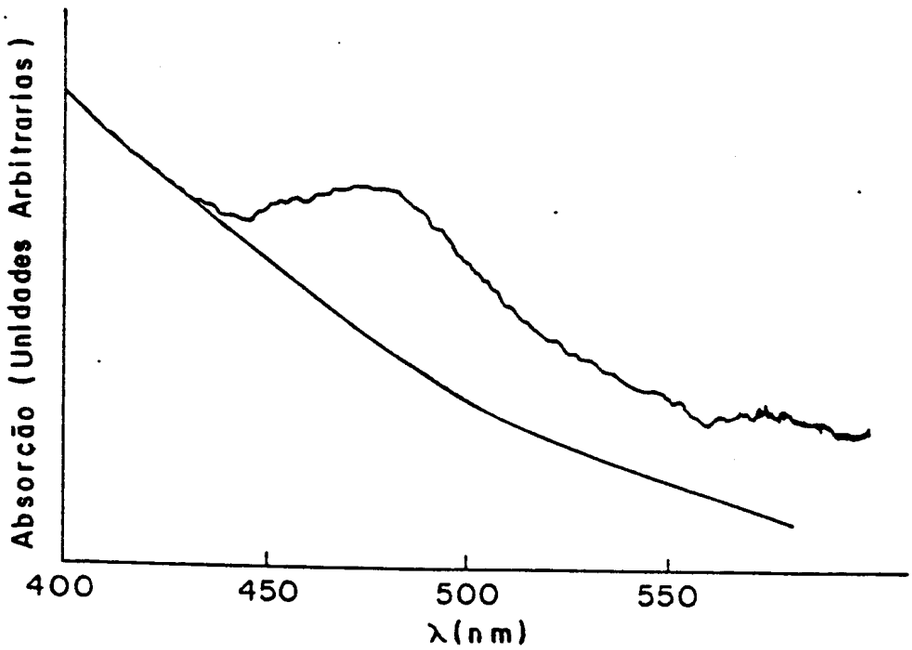


figura 21 - Comportamento da absorção relativa ao íon Fe^{+2} com o tratamento térmico realizado a 700°C numa atmosfera de oxigênio durante um período de 8 horas .

4.3 ABSORÇÃO POLARIZADA

Nas figuras 22 a 37 temos os espectros de absorção polarizada na região de 350 a 1600 nm à temperatura de nitrogênio líquido . Devido à fraca intensidade das linhas quando o polarizador era colocado, as transições na região de 1,0 e 1,5 μm só foram medidas com polarização α .

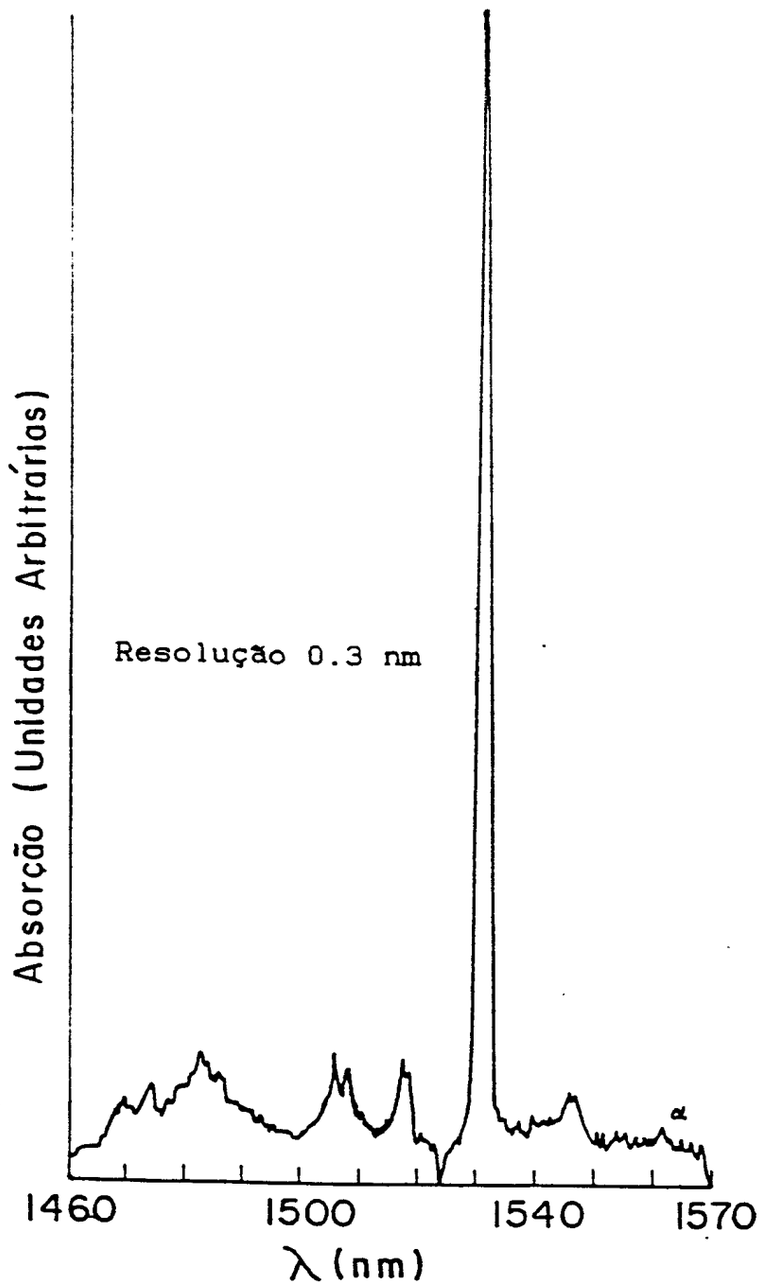


figura 22 - Transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ com polarização α à 77K .

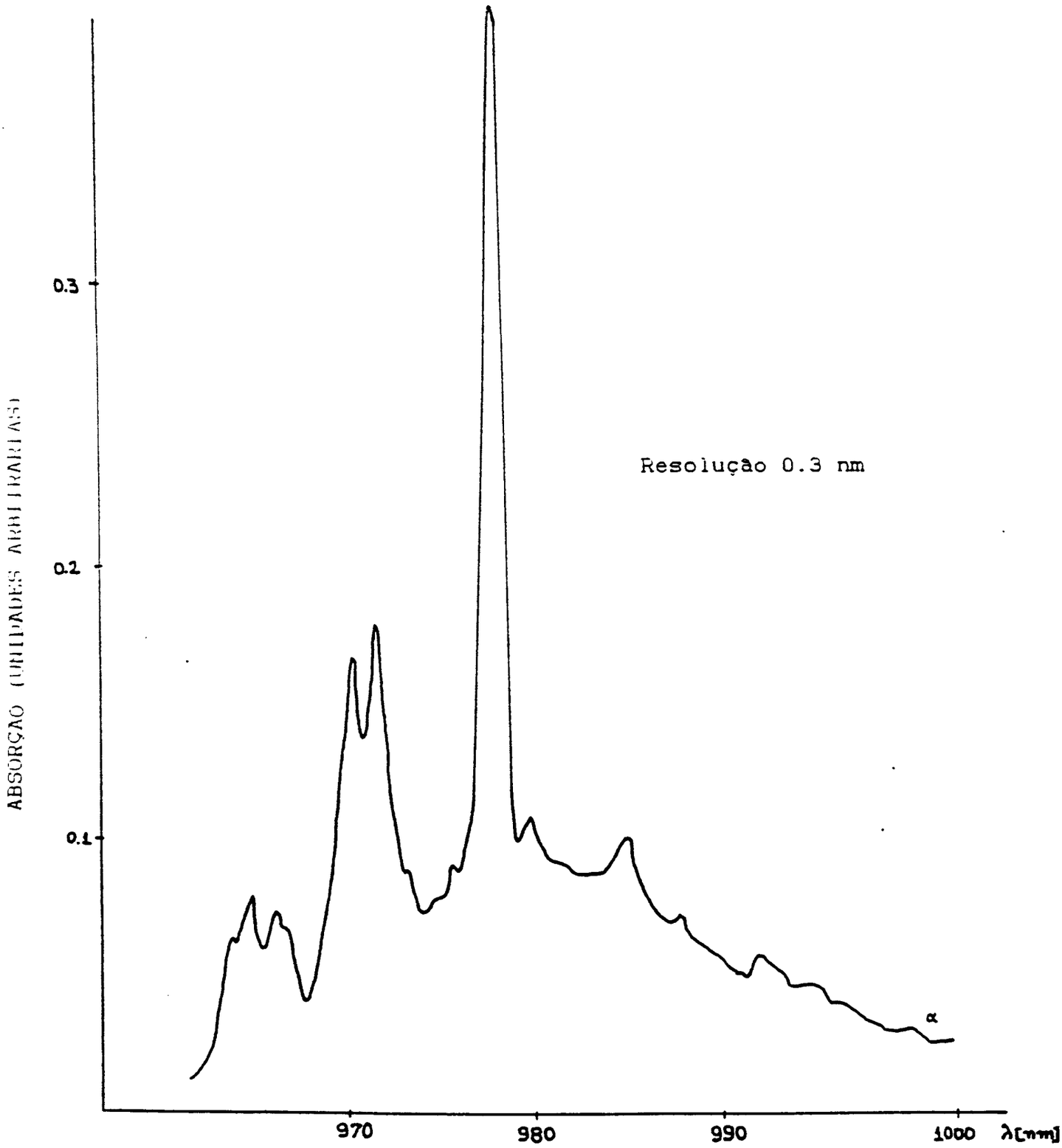


figura 23 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ com polarização α à 77K .

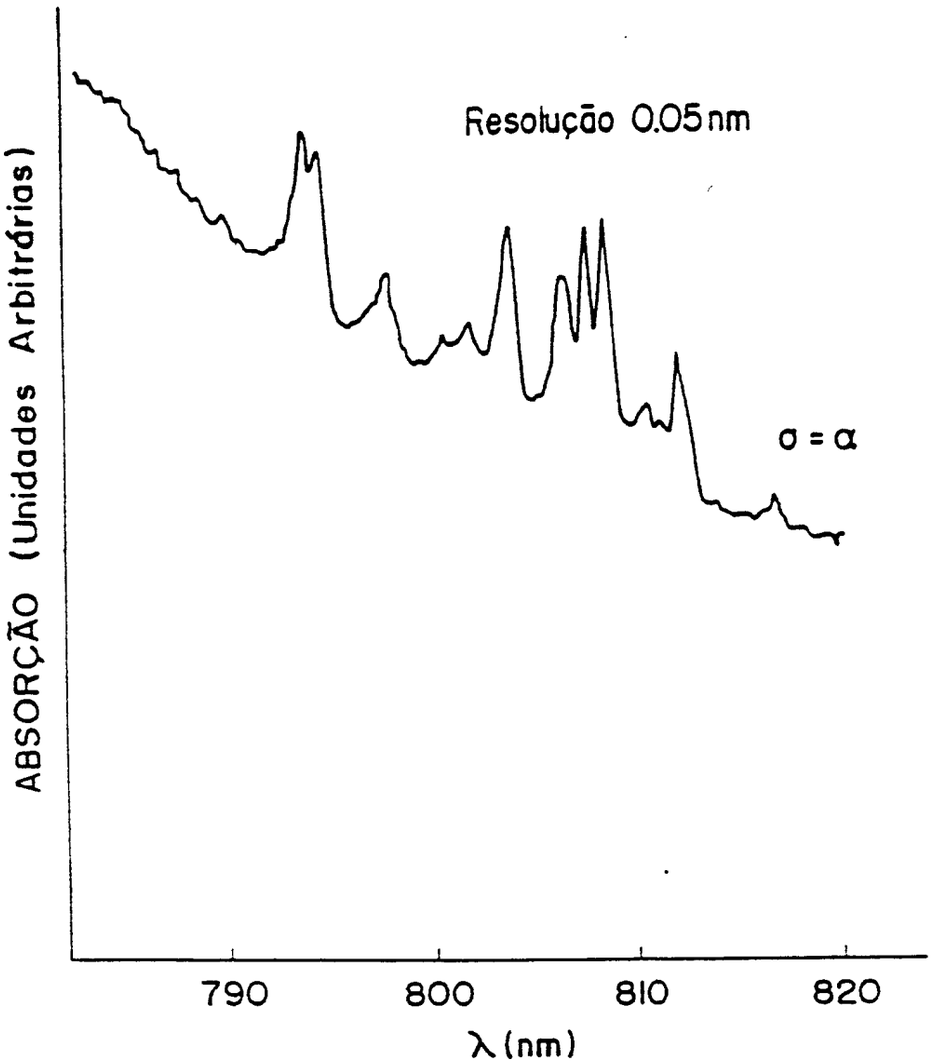


figura 24 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ com polarização σα à 77K.

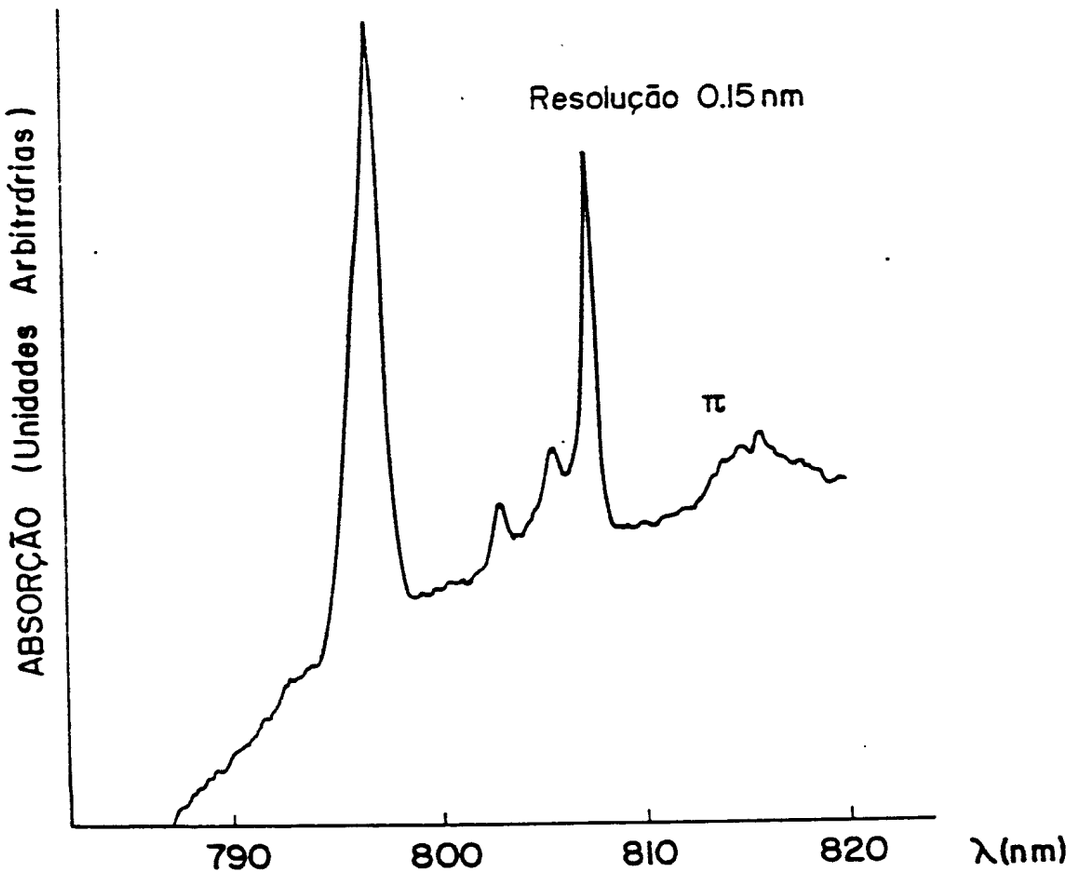


figura 25 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ com polarização π à 77K.

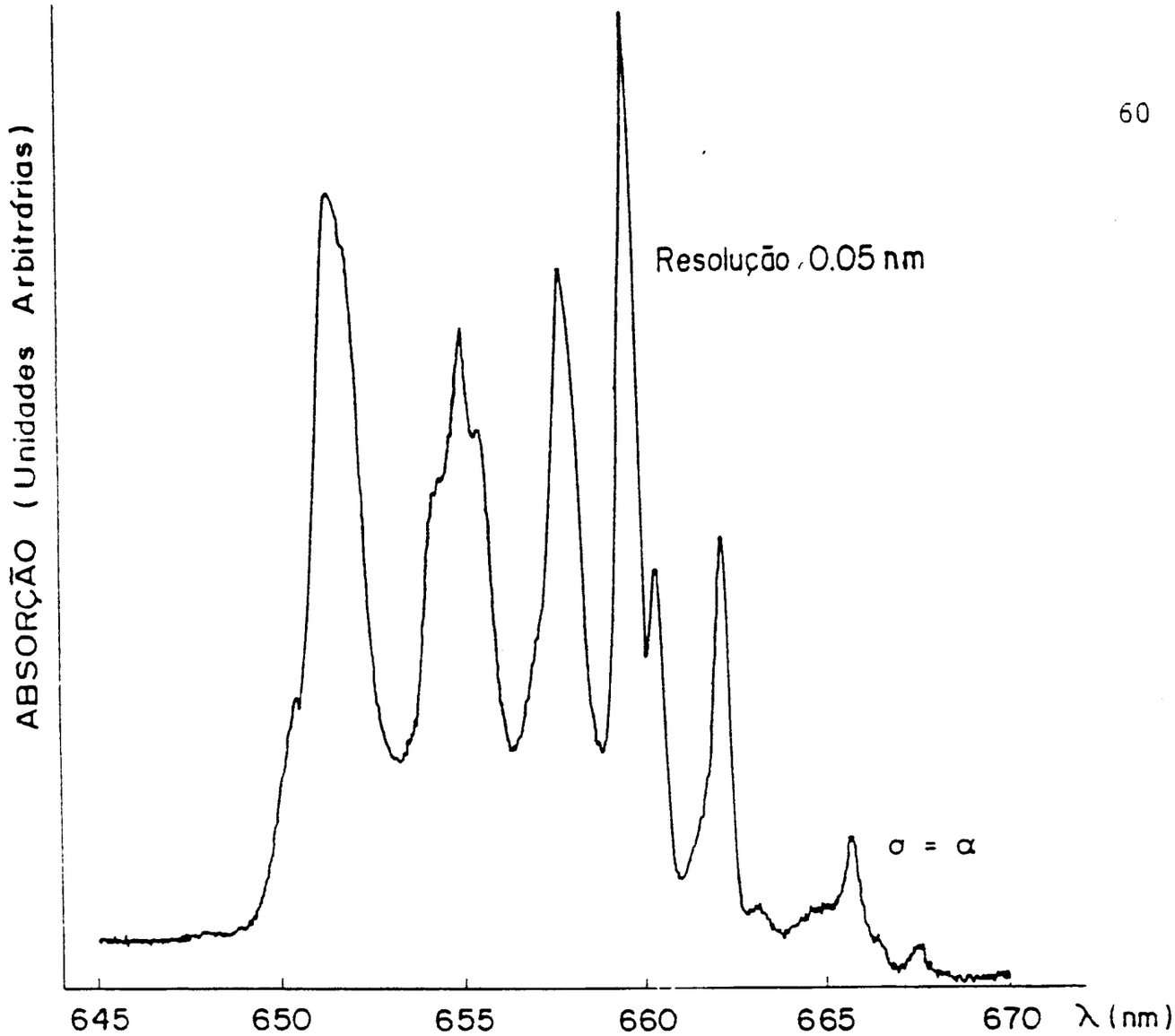


figura 26 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ com polarização σα à 77K.

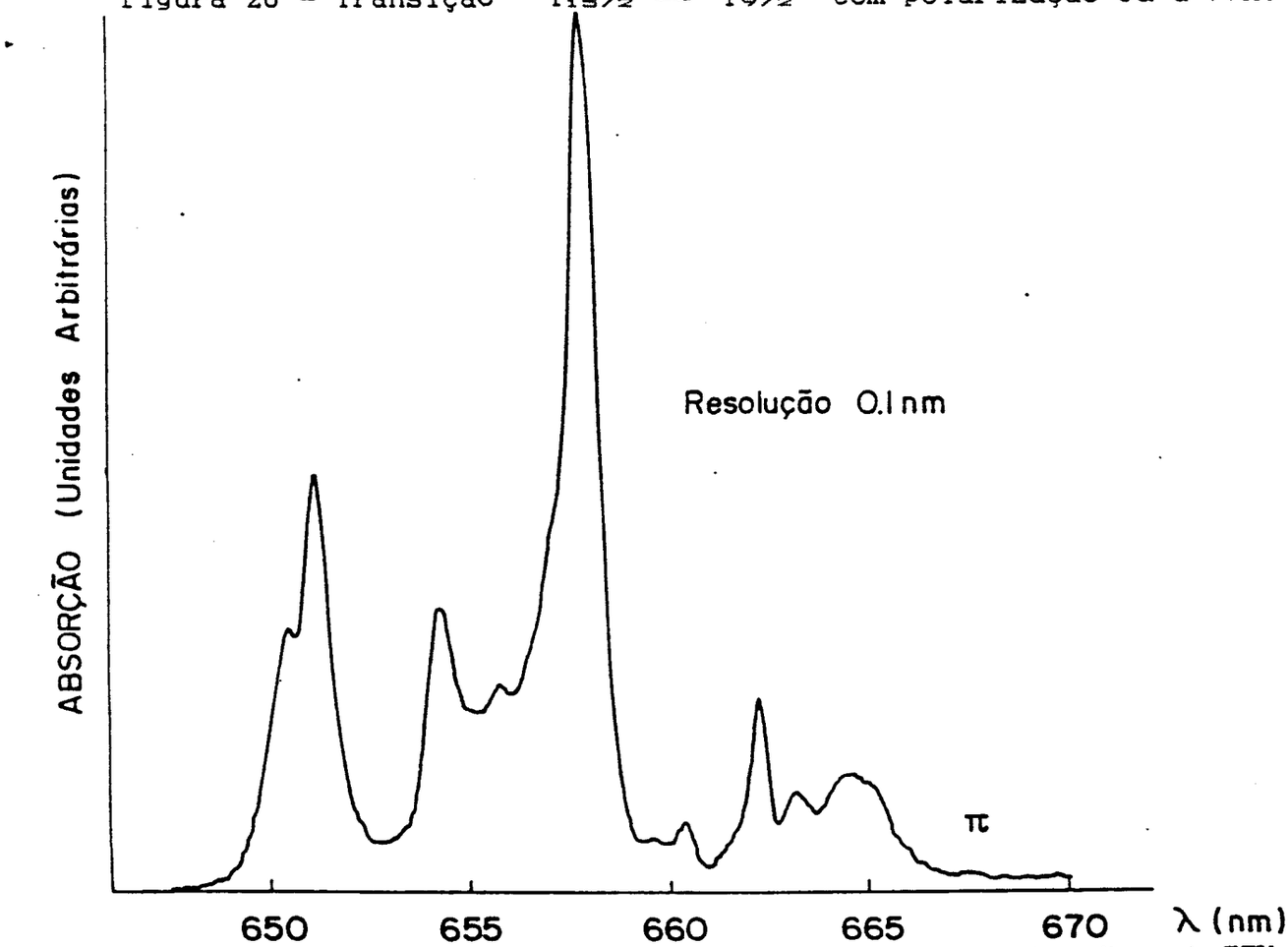


figura 27 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ com polarização π à 77K.

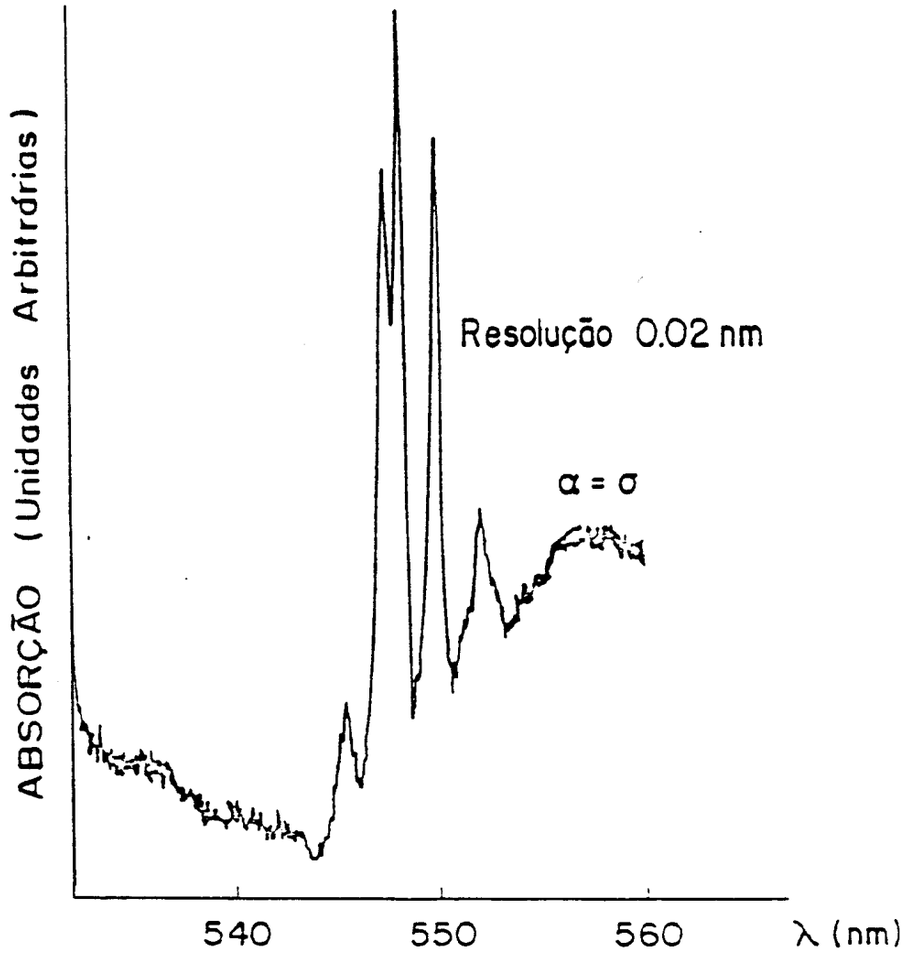


figura 28 - Transição $^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4S_{3/2}$ com polarização $\sigma\alpha$ à 77K.

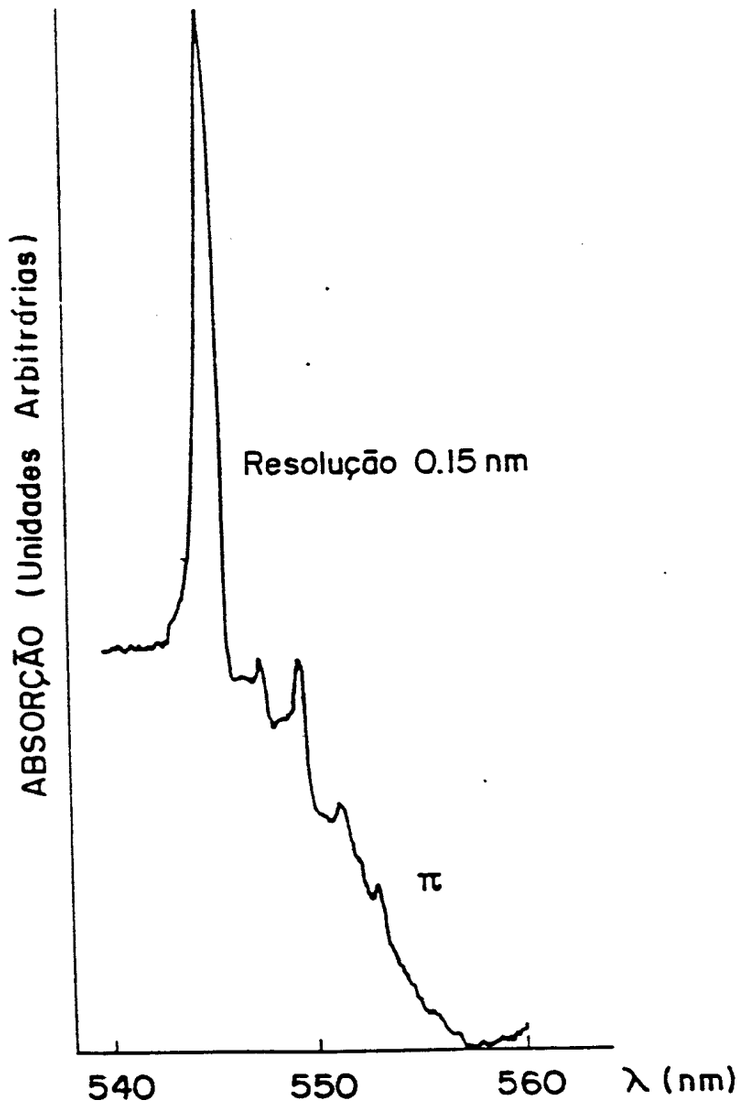


figura 29 - Transição $^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4S_{3/2}$ com polarização π à 77K.

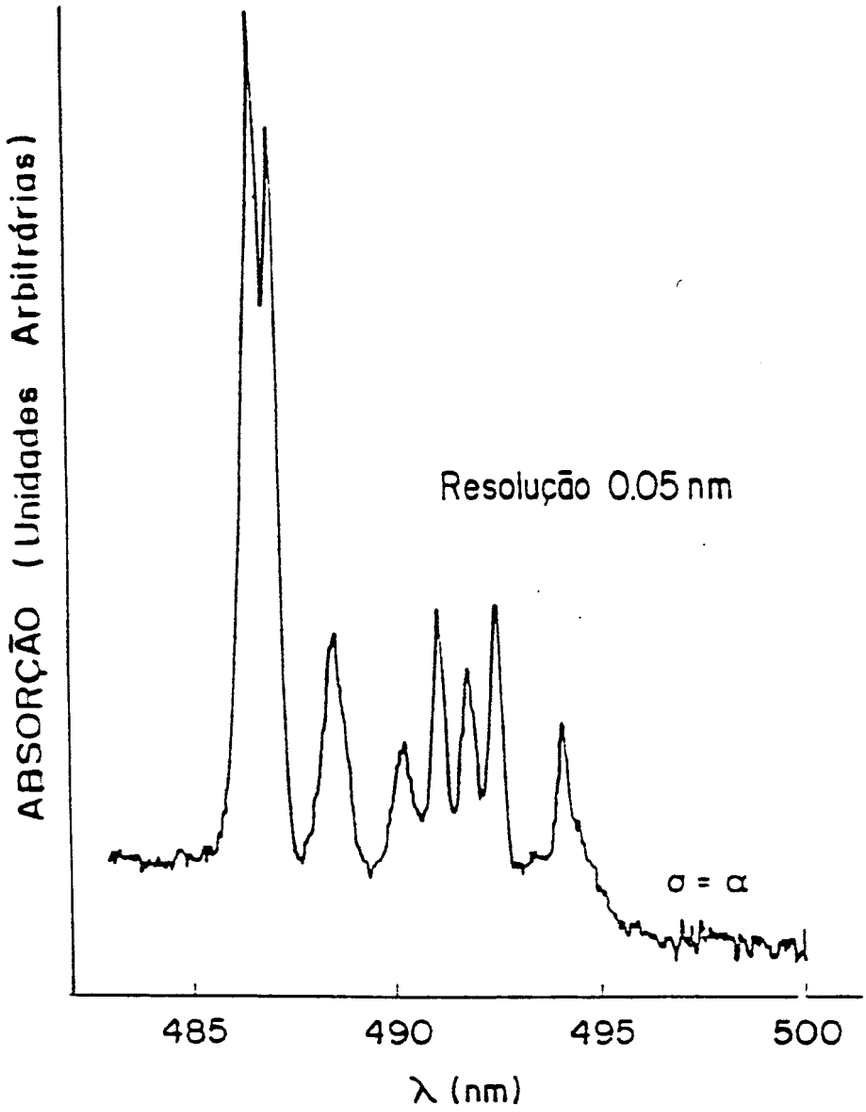


figura 32 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ com polarização σα à 77K.

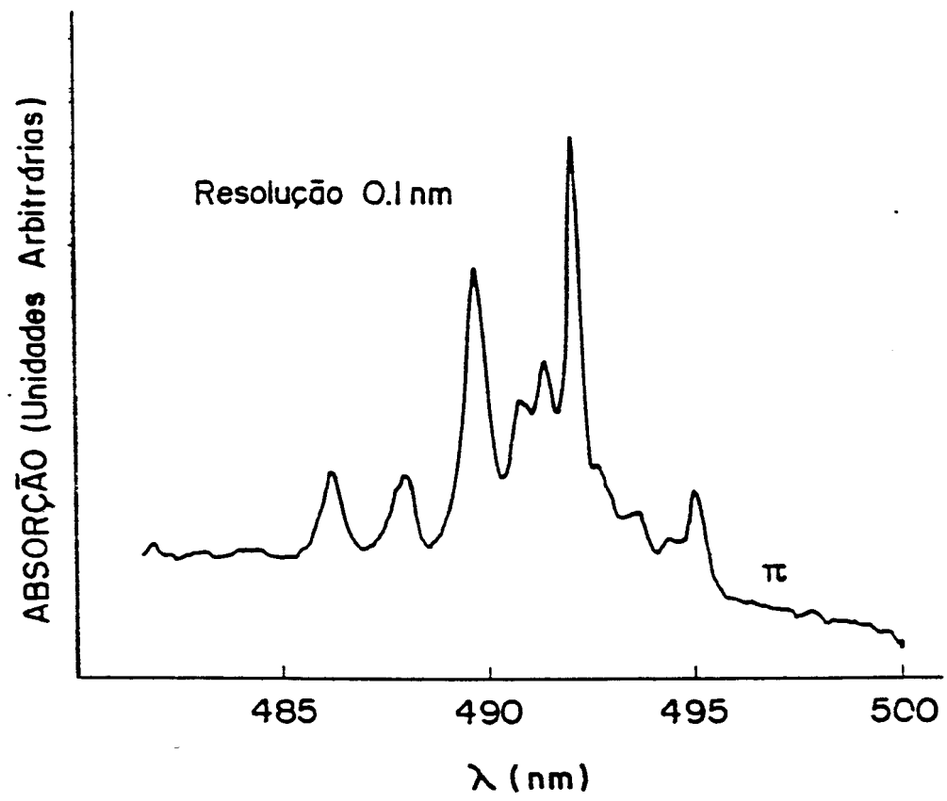


figura 33 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ com polarização π à 77K.

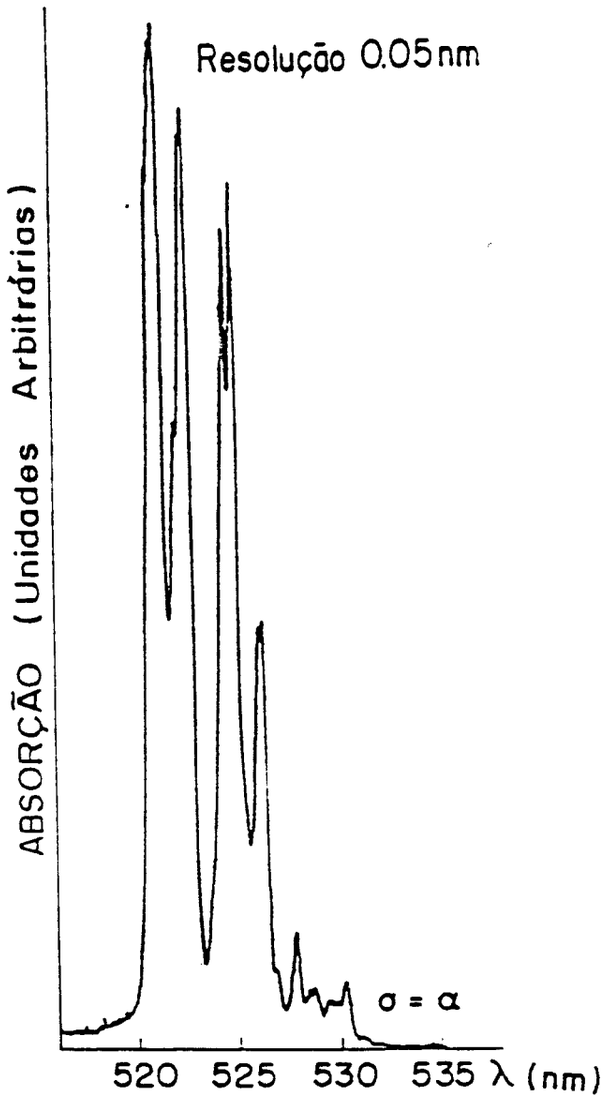


figura 30 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ com polarização σα à 77K.

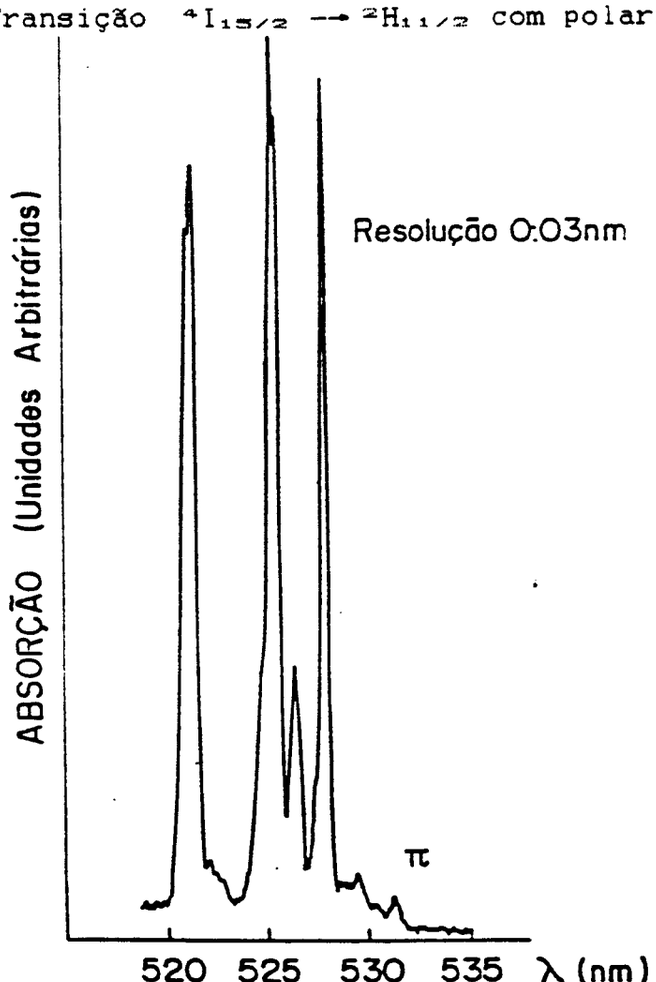


figura 31 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ com polarização π à 77K.

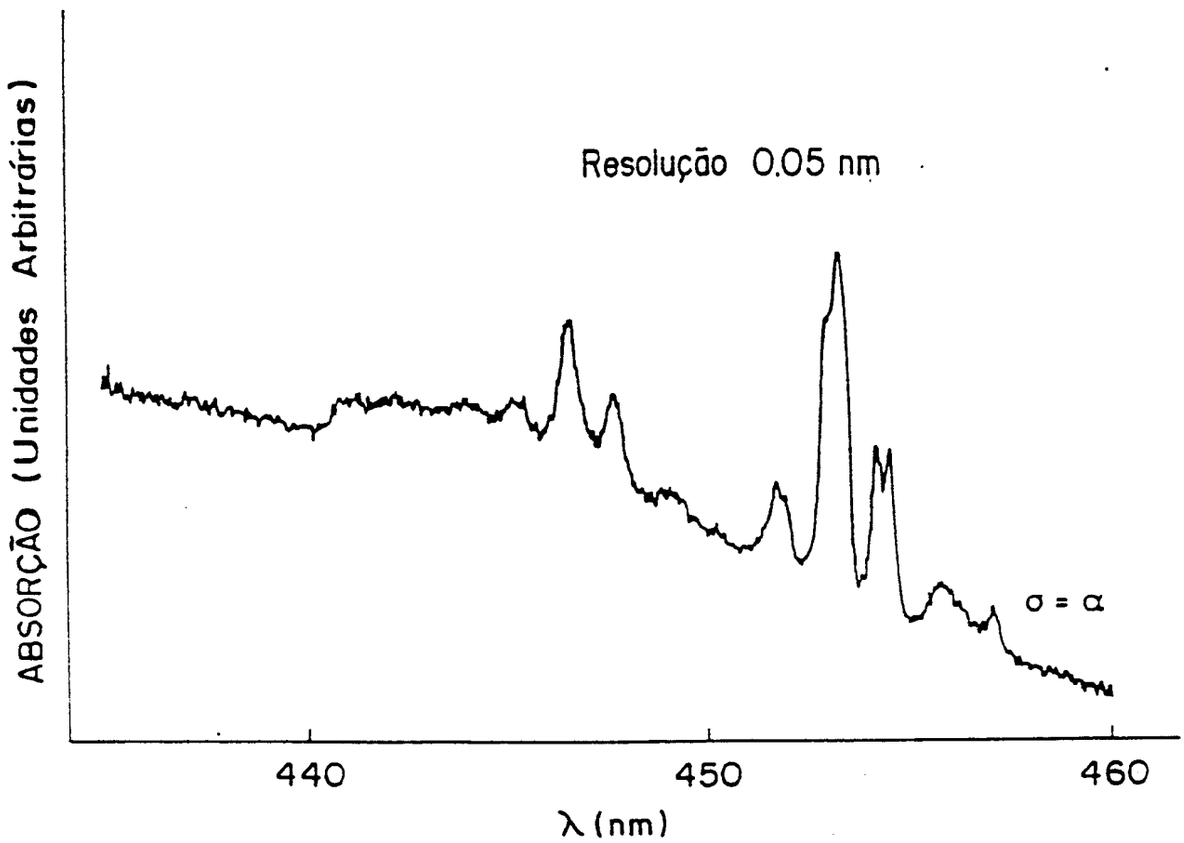


figura 34 - Transições $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ e $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ com polarização σα à 77K .

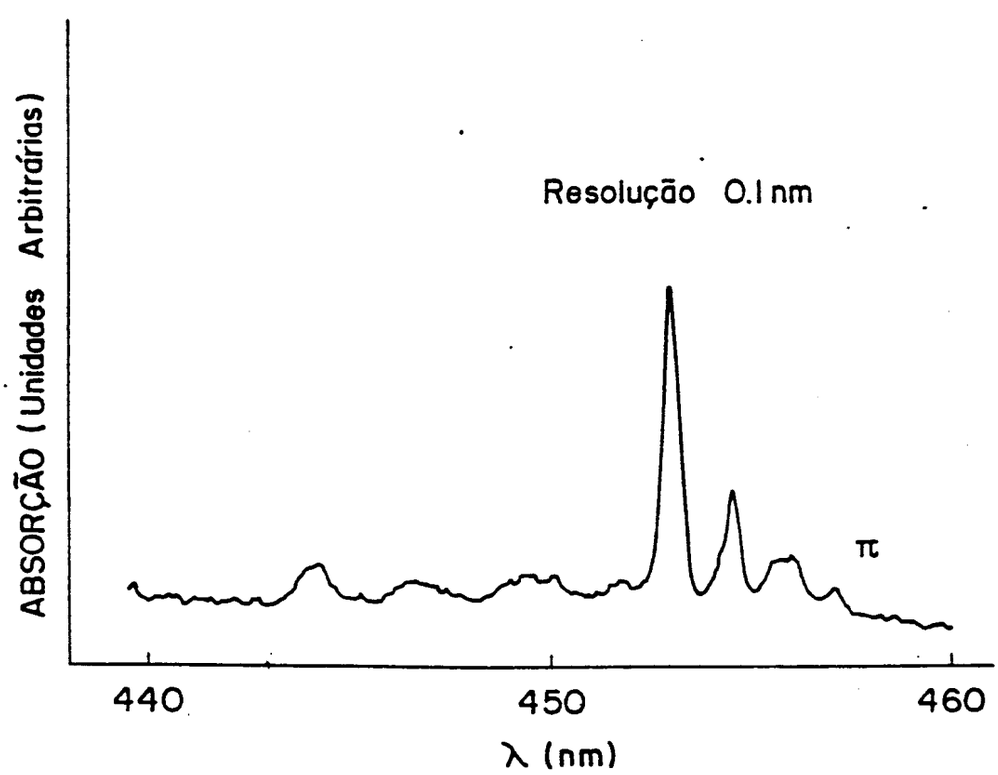


figura 35 - Transições $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ e $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ com polarização π à 77K .

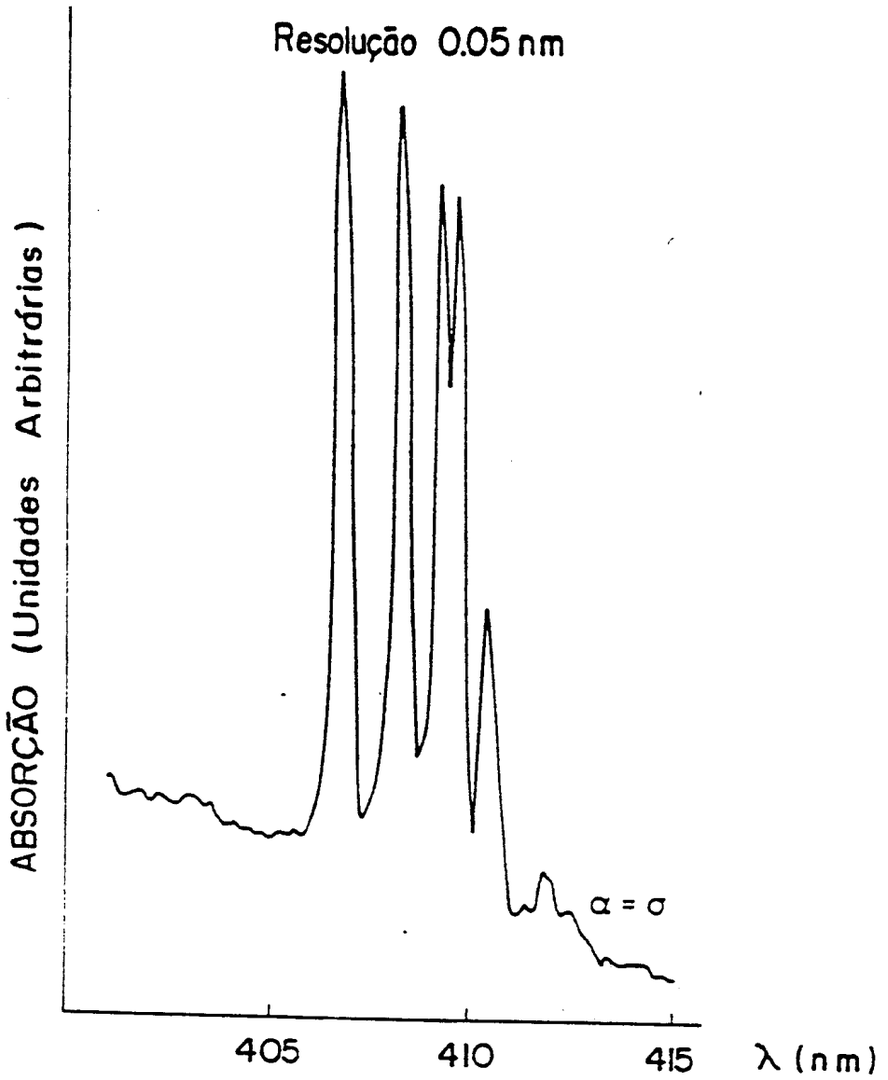


figura 36 - Transição $^4I_{15/2} \longrightarrow {}^2H_{9/2}$ com polarização σα à 77K.

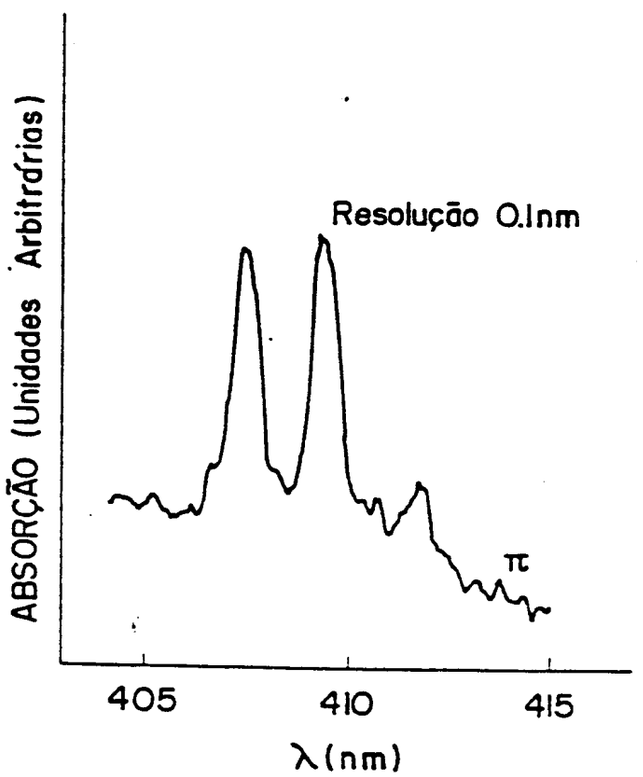


figura 37 - Transição $^4I_{15/2} \longrightarrow {}^2H_{9/2}$ com polarização π à 77K .

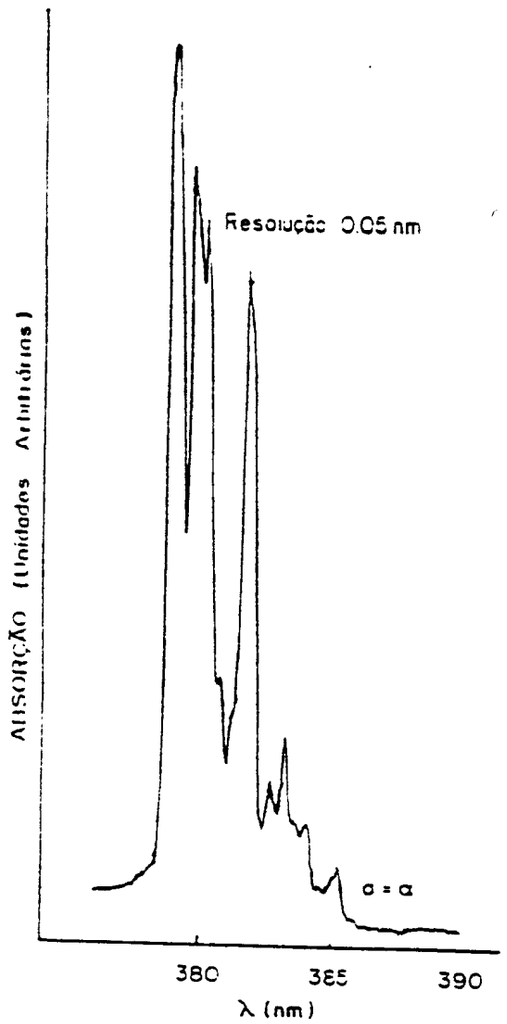


figura 38 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ com polarização $\sigma\alpha$ à 77K.

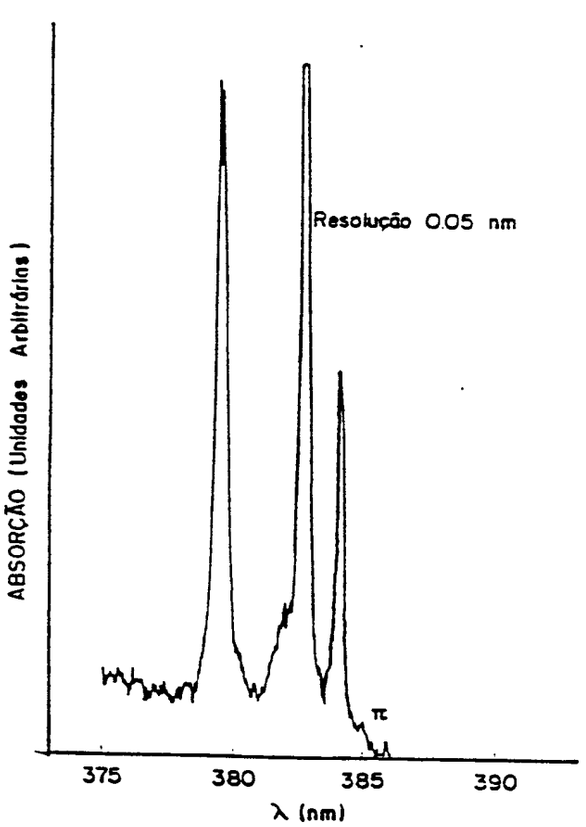


figura 39 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ com polarização π à 77K.

Nas tabelas a seguir temos os comprimentos de onda relativos a cada transição mostrada anteriormente .

TABELA 7 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do Er^{+3}: $LiNbO_3$ à 77K .

POLARIZAÇÃO.	λ (nm)	ENERGIA (cm^{-1})
	1561,76	6404,31
	1546,18	6467,57
	1531,76	6528,42
	1517,94	6587,87
	1508,24	6630,27
α	1505,88	6640,62
	1482,94	6743,36
	1474,41	6782,37
	1469,41	6805,00
	1480,00	6756,76
	1489,71	6712,73

TABELA 8 - Transição $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do $Er^{+3}:LiNbO_3$ à 77K .

POLARIZAÇÃO.	λ (nm)	ENERGIA (cm^{-1})
	969,76	10311,78
	971,20	10296,54
	974,35	10263,22
	975,36	10252,58
α	980,47	10199,18
	982,00	10183,30
	960,00	10141,99
	990,00	10101,01
	990,90	10091,84

TABELA 9 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do Er^{+3}:$LiNbO_3$ à 77K.

POLARIZAÇÃO	λ (nm)	ENERGIA (cm^{-1})
σ	816,8	12242,9
	812,2	12312,2
	810,8	12333,5
	808,7	12365,5
	808,0	12376,2
	806,7	12396,2
	804,0	12437,8
	802,0	12468,8
	800,7	12489,1
	798,0	12531,3
	794,7	12583,4
	794,0	12594,5
π	807,6	12382,4
	805,7	12411,6
	803,0	12453,3
	796,9	12548,6

TABELA 10 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ do Er^{+3}:$LiNbO_3$ à 77K.

POLARIZAÇÃO	λ(nm)	ENERGIA (cm^{-1})
	666,6	15001,5
	665,7	15021,8
	663,1	15080,7
	662,2	15101,2
	660,4	15142,3
	659,6	15160,7
σ	657,7	15204,5
	655,5	15255,5
	655,0	15267,2
	654,4	15281,2
	654,2	15285,8
	651,9	15339,8
	651,4	15351,6
	650,5	15372,8
	664,5	15046,6
	663,1	15078,4
	662,2	15101,2
	660,3	15142,3
	659,5	15160,7
π	657,7	15204,5
	657,1	15216,1
	655,7	15248,6
	654,2	15283,5
	651,1	15358,6
	650,5	15370,4

TABELA 11 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ do Er^{+3}:$LiNbO_3$ à 77K.

POLARIZAÇÃO	λ(nm)	ENERGIA (cm^{-1})
	551,8	18122,5
	549,7	18191,7
σ	547,9	18251,5 *
	547,1	18278,2
	545,2	18341,9 *
	553,2	18076,6
	552,3	18106,1
	551,5	18132,4
π	549,7	18191,7
	547,7	18258,2
	547,0	18281,5
	545,2	18341,9 *

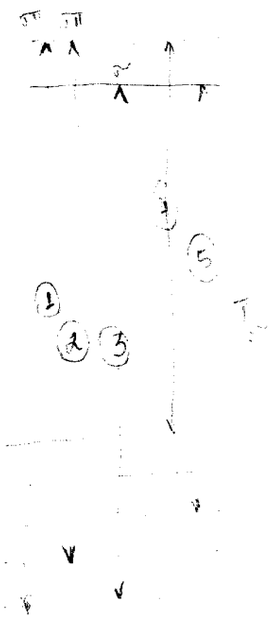


TABELA 12 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$ do Er^{+3}:$LiNbO_3$ à 77K.

POLARIZAÇÃO	λ (nm)	ENERGIA (cm^{-1})
	530,3	18857,3
	529,5	18885,7
	528,6	18917,9
	527,8	18975,3
	526,9	18978,9
	526,3	19000,6
	526,1	19007,8
σ	524,9	19051,2
	524,5	19065,8
	522,6	19135,1
	522,4	19142,4
	522,1	19153,4
	521,2	19186,5
	521,0	19193,9
	520,8	19201,2
	531,4	18818,2
	529,5	18885,7
	527,9	18943,0
	526,4	18997,0
	525,5	19019,5
π	525,3	19036,7
	525,1	19044,0
	524,7	19058,5
	521,4	19179,1
	521,0	19193,9
	490,8	20374,9
	489,8	20416,5
	488,0	20491,8
	486,3	20563,4

TABELA 13 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ do Er^{+3}:$LiNbO_3$ à 77K.

POLARIZAÇÃO	λ(nm)	ENERGIA (cm^{-1})
	494,1	20238,8
	492,5	20304,6
	491,8	20333,5
	491,1	20362,5
σ	490,2	20399,8
	488,6	20466,6
	487,0	20533,9
	486,6	20550,8
	495,1	20197,9
	494,4	20226,5
	493,6	20259,3
	493,0	20284,0
	492,7	20296,3
π	492,1	20321,1
	491,4	20350,0
	490,8	20374,9
	489,8	20416,5
	488,0	20491,8
	486,3	20563,4

TABELA 14 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ do Er^{+3}:$LiNbO_3$ à 77K.

POLARIZAÇÃO	λ(nm)	ENERGIA (cm^{-1})
	456,1	21925,0
	455,8	21939,4
	454,6	21997,4
σ	454,2	22016,7
	453,4	22055,6
	453,0	22075,1
	451,7	22138,6
	457,1	21877,1
	456,0	21929,8
π	455,7	21944,3
	454,6	21997,4
	453,1	22070,2

TABELA 15 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ do Er^{+3}:$LiNbO_3$ à 77K.

POLARIZAÇÃO	λ(nm)	ENERGIA (cm^{-1})
	447,7	22336,4
σ	446,6	22391,4
	445,2	22461,8
	449,5	22246,9
π	446,5	22396,4
	444,0	22522,5

TABELA 16 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$ do Er^{+3}:$LiNbO_3$ à 77K.

POLARIZAÇÃO	λ (nm)	ENERGIA (cm^{-1})
	412,5	24242,4
	411,8	24283,6
	411,4	24307,2
	410,5	24360,5
σ	409,7	24408,1
	409,3	24432,0
	408,3	24491,8
	406,8	24582,1
	411,8	24283,6
π	409,4	24426,0
	407,5	24539,9

TABELA 17 - Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ do Er^{+3}:$LiNbO_3$ à 77K.

POLARIZAÇÃO	λ(nm)	ENERGIA (cm^{-1})
	385,3	25953,8
	384,5	26007,8
	384,0	26041,7
	386,6	25866,5
	386,2	25893,3
σ	385,7	25926,9
	381,8	26191,7
	380,8	26260,5
	380,2	26301,9
	379,8	26329,6
	379,1	26378,3
	384,1	26034,9
π	382,7	26130,1
	379,6	26343,5
	379,4	26357,4

4.4 EMISSÃO POLARIZADA

As medidas de emissão polarizada foram feitas a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido (77K) . Nas figuras 40 a 53 temos os resultados obtidos . Nas tabelas 18 a 21 mostramos os comprimentos de onda e as energias de todas transições medidas.

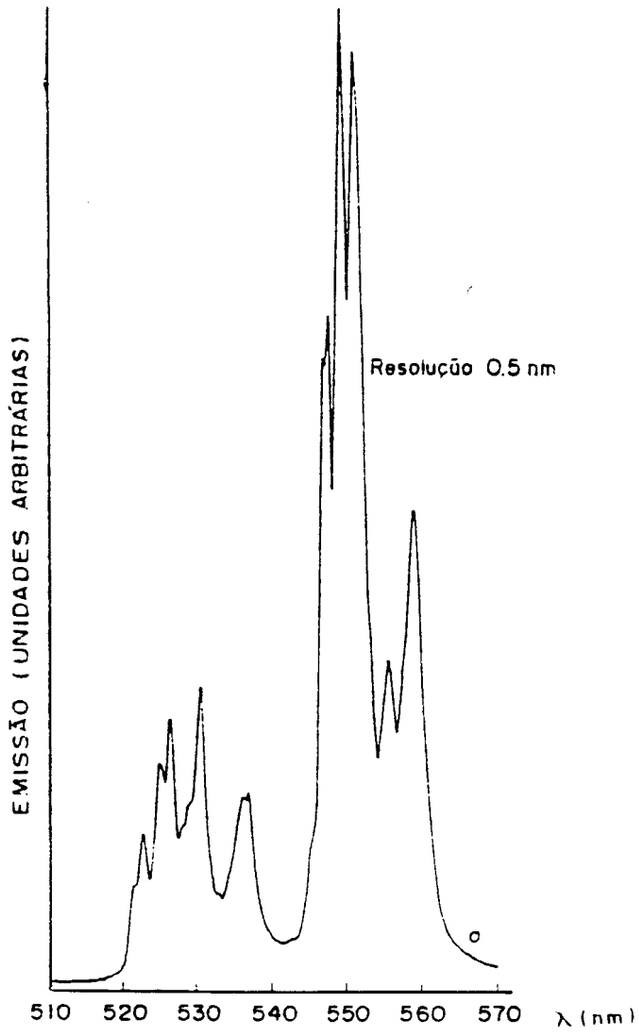


figura 40 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo as transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização σ à temperatura ambiente .

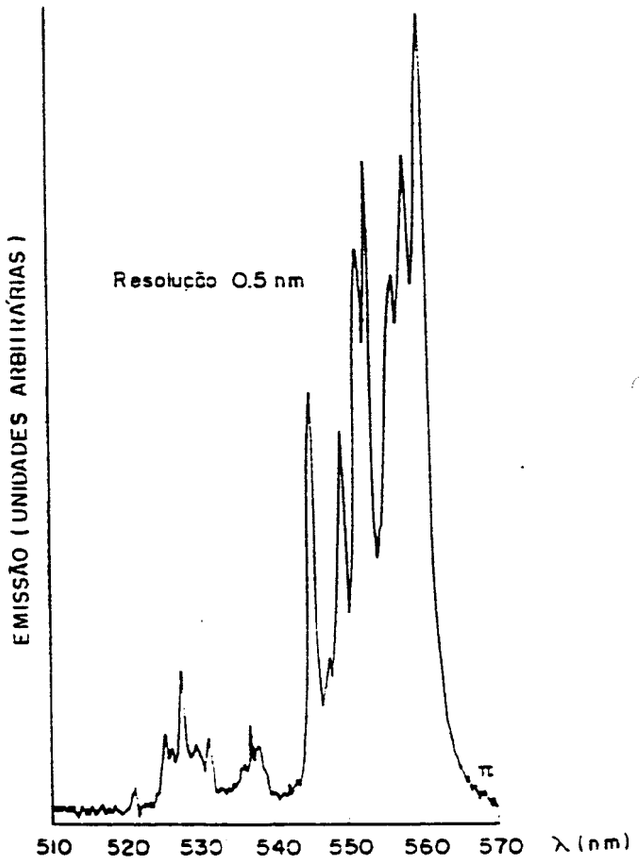


figura 41 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo as transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização π à temperatura ambiente .

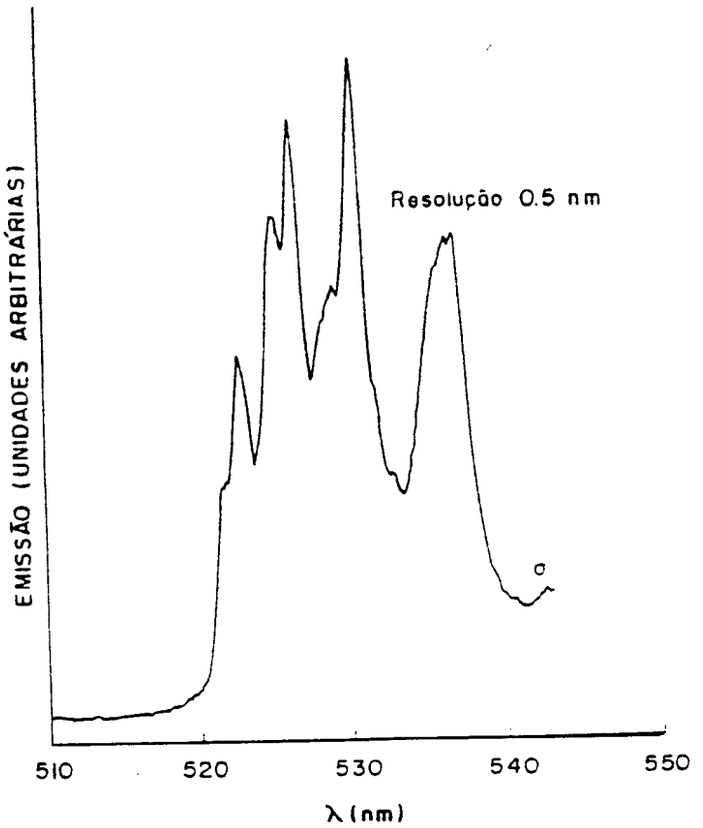


figura 42 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo a transição $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização σ à temperatura ambiente .

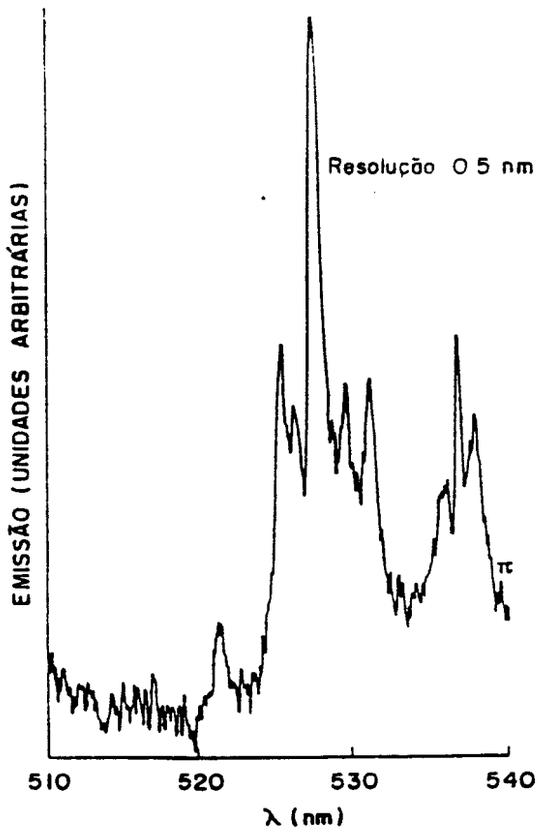


figura 43 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo a transição $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização π à temperatura ambiente .

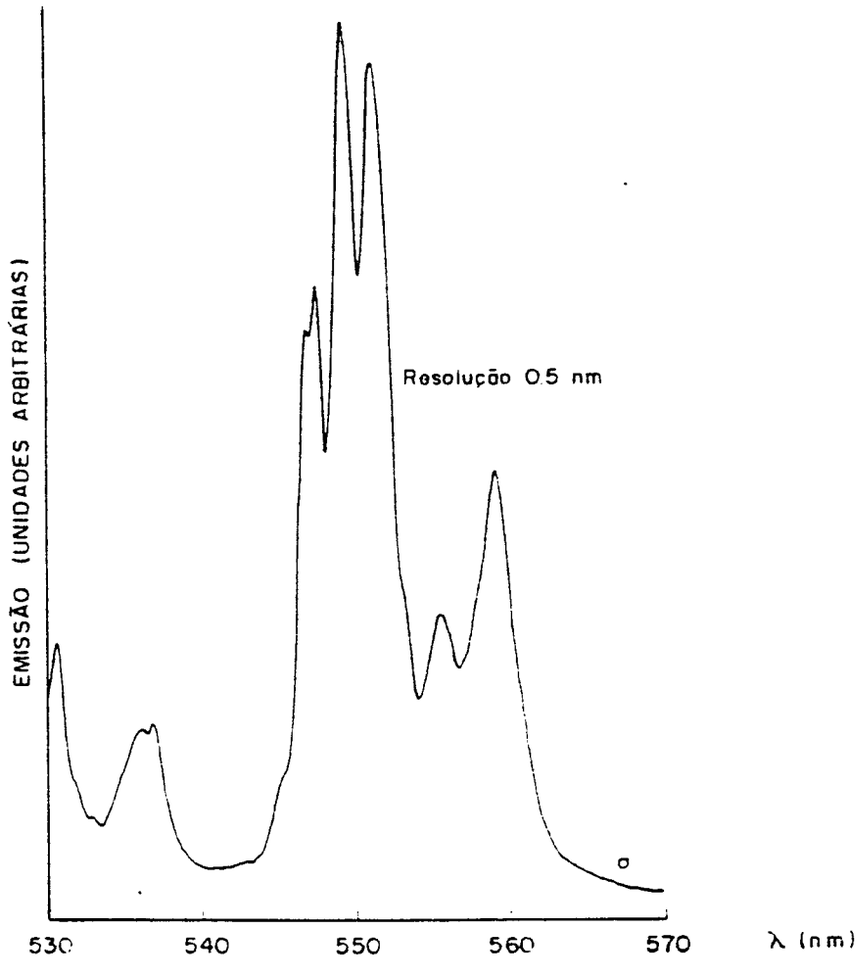


figura 44 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização σ à temperatura ambiente .

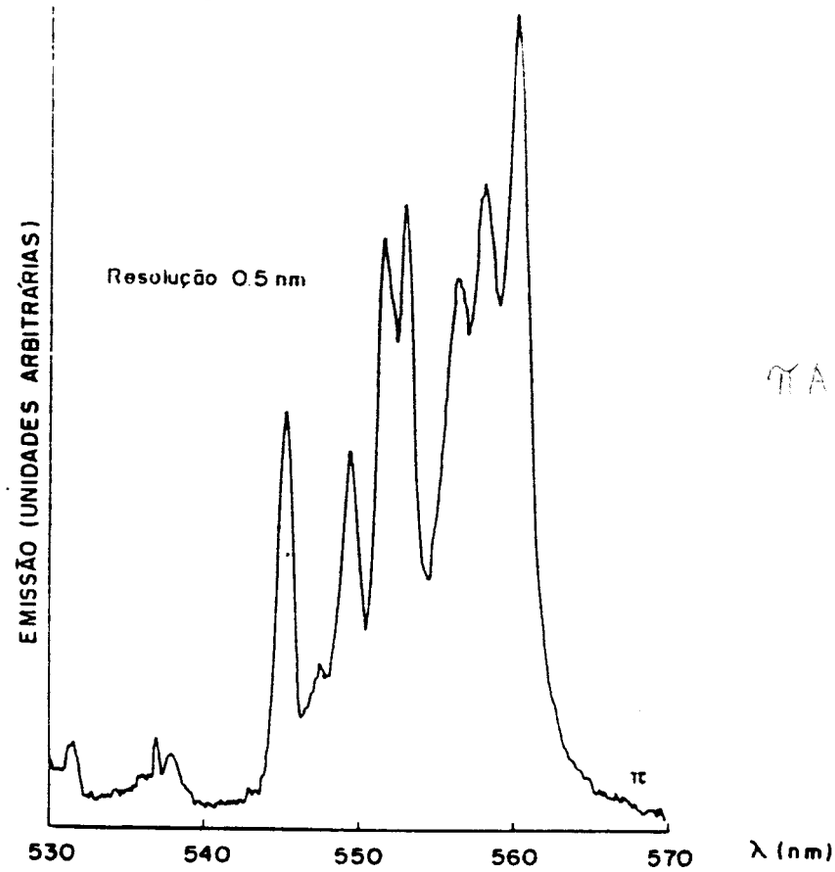


figura 45 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização π à temperatura ambiente .

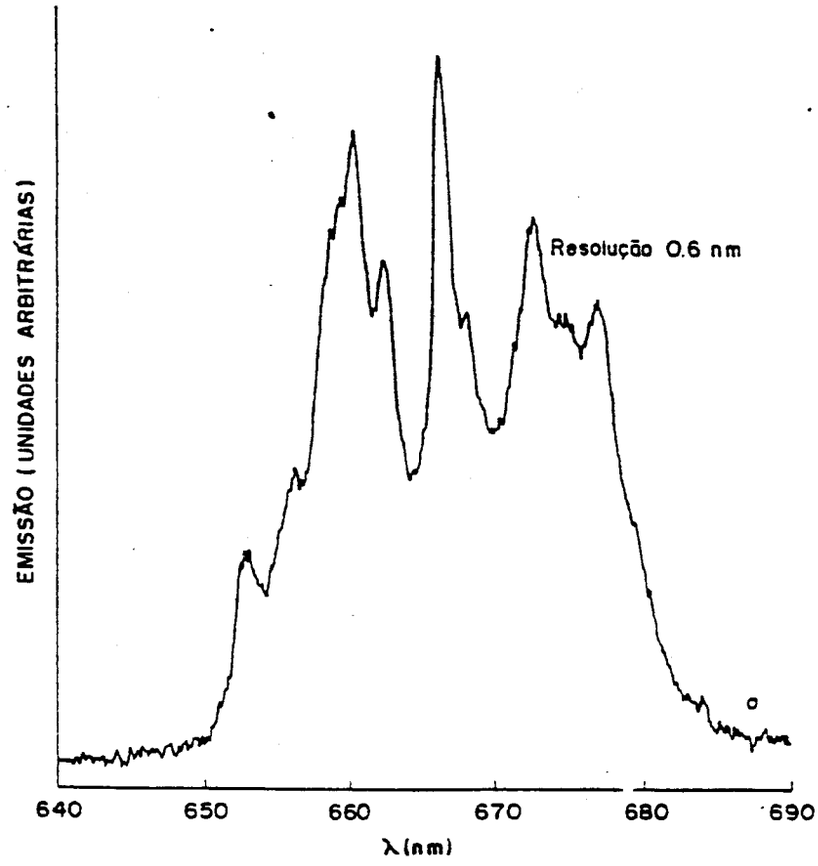


figura 46 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo a transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização σ à temperatura ambiente .

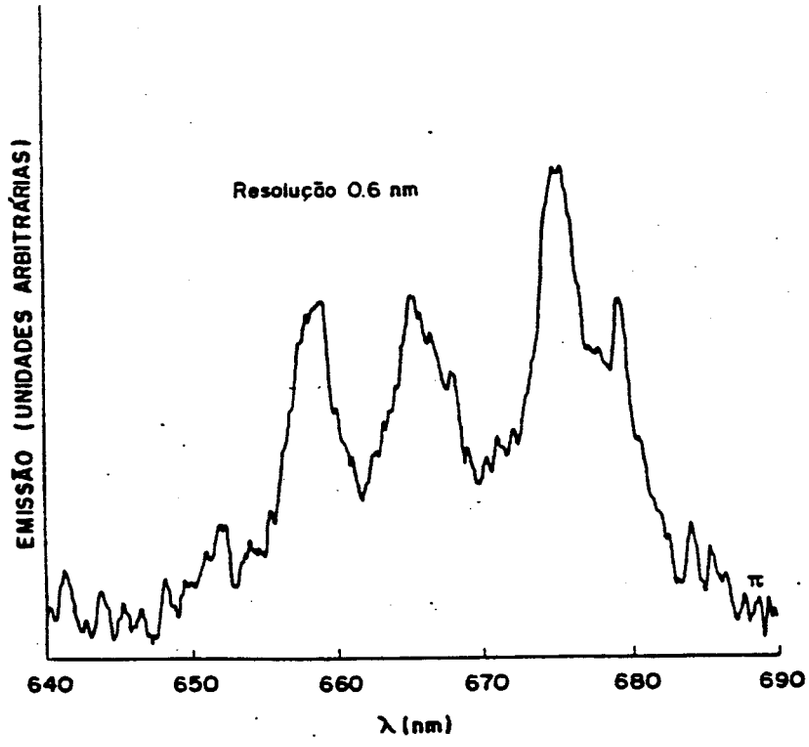


figura 47 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo a transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização π à temperatura ambiente .

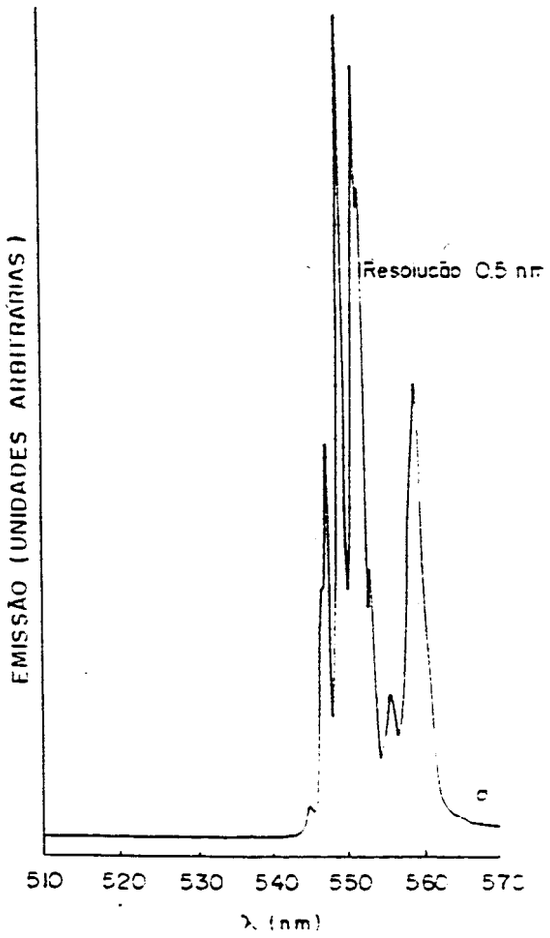


figura 48 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo as transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização σ à temperatura de nitrogênio líquido .

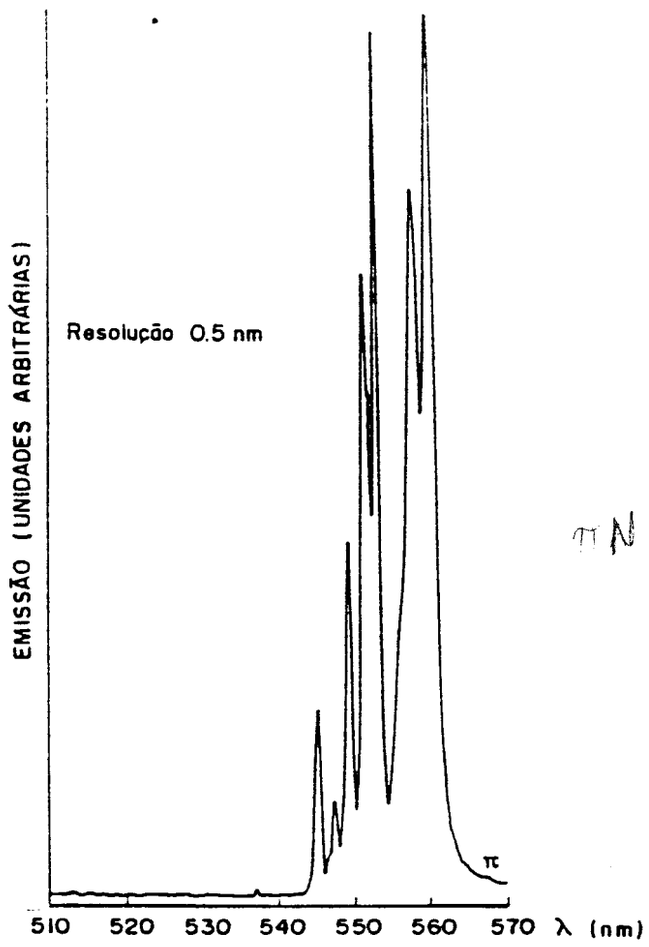


figura 49 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo as transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização π à temperatura de nitrogênio líquido .

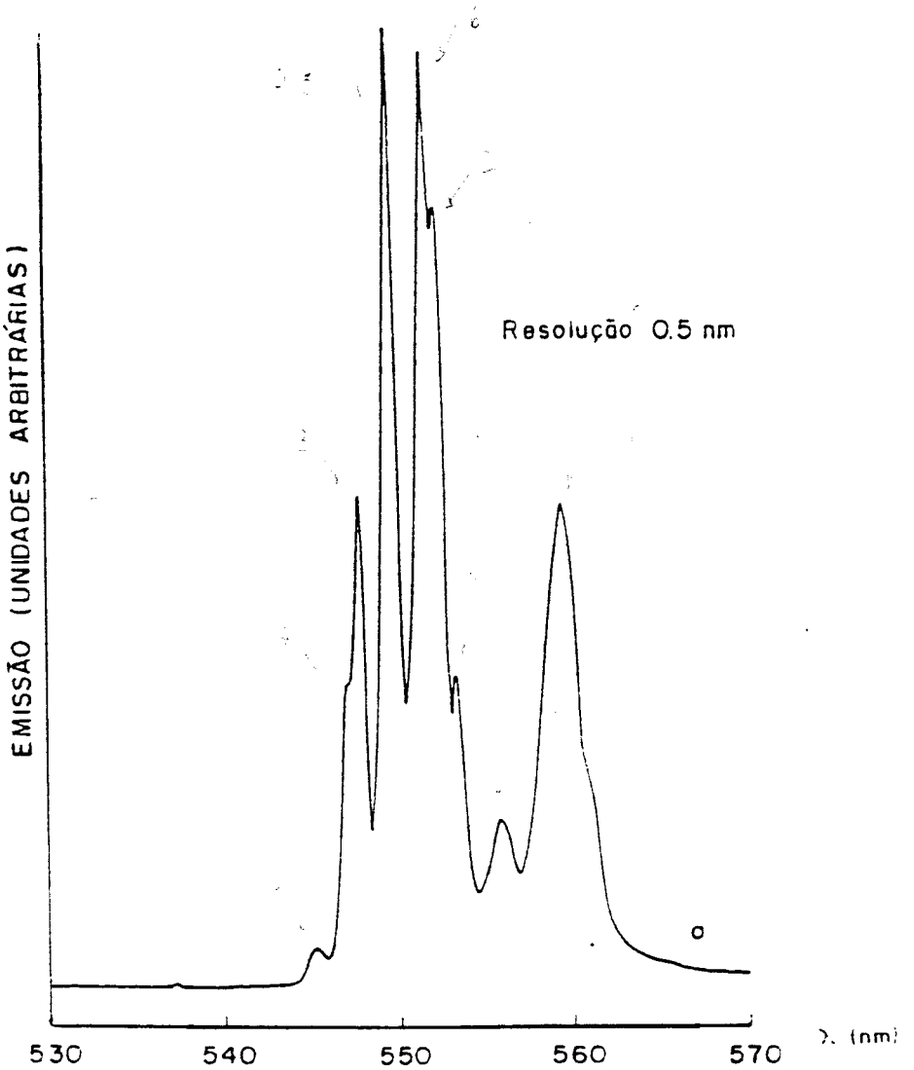


figura 50 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização σ à temperatura de nitrogênio líquido .

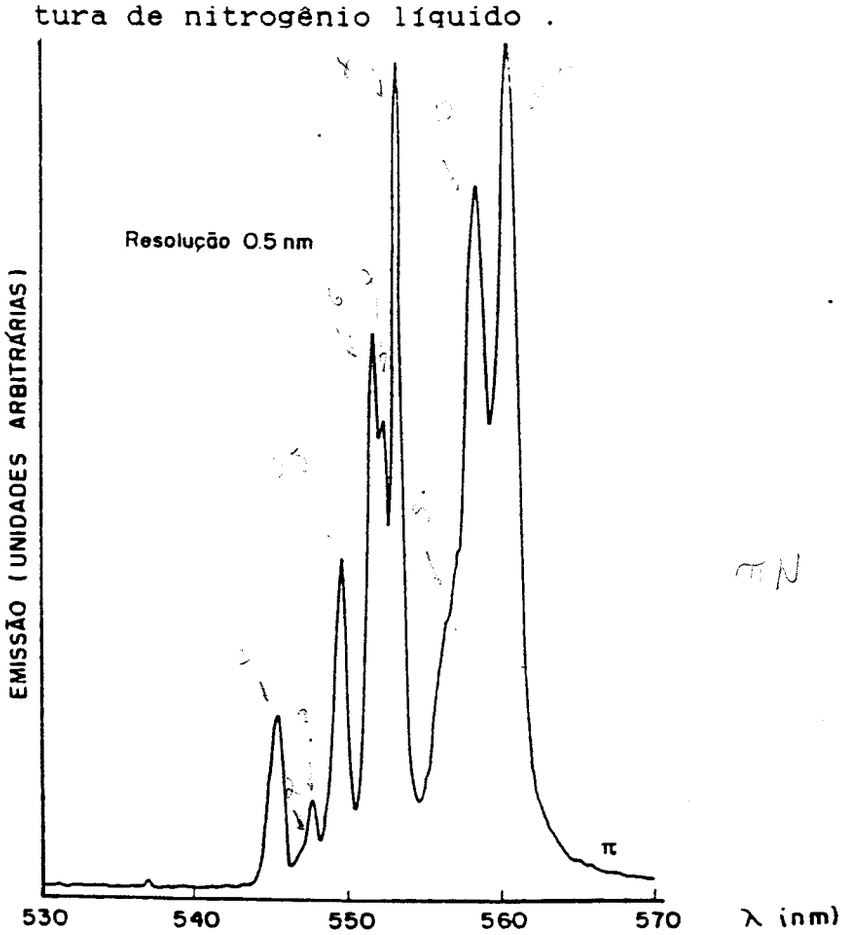


figura 51 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização π à temperatura de nitrogênio líquido .

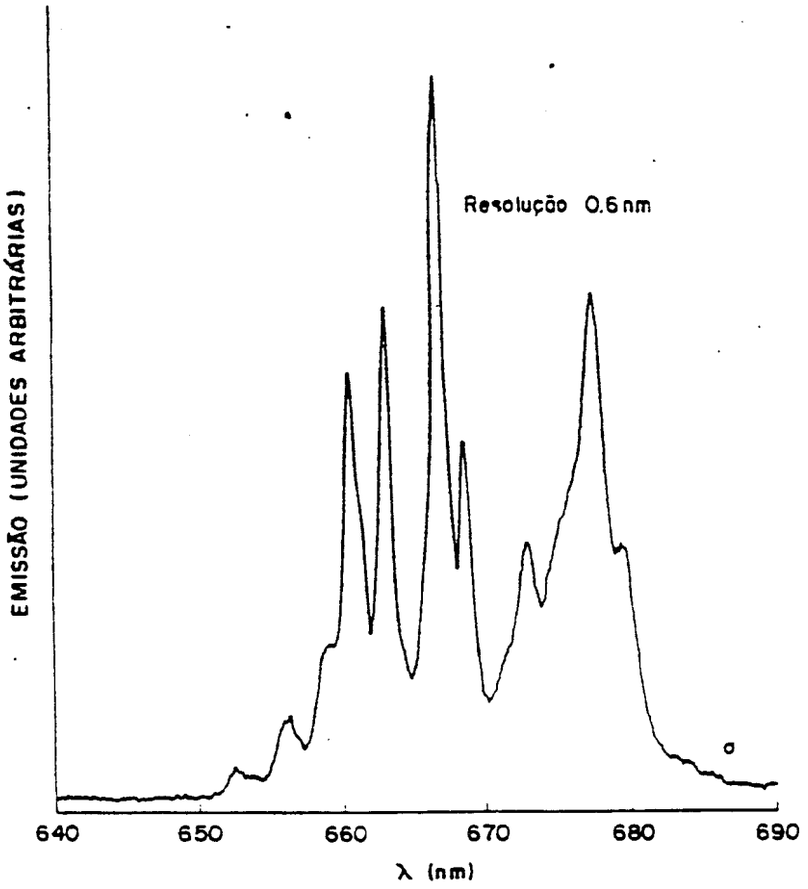


figura 52 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo a transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização σ à temperatura de nitrogênio líquido .

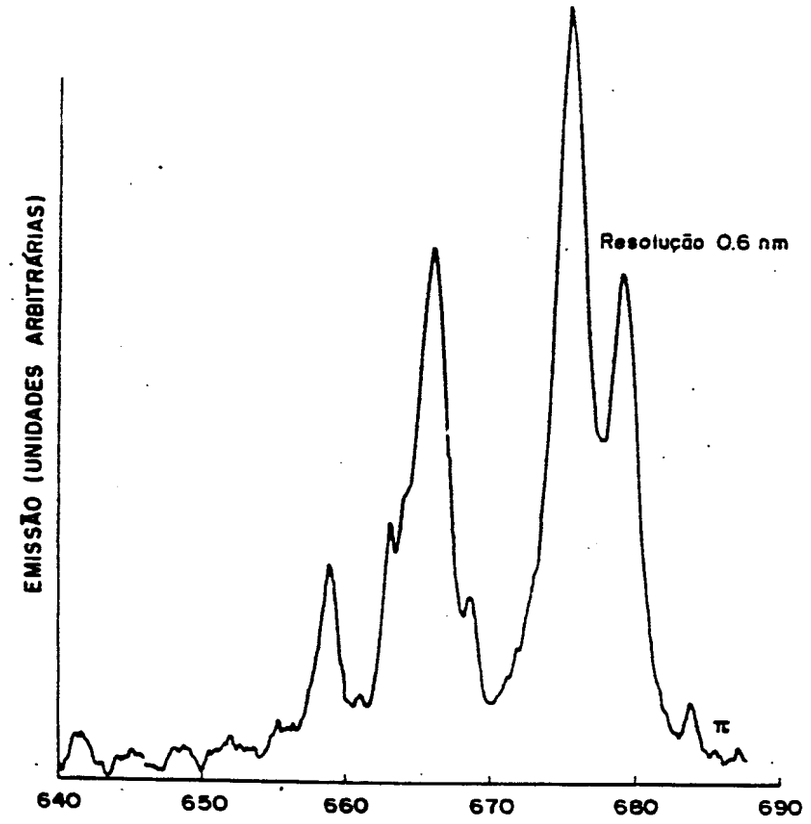


figura 53 - Espectro de emissão do $LiNbO_3:Er^{+3}$ relativo a transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com polarização π à temperatura de nitrogênio líquido .

TABELA 18 - Energias relativas a transição $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

POLARIZAÇÃO	λ (nm)	ENERGIA (cm^{-1})
	521,7	19168,1
	522,0	19157,1
	522,9	19124,1
	525,3	19036,7
	526,6	18989,7
	528,4	18925,1
	529,2	18896,4
σ	530,7	18843,0
	531,8	18804.1
	532,8	18768,8
	535,8	18663,7
	535,9	18660,2
	536,5	18639,3
	536,8	18628,9
	537,0	18622,0
	521,5	19175,5
	525,6	19025,9
	526,4	18997,0
	527,7	18950,2
π	529,8	18875,0
	531,4	18818,2
	536,0	18656,7
	537,0	18622,0
	538,0	18587,4

TABELA 19 - Energias relativas a transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

POLARIZAÇÃO	λ (nm)	ENERGIA (cm^{-1})
σ	545,2	18341,9
	547,1	18278,2
	547,7	18258,2
	549,6	18195,1
	551,6	18129,1
	552,3	18106,1
	553,3	18073,4
	555,9	17988,8
	559,5	17873,1
	560,4	17844,4
π	545,4	18335,2
	547,0	18281,5
	547,7	18258,2
	549,6	18195,1
	551,7	18125,8
	552,4	18102,8
	553,3	18073,4
	556,5	17969,5
	557,3	17943,7
	558,5	17905,1
	560,6	17838,0

TABELA 20 - Energias relativas a transição $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

POLARIZAÇÃO	λ(nm)	ENERGIA (cm^{-1})
	652,4	15328,0
	656,2	15239,3
	659,1	15172,2
	660,5	15140,0
	661,2	15124,0
	663,0	15083,0
	664,0	15060,2
	666,0	15015,0
	666,8	14997,0
	668,6	14956,6
σ	672,9	14861,0
	675,2	14810,4
	675,9	14795,1
	676,4	14784,2
	677,5	14760,1
	679,1	14725,4
	679,4	14718,9
	679,7	14712,4
	658,9	15176,8
	661,0	15128,6
	663,1	15080,7
	664,2	15055,7
π	664,5	15048,9
	666,2	15010,5
	668,6	14956,6
	671,2	14898,7

continuação

POLARIZAÇÃO	λ (nm)	ENERGIA (cm^{-1})
	671,9	14883,2
	673,1	14856,6
π	675,5	14803,8
	679,2	14723,2
	683,9	14622,0

4.5 TEMPO DE VIDA DE LUMINESCÊNCIA

As medidas de tempo de vida foram feitas usando polarização α para conseguirmos todas as emissões sem previlegiarmos nenhuma . Na tabela temos os resultados medidos a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido (77K) .

TABELA 21 - Medida do tempo de vida dos estados luminescentes à temperatura ambiente e 77K .

TRANSIÇÃO	λ(nm)	$\tau_{TEMP.AMB.}$ (μs)	τ_{77K} (μs)
	545,3	60,0	120,0
	547,0	60,0	120,0
	547,7	60,0	120,0
	549,6	60,0	120,0
	551,7	60,0	120,0
$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	552,3	60,0	120,0
	553,3	60,0	120,0
	556,0	60,0	120,0
	557,3	60,0	120,0
	558,5	60,0	120,0
	560,6	60,0	120,0
	652,4	-	40,0
	656,2	-	40,0
	658,9	-	60,0
	663,1	-	60,0
	664,5	-	40,0
	666,0	-	40,0
	666,2	-	40,0
	666,8	-	60,0
$^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	668,6	-	60,0
	671,2	-	60,0
	671,9	-	40,0
	673,1	-	40,0
	675,5	-	60,0
	677,5	-	40,0
	679,2	-	40,0
	683,9	-	20,0

V. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo está dividido em quatro partes : 5.2 Avaliação dos efeitos dos tratamentos térmicos , 5.3 Análise dos espéctros de absorção , 5.4 Análise dos espéctros de luminescência e 5.5 Análise do tempo de vida dos estados luminescentes .

5.2 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS

A melhor eficiência para a diminuição da concentração do Fe^{+2} e de OH^- foi obtida atraves do tratamento térmico numa atmosfera de oxigênio . Pelas figuras 20 e 21 vemos que depois deste tratamento térmico tanto as concentrações de Fe^{+2} e OH^- se reduzem a níveis praticamente não detectáveis pelas técnicas de absorção ótica . Portanto , numa primeira análise a eficiência do tratamento térmico numa atmosfera de oxigênio é superior a 95%.

Um fato interessante que deve ser ressaltado destes tratamentos térmicos é o comportamento da concentração do Fe^{+3} . A princípio pensavamos que o tratamento térmico gerava uma oxidação do Fe^{+2} . Esta idéia , entretanto , começou a ser questionada quando , ao fazermos medidas de RPE , observanos que a concentração de Fe^{+3} não se alterava com os tratamentos térmicos .

O mecanismo exato que descreve este comportamento ainda não é conhecido . Na literatura existem muitas hipóteses que

tentam explicar o fato , mas nehuma tem comprovação experimental . Através de discussões com os professores Otaciro Rangel e Maria Cristina Terrile foram criadas as seguintes hipóteses :

-1- quando fazemos o tratamento térmico transformamos o Fe^{+2} em ferro com valência diferente de +3 , como por exemplo +4 que não é detectado por RPE ;

-2- o elétron cedido pelo Fe^{+2} vai para o Nb^{+5} transformando-o em Nb^{+4} e formam-se pares Fe^{+3}- Nb^{+4} que não são detectaveis por RPE . ?

Esta hipótese baseada na formação de Nb^{+4} vem de alguns resultados obtidos pela profª. Terrile . Ela observou que bombeando uma pequena área de um cristal de $LiNbO_3$ com laser de argônio , à baixas temperaturas , e medindo simultaneamente o espectro de RPE detecta-se geração de ions Nb^{+4}. Este fato a profª. Terrile atribuiu à transferência de carga do Fe^{+2} para o Nb^{+5} , visto que estes dois ions possuem uma interação muito forte entre eles , chegando até a partilhar um elétron . Segundo[32] Y.V. Vladimirtsev e coautores , esta interação é que origina a banda em 485nm que é proporcional a concentração de Fe^{+2} .

O tratamento térmico no ar em cadinho de cerâmica é bem menos eficiente do que os realizados no ar e em atmosfera de oxigênio . É necessario muitas horas para se conseguir algum resultado relevante .

No cadinho de níquel os resultados são rápidos e com uma eficiência aproximadamente igual a obtida com tratamento térmico no cadinho de cerâmica em atmosfera de oxigênio . Entretanto o cristal muda de coloração indo do rosa para um tom de amarelo .

O óxido de níquel é um conhecido catalisador de reações químicas . A presença de níquel em cristais de $LiNbO_3$ pode ser

detectada através de uma coloração amarelada que o cristal apresenta . Portanto entendemos que os consecutivos tratamentos térmicos realizados em altas temperaturas na atmosfera ambiente acabam por oxidar a superfície do cadinho e este oxido de níquel em contato com o cristal não só catalisa o processo de oxidação do Fe^{+2} como também , por participar da reação , acaba por impurificar o cristal com níquel .

Desta forma o metodo mais adequado e mais eficiente é o tratamento com cadinho de cerâmica em atmosfera de oxigênio , pois leva as concentrações de OH^- e Fe^{+2} a níveis bem baixos em pouco tempo , entretanto é bom ressaltar que as amostras puras e dopadas com terras-rara crescidas pelo grupo de crescimento de cristais do IFQSC , já naturalmente apresentam baixa concentração de Fe^{+2} .

5.3 ANÁLISE DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO

Como vimos na seção 2.5 , impurezas catiônicas quando entram no $LiNbO_3$ podem ocupar três sítios : Li^{+1} , Nb^{+5} ou vacâncias estruturais da rêde . Estas três possibilidades têm a mesma simetria , C_3 . Os campos , é claro , são levemente diferentes pois temos a substituição de íons com valências diferentes , no caso de terras-rara trivalentes temos +3 $\longrightarrow$ +1 , +3 $\longrightarrow$ +5 e +3 $\longrightarrow$ 0 , mas este fato pode resultar apenas numa pequena bifurcação nas linhas .

Desta forma , quando o Er^{+3} entra nesta rêde fica sujeito a uma simetria C_3 e a familia de simetrias que origina C_3 neste cristal está descrita na figura 54 .

Conhecendo a simetria local C_3 e a família de simetrias que leva a C_3 podemos fazer uma primeira avaliação do espéctro deste

sistema .

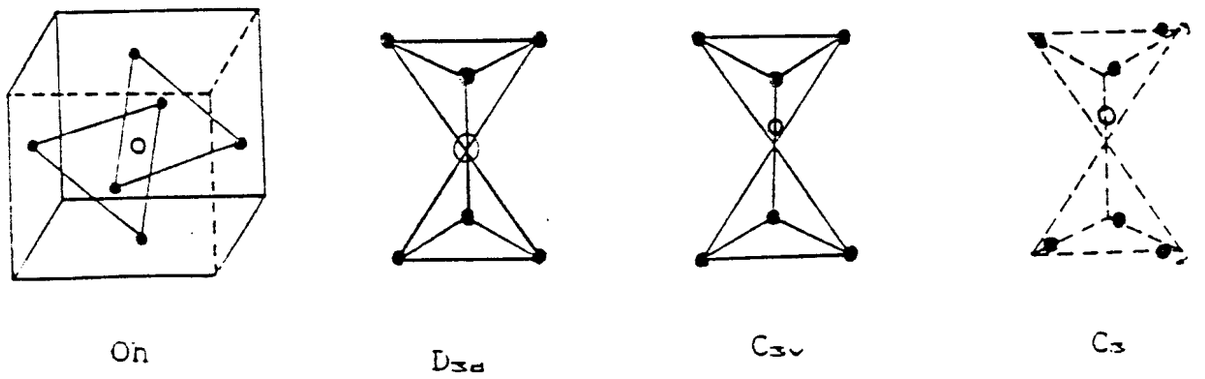


figura 54 - Família de simetrias que geram C_3 neste cristal .

Conhecendo a simetria local C_3 e a família de simetrias que leva a C_3 podemos fazer uma primeira avaliação do espectro deste sistema .

Na figura 55 temos o desdobramento dos níveis na família de simetrias de C_3 .

Como para todas as transições de absorção o espectro σ é igual ao α , as transições são dipolares elétricas . Na tabela 22 temos um resumo geral dos operadores dipolares elétricos nestas simetrias e as regras de seleção para as transições , considerando apenas o estado de mais baixa energia do fundamental $^4I_{15/2}$. Para sabermos quem e a representação irredutível que descreve o estado de mais baixa energia recorremos a teoria do campo cristalino . Através desta teoria conseguimos mapear o comportamento das representações irredutíveis em relação ao espaçamento entre elas para todas as possibiliadades de deformação de um campo cúbico . O resultado deste estudo para o estado fundamental do Er^{+3} está na figura 56 . Com este estudo e os resultados experimentais o estado de menor energia numa simetria O_h é Γ_7 o que significa numa simetria C_3 ser ($\Gamma_4+\Gamma_5$) ou $\Gamma_{4,5}$. Os detalhes deste cálculo usando teoria do campo cristalino estão na seção 5.3.3 .

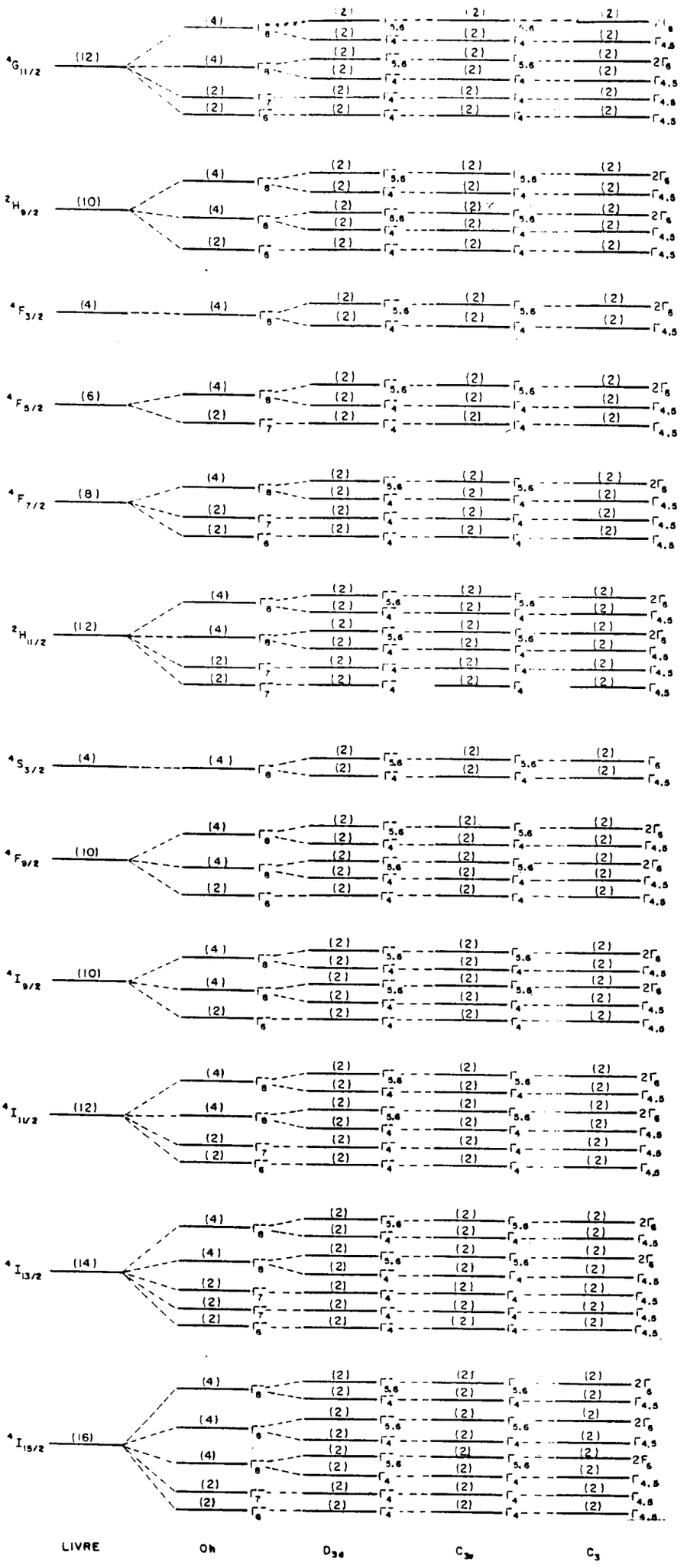


figura 55 - Desdobramento dos níveis do Er^{+3} nas simetrias O_h , D_{3d}, C_{3v} e C_3 .

TABELA 22 - Caracterização das transições do Er^{+3} nas simetrias

O_h , D_{3d} , C_{3v} e C_3

SIM.	O.D.E.(dir.)	REPR. DO EST. FUND. DO Er^{+3}	TRANS.PERM.	POL.
O_h	$\Gamma_4^-(x,y,z)$	Γ_6^- ou Γ_7^-	-	-
D_{3d}	$\Gamma_2^-(z)$	Γ_4^-	-	-
	$\Gamma_3^-(x,y)$		-	-
C_{3v}	Γ_1 (z)	Γ_4	$\Gamma_4 -- \Gamma_4$	π
	Γ_3 (x,y)		$\Gamma_4 -- \Gamma_4+(\Gamma_3+\Gamma_6)$	$\alpha\sigma$
C_3	Γ_1 (z)	$(\Gamma_4+\Gamma_3)$	$(\Gamma_4+\Gamma_3)--(\Gamma_4+\Gamma_3)$	π
	$(\Gamma_2+\Gamma_3)$ (x,y)		$(\Gamma_4+\Gamma_3)--(\Gamma_4+\Gamma_3)+\Gamma_6$	$\alpha\sigma$

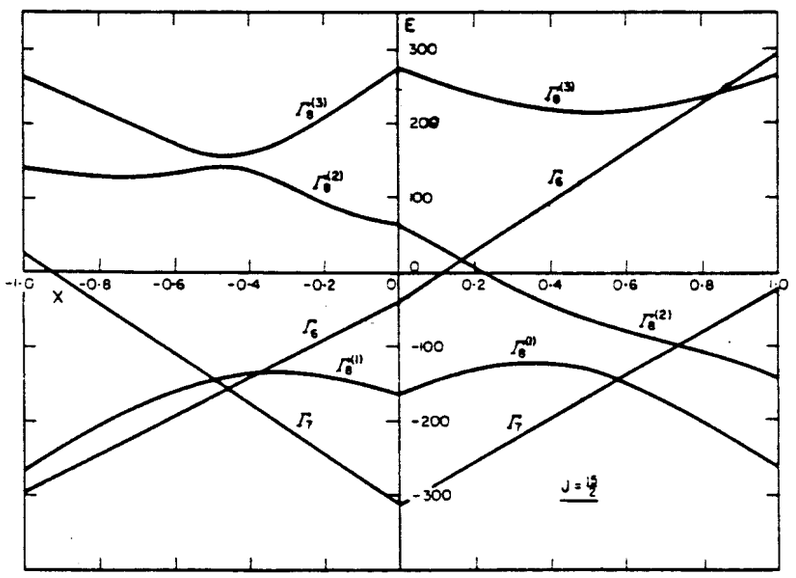


figura 56 - Gráfico do comportamento das representações irredutíveis de um estado com J=15/2 para diversos tipos de deformação cúbica .

Como se pode ver na tabela 22 , as transições passam a ser permitidas depois da simetria C_{3v} , quando a vizinhança do ion perde a simetria de inversão devido ao deslocamento do mesmo para fora do centro . Com apenas as informações das simetrias C_3 e C_{3v} nada pode-se concluir sobre as intensidades pois , as regras de seleção para ambas as simetrias levam às mesmas transições .

Na tabela 23 temos os resultados do número de linhas que devem ser observadas com suas respectivas polarizações para cada transição de absorção . É bom ressaltar que as linhas que aparecem em π aparecem também em $\sigma\alpha$, mas as de $\sigma\alpha$ não aparecem em π .

TABELA 23 - Número de transições e suas respectivas polarizações para os níveis do érbio trivalente numa simetria C_3 .

TRANS .	NUMERO DE LINHAS	POL.
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	5	π
	7	$\sigma\alpha$
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	4	π
	6	$\sigma\alpha$
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	3	π
	5	$\sigma\alpha$
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	3	π
	5	$\sigma\alpha$
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	1	π
	2	$\sigma\alpha$

continuação

TRANS .	NUMERO DE LINHAS	POL.
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	4	π
	6	$\sigma\alpha$
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	3	π
	4	$\sigma\alpha$
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$	2	π
	3	$\sigma\alpha$
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	1	π
	2	$\sigma\alpha$
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$.	3	π
	5	$\sigma\alpha$
$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$	4	π
	6	$\sigma\alpha$

5.3.1 CALCULO DAS ENERGIAS DOS ESTADOS DO Er^{+3}: $LiNbO_3$

A identificação das transições relativas ao estado de mais baixa energia do fundamental para os níveis excitados pode ser feita através dos estudos da teoria de grupos , pois com ele conhecemos o número de linhas esperado e a polarização das transições . No entanto esta análise pode ficar um tanto quanto complicada quando se tem um fundamental com degenerescência muito alta , como é o caso do érbio trivalente (J = 15/2) . Neste caso o melhor a ser feito é procurar saber se as energias que julgamos ser relativas aos níveis do érbio nesta matriz são

coerentes com algum conjunto de parâmetros que descrevem a Hamiltoneana deste sistema .

Um tratamento analítico do comportamento de elétrons f em campos de simetria cúbica foi feito por Lea e coautores[31]. Neste trabalho Lea escreve a Hamiltoneana do campo em termos de operadores equivalentes e constantes que podem ser ajustadas de forma a se obter todas as deformações tetragonais possíveis do campo cristalino . Desta forma ele consegue mapear o comportamento relativo dos níveis de energia para terras-raras numa simetria cúbica.

De forma analoga montamos a Hamiltoneana de campo cubico com operadores equivalentes e adotando as mesmas constantes definidas por Lea , entretanto mudamos o sistema de eixos utilizados . Lea utiliza um sistema de eixos com eixo z quatro vêzes degenerado , o qual é útil quando se deseja fazer distorções tetragonais no campo . Em nosso sistema vamos fazer distorções trigonais , pois o eixo z é três vêzes degenerado , logo é adequado fazermos esta mudança .

Outro bom motivo para fazermos esta mudança de sistema de coordenadas é que utilizando o eixo três vêzes degenerado diminui o número de operadores equivalentes a ser acrescentado à Hamiltoneana cúbica para descrever o campo de C_3 , pois as deformações de redução de simetria são nesta direção , e desta forma diminui o número de constantes a serem ajustadas . Para um sistema de eixos com eixo z três vêzes degenerado , a Hamiltoneana do campo cristalino pode ser escrita como :

$$H_{CRISTAL} = -(2/3)\, B_4^0 [\, O_4^0 - 20(2)^{1/2} O_4^3 \,] + (16/9)\, B_6^0 [\, O_6^0 + ((35(2)^{1/2})/4)\, O_6^3 + (77/8)\, O_6^6 \,] \qquad (60)$$

onde

$$O_4^0 = 35J_z^4-30J(J+1)J_z^2+25J_z^2-6J(J+1)+3J^2(J+1)^2$$

$$O_4^3 = \tfrac{1}{4}\,[\,J_z(J_+^3+J_-^3)+(J_+^3+J_-^3)J_z\,]$$

$$\begin{aligned} O_6^0 = {} & 231J_z^6-315J(J+1)J_z^4+735J_z^4+105J^2(J+1)^2J_z^2+ \\ & 294J_z^2-5J^3(J+1)^3+40J^2(J+1)^2-60J(J+1) \end{aligned} \qquad (61)$$

$$\begin{aligned} O_6^3 = {} & \tfrac{1}{4}\,[(11J_z^3-3J_zJ(J+1)-59J_z)(J_+^3+J_-^3)\ + . \\ & (J_+^3+J_-^3)(11J_z^3-3J_zJ(J+1)-59J_z)\,] \end{aligned}$$

$$O_6^6 = \tfrac{1}{2}\,(J_+^6+J_-^6)$$

e os coeficientes B_4^0 e B_6^0 são as constantes que determinam o grau de perturbação da Hamiltoneana com eixos quatro vèzes degenerado dados por

$$B_4^0 = \frac{7}{16}\,\frac{Z\,e^2}{d^5}\,\beta_J\langle r^4\rangle$$

$$B_6^0 = \frac{3}{64}\,\frac{Z\,e^2}{d^7}\,\gamma_J\langle r^6\rangle \quad , \qquad (62)$$

onde d é distância dos vizinhos mais próximos do íon terra-rara cuja carga é Ze , $\langle r^4\rangle$ é a parte radial da função de onda do elétron ($d > \langle r\rangle$) e , β_J e γ_J são constantes relacionadas com a parte angular da função de onda do elétron e vão depender do número quântico J do estado em estudo .

Por simplicidade vamos escrever a Hamiltoneana (60) da seguinte forma :

$$H_{CRISTAL} = -\frac{2}{3}\,B_4^0\,O_4 + \frac{16}{9}\,B_6^0\,O_6 \qquad (63)$$

onde

$$O_4 = O_4^0 - 20(2)^{1/2}O_4^3$$

$$O_6 = O_6^0 + (\,(\,35(2)^{1/2})/4\,)O_6^3 + (\,77/8\,)\,O_6^6 \qquad (64)$$

Os elementos de matriz dos operadores equivalentes foram

tabelados por Stevens[58] . Estas tabelas contêm fatores comuns a todos os elementos de matriz , F(4) e F(6), e estes são separados no presente cálculo a fim de manter os autovalores na mesma faixa numérica para todas as razões de têrmos de grau quatro e seis . Portanto podemos reescrever a Hamiltoneana do campo cristalino já expressando estes têrmos .

$$H_{CRISTAL} = -\frac{2}{3} B_4^0 F(4) \frac{O_4}{F(4)} + \frac{16}{9} B_6^0 F(6) \frac{O_6}{F(6)} \qquad (65)$$

Para cobrir todas as possibilidades de valores da razão dos têrmos de grau quatro e seis definimos :

$$\begin{aligned} B_4 F(4) &= Wx \\ B_6 F(6) &= W(1-|x|) \quad , \end{aligned} \qquad (66)$$

onde $-1 < x < 1$.

De (66) segue que

$$\frac{B_4}{B_6} = \frac{x}{(1-|x|)} \frac{F(6)}{F(4)} \quad , \qquad (67)$$

desta forma quando $(B_4/ B_6) = 0$ temos $x=0$ e quando $(B_4/B_6) = \pm\infty$ temos $x=\pm 1$.

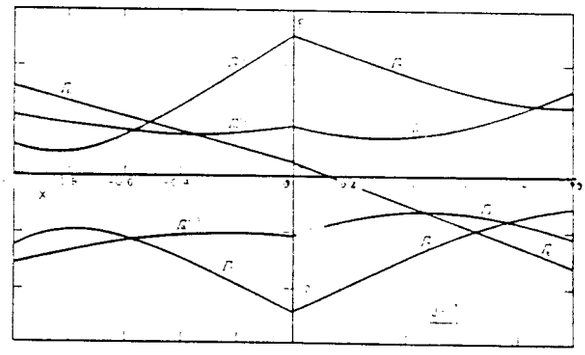
Reescrevendo a Hamiltoneana com as constantes definidas em (66) temos

$$H_{CRISTAL} = W \left[-\frac{2}{3} x \frac{O_4}{F(4)} + \frac{16}{9} (1-|x|) \frac{O_6}{F(6)} \right] \qquad (68)$$

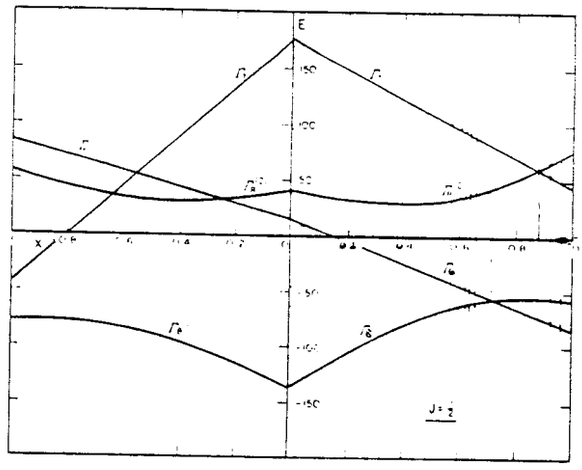
Expressando a Hamiltoneana na forma (68) o têrmo dentro dos colchetes representa uma matriz quadrada de dimensão 2J+1 , cujos autovetores correspondem a combinação mais geral de campos cristalinos com distorções trigonais e os autovalores , quando multiplicados pelo fator de escala W , revelam a abertura dos níveis de energia do íon quando colocado neste campo .

Com as tabelas do apêndice B pode-se construir as matrizes

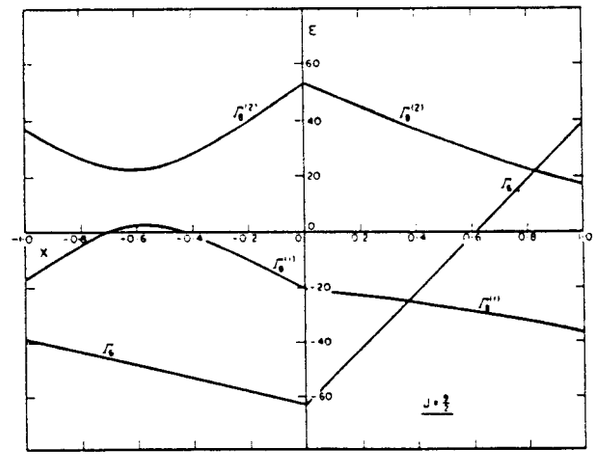
para cada estado definido pelo número quântico J como função de x e através de um programa de computador para diagonalizar matrizes é possível fazer graficos do comportamento do splitting dos níveis em função de x , como foi feito por Lea[31] . Os resultados obtidos por Lea e reproduzidos por nós estão na figura 57 .



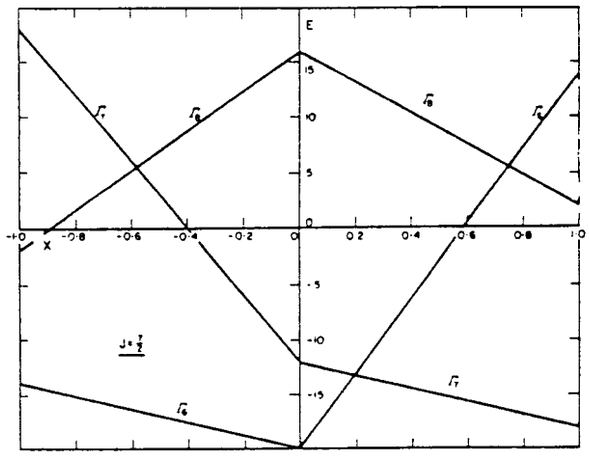
J=13/2



J=11/2



J=9/2



J=7/2

figura 57 - Gráfico do comportamento das representações irredutíveis de estados com J=13/2 , 11/2 , 9/2 e 7/2 para diversos tipos de deformação cúbica .

Com as previsões feitas pela teoria de grupos e com os resultados experimentais podemos fazer uma previsão grosseira de quais seriam as energias que iriamos observar se colocassemos o mesmo íon sujeito a uma simetria cúbica . Este resultado e os gráficos da figura 57 nos levam a descobrir a um valor aproximado de x que servirá de base para o ajuste das constantes para a Hamiltoneana do campo com simetria C_3 .

Para escrevermos a Hamiltoneana do campo para a simetria C_3 basta acrescentarmos à Hamiltoneana do campo cúbico o operador O_2^0 :

$$H_{CRISTAL} = W \left[-\frac{2}{3} B_4^0 O_4 + \frac{16}{9} B_6^0 O_6 + A O_2^0 \right] \qquad (69)$$

onde

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1) \qquad (70)$$

e A é uma constante a ser ajustada com os valores experimentais .

Para deixar bem claro o procedimento utilizado para calcular os níveis de energia escolhemos dois exemplos $^4F_{5/2}$ e $^4F_{7/2}$. A escolha destes dois estados , especificamente , se deve ao fato deles ilustrarem bem duas situações diferentes que ocorrem durante este cálculo . O nível $^4F_{5/2}$ demonstra a situação onde ficam determinadas as constantes WA e Wx e o nível $^4F_{7/2}$ demonstra a situação onde conseguimos determinar W , A e x .

No caso de J = 5/2 temos a seguinte matriz :

	$\vert 5/2\rangle$	$\vert 3/2\rangle$	$\vert 1/2\rangle$	$\vert -1/2\rangle$	$\vert -3/2\rangle$	$\vert -5/2\rangle$
$\vert 5/2\rangle$	$-\frac{2}{3}+10A$	0	0	$-\frac{4}{3}\ 5x$	0	0
$\vert 3/2\rangle$	0	$2x-2A$	0	0	0	0
$\vert 1/2\rangle$	0	0	$-\frac{4}{3}x-8A$	0	0	$\frac{4}{3}\ 5x$
$\vert -1/2\rangle$	$-\frac{4}{3}\ 5x$	0	0	$-\frac{4}{3}x-8A$	0	0
$\vert -3/2\rangle$	0	0	0	0	$2x-2A$	0
$\vert -5/2\rangle$	0	0	$-\frac{4}{3}\ 5x$	0	0	$-\frac{2}{3}x+10A$

Note que podemos reorganizar esta matriz a fim de agrupar em blocos os estados que vão continuar interligados mesmo com a perturbação do campo .

	$\vert 3/2\rangle$	$\vert -3/2\rangle$	$\vert 5/2\rangle$	$\vert -1/2\rangle$	$\vert 1/2\rangle$	$\vert -5/2\rangle$
$\vert 3/2\rangle$	$2x-2A$	0	0	0	0	0
$\vert -3/2\rangle$	0	$2x-2A$	0	0	0	0
$\vert 5/2\rangle$	0	0	$-\frac{2}{3}x+10A$	$-\frac{4}{3}\ 5x$	0	0
$\vert -1/2\rangle$	0	0	$-\frac{4}{3}\ 5x$	$-\frac{4}{3}x-8A$	0	0
$\vert 1/2\rangle$	0	0	0	0	$-\frac{4}{3}x-8A$	$-\frac{4}{3}\ 5x$
$\vert -5/2\rangle$	0	0	0	0	0	$-\frac{2}{3}x+10A$

O primeiro bloco já está diagonalizado e corresponde a um estado duplamente degenerado com energia

$$E_{11} = E_{12} = E_0 + W\ (\ -2A + 2x\ ) \tag{71}$$

onde E_0 é a energia do estado $^4F_{5/2}$ para o íon livre . Os auto-estados correspondentes a este primeiro bloco são :

$$\begin{aligned} v_{11} &= |3/2\rangle \\ v_{12} &= |-3/2\rangle \end{aligned} \tag{72}$$

Os outros dois blocos são do tipo :

$$\begin{pmatrix} a & b \\ b & c \end{pmatrix}$$

Esta matriz tem como auto-valores

$$\lambda_{1,2} = \frac{(a+c) \pm \sqrt{(a-c)^2 - 4b^2}}{2} \tag{73}$$

e auto-vetores

$$u_1 = \zeta_1 \begin{pmatrix} \dfrac{b}{(a - \lambda_1)} \\ 1 \end{pmatrix} \tag{74}$$

$$u_2 = \zeta_2 \begin{pmatrix} \dfrac{b}{(a - \lambda_2)} \\ 1 \end{pmatrix} \tag{75}$$

Desta forma os blocos 2 e 3 da matriz principal resultam nos mesmos auto-valores com auto-vetores diferentes , ou seja ,no final da diagonalização dos blocos 2 e 3 teremos apenas dois estados duplamente degenerados .

Primeiramente tomemos o bloco 2 . Usando a diagonalização anterior temos que

$$E_{21} = E_0 + W[(A-x) + 3\sqrt{x^2+\frac{2}{3}Ax+9A^2}\ ]$$
$$E_{22} = E_0 + W[(A-x) - 3\sqrt{x^2+\frac{2}{3}Ax+9A^2}\ ] \qquad (76)$$

com os seguintes auto-estados

$$v_{21} = K_1(x)|5/2\rangle + K_2|-1/2\rangle$$
$$v_{22} = K_1'(x)|5/2\rangle + K_2'|-1/2\rangle \qquad (77)$$

Procedendo de forma análoga , vemos que o bloco três tem os mesmos auto-valores , mas com os seguintes auto-estados :

$$v_{31} = K_1(x)|1/2\rangle + K_2(x)|-5/2\rangle$$
$$v_{32} = K_1'(x)|1/2\rangle + K_2'(x)|-5/2\rangle \quad . \qquad (78)$$

Portanto os estados v_{21} e v_{31} formam um estado e os estados v_{22} e v_{32} formam o outro .

Através das medidas experimentais e do estudo feito com a teoria de grupos chegamos às seguintes três energias que supomos serem relativas aos níveis do estado $^4F_{3/2}$ do Er^{+3} no $LiNbO_3$:

$$E_1 = 22055,6\ cm^{-1}$$
$$E_2 = 22016,7\ cm^{-1} \qquad (79)$$
$$E_3 = 21997,4\ cm^{-1} \quad .$$

Através das equações (71) e (76) temos que :

$$22055,6 - E_0 = \hat{-}E_1$$
$$22016,7 - E_0 = \hat{-}E_2 \qquad (80)$$
$$21997,4 - E_0 = \hat{-}E_2$$

com

$$\hat{-}E_1 + \hat{-}E_2 + \hat{-}E_3 = 0$$

desta forma vemos que o valor de E_0 = 22023,2 cm^{-1} e que temos efetivamente apenas duas equações linearmente independentes . Este resultado nos leva a trabalhar com as incognitas Wx e WA para que o sistema de equações seja solúvel .

Calculando os ΔE_i caímos no seguinte sistema

$$
\begin{aligned}
-2(WA) + 2(Wx) &= -6,5 \\
(WA) - (Wx) - 3\sqrt{(Wx)^2 + \frac{2}{3}(WA) + 9(WA)^2} &= -25,8 \\
(WA) - (Wx) + 3\sqrt{(Wx)^2 + \frac{2}{3}(WA) + 9(WA)^2} &= 32,4
\end{aligned}
\tag{81}
$$

Tomando qualquer par de equações chegamos ao seguinte resultado :

$$
\begin{aligned}
(WA) &= 3,239 \\
(Wx) &= -0,011 ,
\end{aligned}
\tag{82}
$$

portanto o sistema é solúvel com as energias apresentadas e conseguimos determinar com estes valores todas as constantes da Hamiltoneana do problema .

Para testar os resultados obtidos podemos fazer A=0 e observar se o resultado é o mesmo que o previsto para o campo cúbico . Na figura 58 temos o diagrama de níveis para os dois casos WA = 0 e WA = 3,239 .

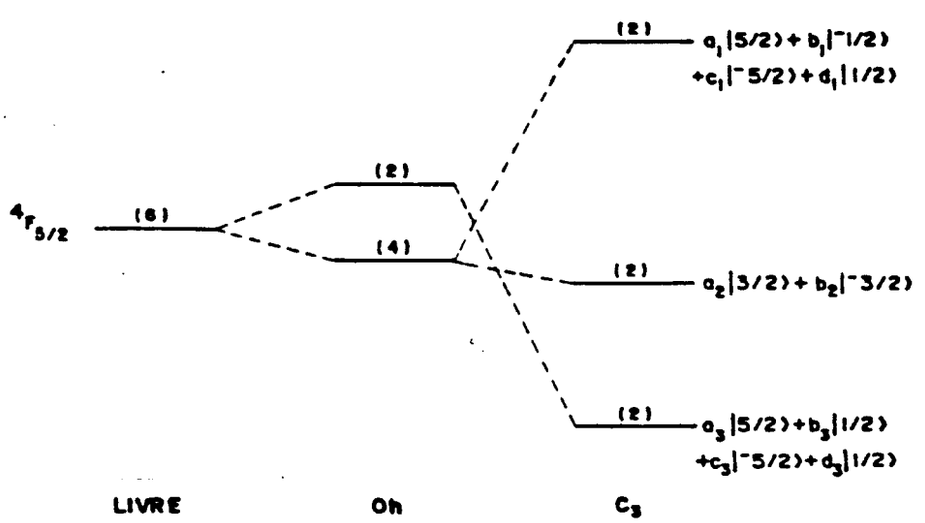


figura 58 - Desdobramento dos níveis para um estado com J=5/2 para simetrias O_h e C_3 .

No caso de J com valores maiores que 5/2 as matrizes relativas a perturbação do campo cristalino vão ficando mais complexas e nem mesmo a divisão em blocos facilita o problema pois , estes blocos são de dimensões altas (3,4...) e isto vai dificultando cada vez mais o trabalho da idenficação dos níveis de energia . Neste ponto fica mais fácil utilizar um programa de diagolização de matrizes , e também para J>5/2 já se começa a ter informações do valor de x . Desta forma fica apenas o valor de A para ser ajustado pois o W , como é uma constante que multiplica toda a matriz , pode ser momentaneamente excluído do problema se trabalharmos não com os valores absolutos dos $\hat{-}E_i$ mas sim com a razão entre eles .

A matriz para J=7/2 está montada a seguir .

	¦7/2>	¦5/2>	¦3/2>	¦1/2>	¦-1/2>	¦-3/2>	¦-5/2>	¦-7/2>
¦7/2>	A	0	0	B	0	0	C	0
¦5/2>	0	D	0	0	E	0	0	C
¦3/2>	0	0	F	0	0	0	0	0
¦1/2>	B	0	0	G	0	0	-E	0
¦-1/2>	0	E	0	0	G	0	0	-B
¦-3/2>	0	0	0	0	0	F	0	0
¦-5/2>	C	0	0	-E	0	0	D	0
¦-7/2>	0	C	0	0	-B	0	0	A

onde

$$A = -\frac{14}{3}x + \frac{16}{9}(1-x) + 21A$$

$$B = \sqrt{70}\,\frac{4}{3}x + \frac{8}{9}(1-x)$$

$$C = \frac{44\sqrt{7}}{9}(1-x) \qquad (83)$$

$$D = \frac{26}{3}x - \frac{80}{9}(1-x) + 3A$$

$$E = \sqrt{10}\,\frac{8}{3}x - \frac{28}{9}(1-x)$$

$$F = 2x + 16(1-x) - 9A$$

$$G = -6x - \frac{80}{9}(1-x) - 15A$$

Os sinais de W e x podem ser determinados através das constantes B_4 e B_6 . Pela equação vemos que o sinal de W é determinado por B_6 , pois F(6) é uma constante positiva . O sinal de x , como mostra a equação (67) , pode ser determinado pela razão (B_4/B_6) . As constantes B_4 e B_6 são proporcionais as constantes β_J e γ_J , respectivamente . Em geral , o cálculo das constantes β_J e γ_J não é muito trivial , exceto para o fundamental cujos valores se encontram até tabelados . Entretanto , para um determinado multipleto vale a seguinte relação[16] :

$$\beta_{J'} = (-1)^{J-J'} f(LSJJ')\ \beta_J$$

$$\gamma_{J'} = (-1)^{J-J'} f'(LSJJ')\ \gamma_J \qquad , \qquad (84)$$

onde f é uma função positiva . Portanto conhecendo-se os valores de β_J e γ_J do fundamental pode-se obter o sinal destas constantes para os estados excitados relativos a seu multipleto . Para o érbio trivalente temos

$$\beta_J = 0{,}444\ 10^4$$

$$\gamma_J = 2{,}0699\ 10^6 \ . \qquad (85)$$

Para os demais estados excitados informações deste tipo são mais complicadas para se obter . No nosso caso os valores de x e o sinal de W foram obtidos atraves da inspeção nos gráficos da figura 57 .

No caso do estado $^4F_{7/2}$ conseguimos um erro de 0,01% na determinação dos níveis de energia quando diagonalizamos a matriz J=7/2 com x = 0,0115 e A = -0,206 e multiplicamos os resultados por W = 4,9785 cm^{-1} . Na tabela 25 temos uma comparação entre os resultados experimentais e os calculados por este método . Nesta tabela pode-se observar que no caso do nivel $^4F_{7/2}$ o erro de 0,01% na energia refletiu num erro de 0% no comprimento de onda na aproximação da primeira casa decimal , que e a ordem de precisão oferecida pela aparelhagem experimental .

Na tabela 24 temos os valores de x , A e W obtidos para os demais estados do Er^{+3} .

Na tabela 25 temos uma comparação entre os resultados experimentais e os calculados mostrando que a identificão dos níveis de energia foi bem sucedida .

TABELA 24 - Valores de x , A e W para alguns estados do Er^{+3}

ESTADO	x	A	W(cm^{-1})
$^4I_{9/2}$	0,7000	0,900	-2,8000
$^4F_{9/2}$	0,7140	0,299	-1,4000
$^2H_{11/2}$	0,8000	-0,600	1,2000
$^4F_{7/2}$	0,0115	-0,206	4,9785
$^2H_{9/2}$	0,6400	1,000	-3,4000
$^4G_{11/2}$	0,9700	1,500	1,6000

TABELA 25 - Comparação entre os resultados experimentais e os calculados .

NIVEL	REP. IRR.	λ_{EXP} (nm)	λ_{CAL} (nm)
	Γ_6	793,0	793,1
	$\Gamma_{4,5}$	796,9	796,7
$^4I_{9/2}$	$\Gamma_{4,5}$	803,0	803,1
	Γ_6	807,0	806,2
	$\Gamma_{4,5}$	807,7	808,5
	$\Gamma_{4,5}$	651,4	651,5
	Γ_6	651,9	652,0
	$\Gamma_{4,5}$	654,2	654,2
$^4F_{9/2}$	Γ_6	655,0	655,1
	$\Gamma_{4,5}$	655,5	655,3
$^4S_{3/2}$	$\Gamma_{4,5}$	545,2	545,2
	Γ_6	547,9	547,9
	$\Gamma_{4,5}$	521,0	521,1
	$\Gamma_{4,5}$	521,4	521,7
$^2H_{11/2}$	Γ_6	522,1	521,7
	Γ_6	524,7	524,9
	$\Gamma_{4,5}$	525,3	525,2
	$\Gamma_{4,5}$	526,4	526,2
	$\Gamma_{4,5}$	486,5	486,5
$^4F_{7/2}$	Γ_6	486,9	486,9
	$\Gamma_{4,5}$	490,0	490,0
	$\Gamma_{4,5}$	491,0	491,0

continuação

NIVEL	REPR.IRR.	λ_{EXP} (nm)	λ_{CAL} (nm)
	$\Gamma_{4,5}$	453,0	453,0
$^4F_{5/2}$	Γ_6	453,4	453,4
	$\Gamma_{4,5}$	454,6	454,6
$^4F_{3/2}$	$\Gamma_{4,5}$	445,2	445,2
	Γ_6	447,7	447,7
	Γ_6	406,8	406,5
	$\Gamma_{4,5}$	407,5	407,7
$^2H_{9/2}$	$\Gamma_{4,5}$	409,5	409,5
	Γ_6	410,5	410,8
	$\Gamma_{4,5}$	411,8	411,7
	Γ_6	379,0	379,1
	$\Gamma_{4,5}$	379,4	379,4
	$\Gamma_{4,5}$	379,7	379,6
$^4G_{11/2}$	Γ_6	381,8	381,8
	$\Gamma_{4,5}$	383,0	382,7
	$\Gamma_{4,5}$	383,8	384,1

5.4 ANÁLISE DOS ESPECTROS DE EMISSÃO

Quando bombeamos o cristal $LiNbO_3:Er^{+3}$ com a linha 488 nm do laser de argônio estamos excitando o nível $^4F_{7/2}$ do Er^{+3} . Na figura 59 temos uma diagrama mostrando quais são , a princípio , as energias de emissão esperadas .

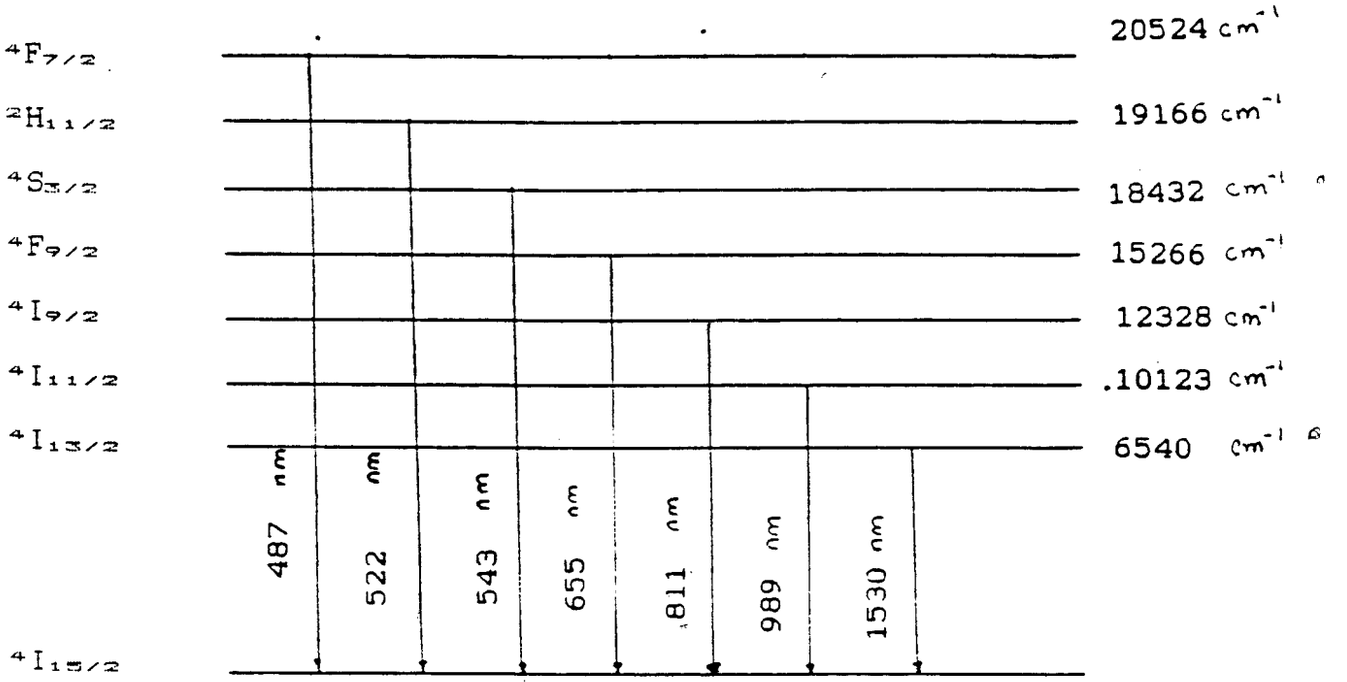


figura 59 - Emissões possíveis no sistema $LiNbO_3:Er^{+3}$ quando se bombeia o sistema com laser de argônio .

Observando os resultados experimentais vemos que observamos as transições $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Identificada as transições podemos analisar o comportamento de cada uma separadamente . Vamos iniciar com a transição $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Esta transição possui uma particularidade muito interessante . Quando abaixamos a temperatura ela desaparece totalmente. A princípio podemos supor que este efeito esteja relacionado com inversão térmica de população , ou seja , o sistema quando decaí do estado $^4F_{7/2}$ vai direto para o estado $^4S_{3/2}$ e depois e excitado térmicamente para o estado $^2H_{11/2}$. Um cálculo grosseiro pode ser feito supondo que o processo ocorra com tempo suficiente para se ter um equilíbrio térmico , neste caso temos :

$$N_2 = N_1 (g_2/g_1)\ e^{-E/kT} \qquad (86)$$

onde N_1 é a população do nível $^4S_{3/2}$, N_2 é a população do nível $^2H_{11/2}$, ΔE é diferença de energia entre os dois níveis , k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em graus Kelvin . Sendo a diferença de energia entre os estados da ordem de 750 cm^{-1} e estando a temperatura ambiente temos a seguinte relação entre a população dos dois níveis :

$$N_2/N_1 \approx 0,1 \quad . \tag{87}$$

Abaixando a temperatura para 77K temos

$$N_2/N_1 \approx 3\ 10^{-6} \quad . \tag{88}$$

Como se pode ver a população cai significativamente quando abaixamos a temperatura . Este fato também é coerente com o aumento da intensidade da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ou seja , quando abaixamos a temperatura praticamente toda a população que decai do estado $^4F_{7/2}$ fica em $^4S_{3/2}$ para depois decair para o fundamental .

A transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ é a mais intensa das três transições observadas . Atraves dela , dos estudos feitos pelo espectro de absorção e da teoria de grupos pudemos identificar razoavelmente os níveis do fundamental . Na tabela 26 temos os resultados obtidos .

Os valores das energias são razoavelmente compatíveis com os resultados obtidos por Gabrielyan e Kaminskii[18], entretanto , a identificação das representações irredutíveis , não se pode comparar pois eles não fizeram o estudo do espectro polarizado .

TABELA 26 - Energias do estado fundamental do Er^{+3} em $LiNbO_3$

Repr. Irr.	Energia (cm^{-1})
$\Gamma_{4,5}$	0
$\Gamma_{4,5}$	63
Γ_6	129
$\Gamma_{4,5}$	152
Γ_6	185
$\Gamma_{4,5}$	269
$\Gamma_{4,5}$	353
Γ_6	414

Baseados nos níveis de energia obtidos para o espectro de absorção para os estados $^4F_{9/2}$ e $^4S_{3/2}$ resultados obtidos através da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ para o estado fundamental , temos as seguintes previsões para o espectro de emissão :

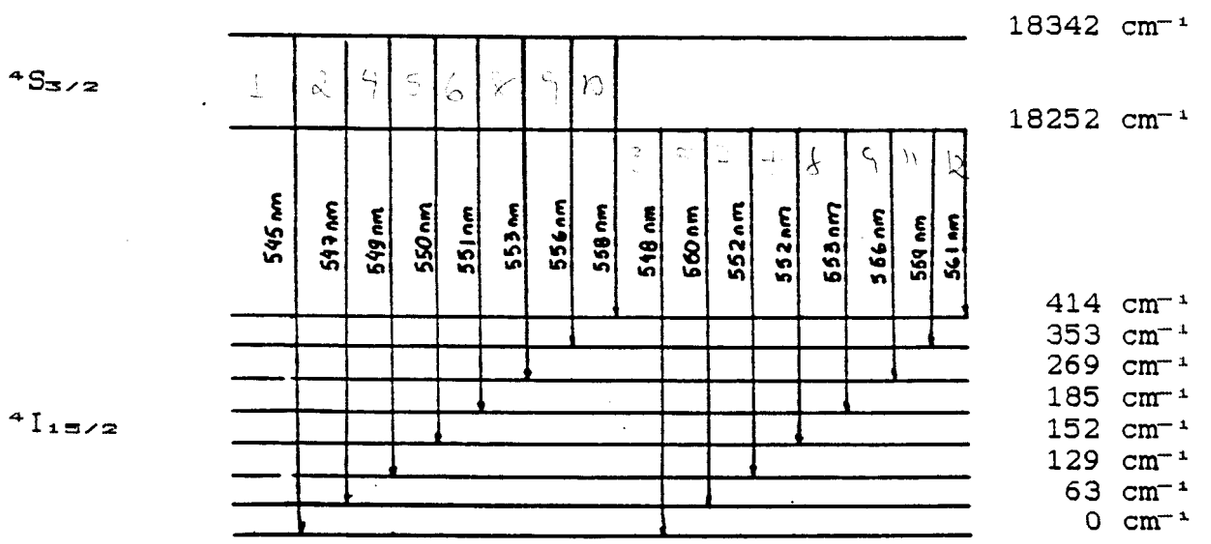


figura 60 - Transições possíveis entre os níveis $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

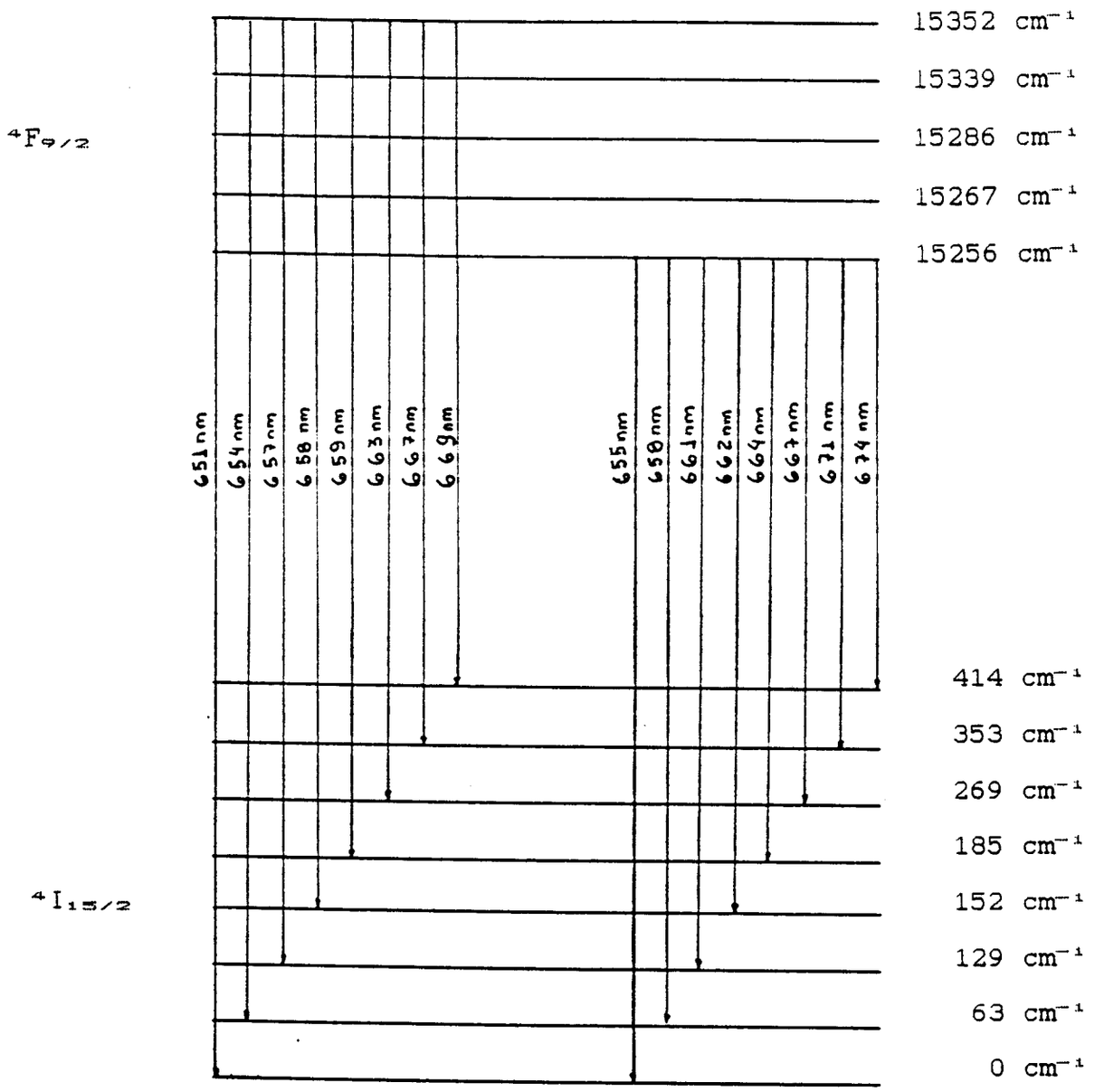


figura 61 - Algumas transições possíveis entre os níveis $^4F_{9/2}$ e $^4I_{15/2}$.

Como se pode ver pelas figuras 60 e 61 existe uma boa compatibilidade entre nossos resultados de absorção e emissão . Este fato mostra que os resultados obtidos são bons .

5.5 ANÁLISE DAS MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA LUMINESCÊNCIA

Dentro da resolução do aparato experimental conseguimos ter uma idéia do valor aproximado dos tempos de vida das transições $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Segundo Weber e Lüthy[44] o tempo de vida da transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{+3} em $YAlO_3$ é de aproximadamente 117 μs a temperatura ambiente . No nosso caso medimos 60 μs para temperatura ambiente e 120 μs para temperatura de nitrogênio líquido . Comparando estes resultados vemos que estão dentro da mesma ordem de grandeza , como deveria ser . A diferença entre os valores se deve a rêde cristalina , pois o tempo de vida de luminescência de uma transição vai depender do tempo de vida do estado e do tempo de decaimento de outros processos envolvidos no processo da luminescência , os quais estão fortemente relacionados com a rêde .

VI . CONCLUSÕES

Saber controlar as concentrações de OH^- e Fe^{+2} em $LiNbO_3:Er^{+3}$ é extremamente importante quando se visa a utilização deste cristal como meio ativo para laser de estado sólido , pois o Fe^{+2} é reponsavel pelo efeito fotorefrativo deste cristal e o OH^- absorve em 2,7 μm que é justamente a região onde o Er^{+3} , em outras matrizes , possui emissão laser .

Neste trabalho conclui-se que uma solução para estes problemas é obtida via tratamentos térmicos . O tratamento mais rápido , mais eficiente e que menos influencia nas propriedades do cristal é o realizado a 700°C numa atmosfera de oxigênio durante um período de oito horas .

Em relação a caracterização do cristal como meio ativo para laser conseguiu-se chegar a alguns pontos importantes : determinaram-se os níveis do érbio nesta matriz (ver fig 62) , observou-se o comportamento de suas transições no que diz respeito a polarização e mediu-se o tempo de vida das transições .

Para ajudar na determinação dos níveis de energia utilizaram-se cálculos teóricos . Estes cálculos envolveram conceitos de teoria de grupos e teoria de campo ligante . Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios , pois o erro entre os valores de comprimento de onda medidos e calculados foi de aproximadamente 0,03% .

O comportamento dicróico das transições neste cristal é bastante acentuado . Com as informações oferecidas pela teoria de

grupos foi possível identificar cada nível com sua respectiva representação irredutível e conseguentemente deixar definida a polarização de cada transição .

Os estados $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ são conhecidos por serem metaestáveis em outras matrizes e consequentemente candidatos a possuirem transições laser . Neste trabalho também observou-se um tempo de vida relativamente longo , da ordem de 0,05 - 0,1 ms , nas transições destes estados para o fundamental .

Através destes resultados pode-se também concluir que , embora não se consiga afirmar com plena certeza que o sistema $LiNbO_3:Er^{+3}$ seja um meio ativo para laser nas transições $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, este trabalho mostra que é viável e deve-se continuar pesquisando no sentido de medir a potência de "threshold" das transições apresentadas e de outras que possam existir , principalmente na região do infra-vermelho , assim como desenvolver o laser de niobato de lítio .

O interesse neste cristal para matriz de íons laser se deve ao fato dele possuir inúmeras propriedades interessantes e que podem ser aplicadas para desenvolver dipositivos integrados óticos , como por exemplo : laser com "Q-swich" interno e laser auto-dobrador de frequência .

Paralelamente a este trabalho também estão sendo realizadas pesquisas dentro do grupo nas áreas de construção da cavidade para $LiNbO_3$:TR e transferência de energia entre Cr^{+3} e Er^{+3} em cristais duplamente dopados .

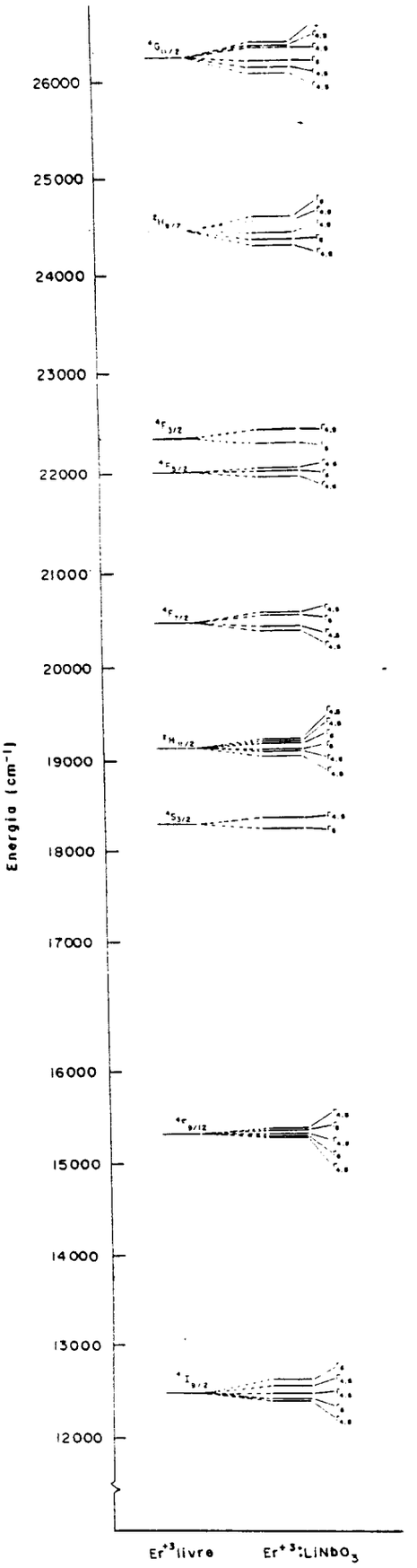


figura 62 - Níveis de energia do Er^{+3} em $LiNbO_3$

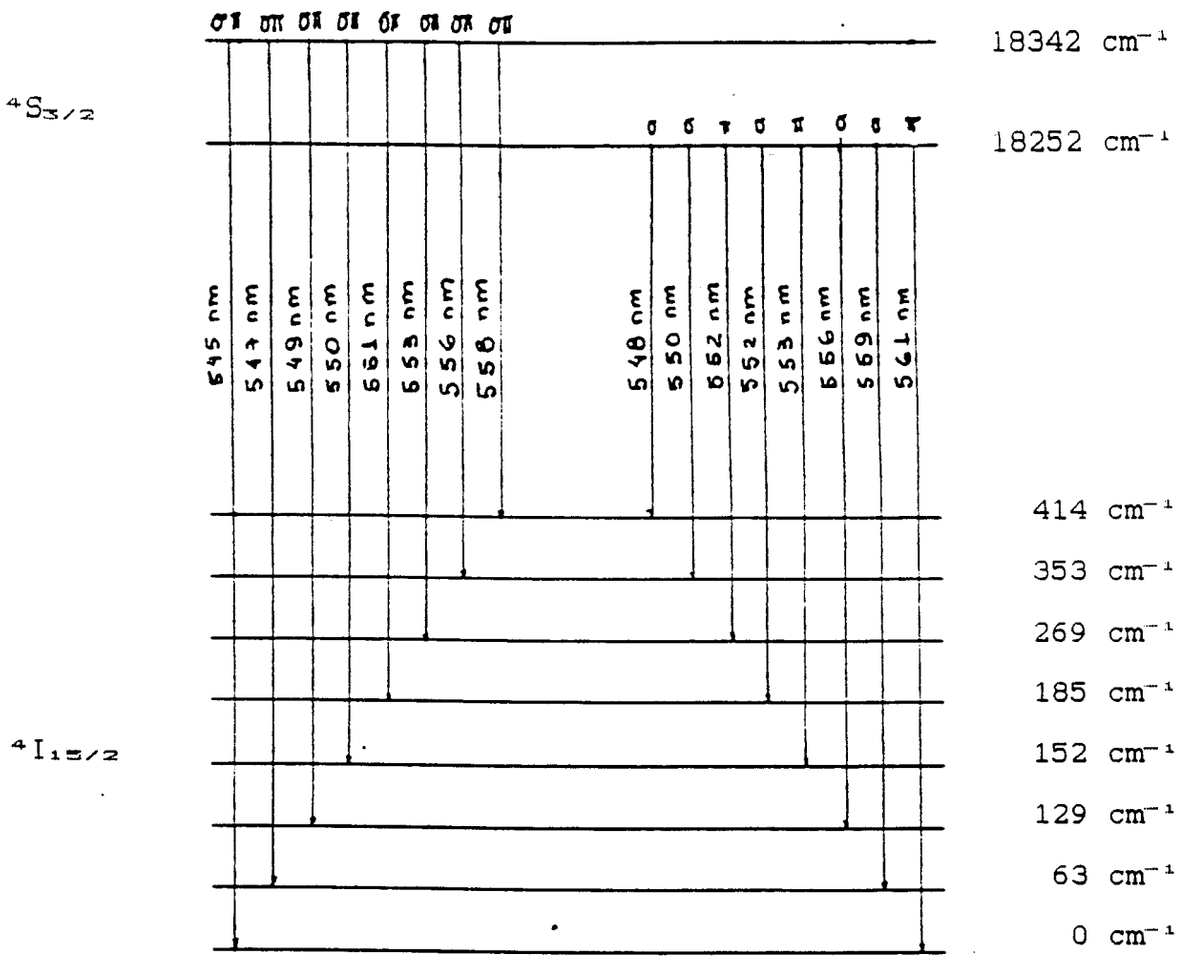


figura 63 - Transições entre os níveis $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$

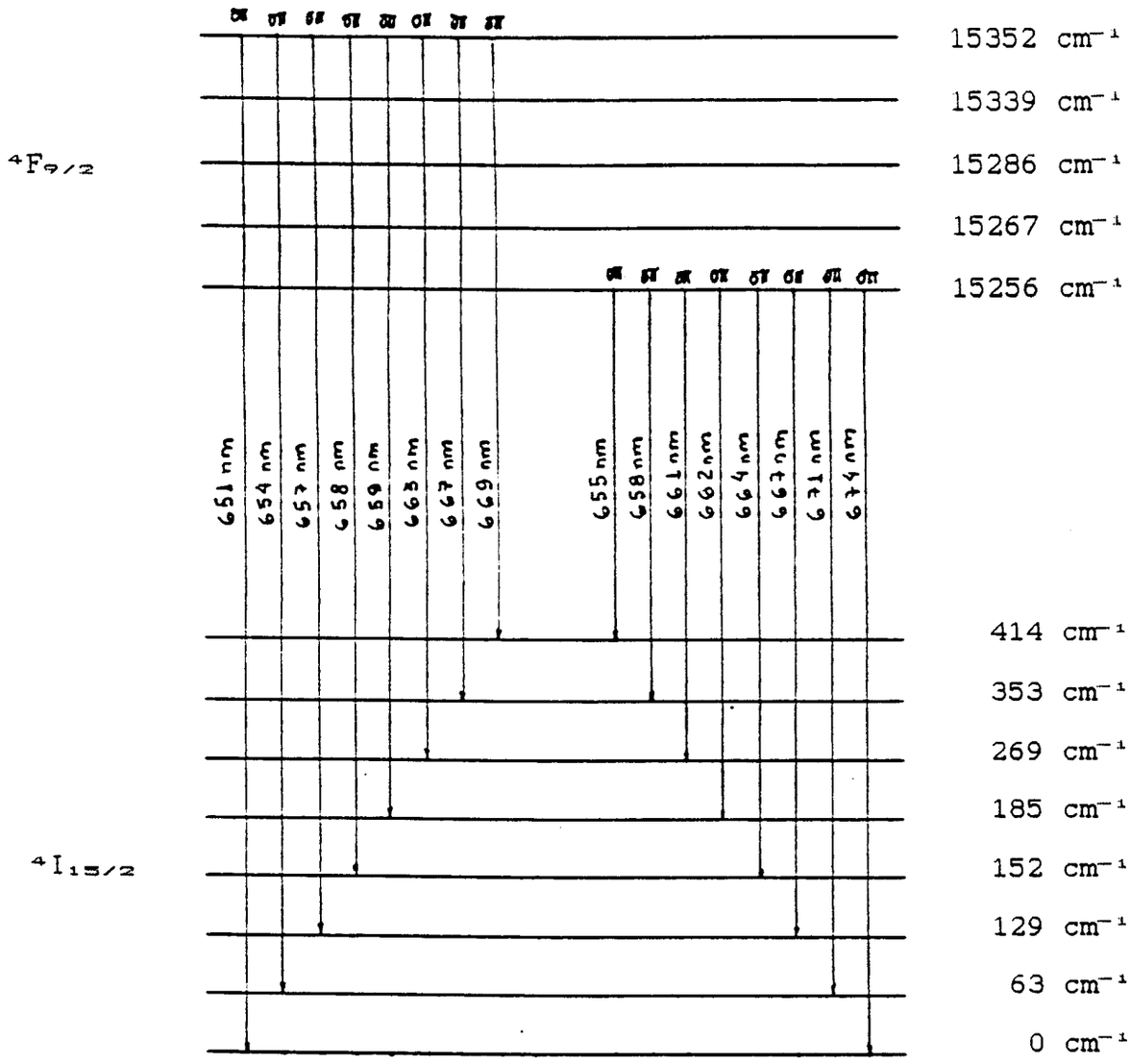


figura 64 - Algumas transições possíveis entre os níveis $^4F_{9/2}$ e $^4I_{15/2}$

VII - BIBLIOGRAFIA

1 ABRAGAM, A. and BLEANEAY, B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford University Press, London, 1969.

2 ABRAHAMS, S.C.; REDDY, J.M. and BERNSTEIN, J.L., J. Phys. Chem. Solids, **27** , 997 (1966).

3 ANDREETA, J.P. e OCTAVIANO, E.S. , Rev. Fís. Apl. Instrum. , **3** , 30 (1988).

4 ARIZMENDI, L. and CABRERA, J.M., Phys. Rev. B , **31** , 7138 (1985).

5 ARIZMENDI, L.; ABELLA, F. and CABRERA, J.M., Ferroeletrics, **56** , 75 (1984).

6 ARIZMENDI, L.; CABRERA, J.M. and AGULLO-LOPEZ, F., J. Phys. C. , **17** , 515 (1984).

7 BAGNATO, V.S., Espectroscopia Infravermelho e RAMAN do $GdAlO_3$ Puro e Dopado com Ions Terras Raras, Dissertação de Mestrado, DFCM-IFQSC, São Carlos, 1983.

8 BALLHAUSEN, C.J., Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill Book Company, 1962.

9 BELABAEV, K.G.; KAMINSKII, A.A. and SARKISOV, S.E., Phys. Stat. Sol. (A).**28** , K17 (1975).

10 CLARCK, M.G.; DI SALVO, F.J.; GLASS, A.M. and PETERSON, G.E., J. Chem. Phys. , **59** , 6209 (1973).

11 CORDOVA-PLAZA, A.; DIGONNET, M.J.F. and SHAW,H.J., IEEE J. Quantum Electronics , **QE-23** , 262 (1987).

12 DÄTWYLER, M.; LÜTHY, W. and WEBER, H.P., IEEE J.Quantum Eletronics, **QE-23** , 158 (1987).

13 DeSHAZER, L.G., Laser Focus/Electro-Optics, **23** , 158 (1987).

14 DEXTER , D.L. , Theory of Optical Properties of Imperfections in Nonmetals , em Solid State Physics , vol. 6 , editado por F.Seitz e D.Turnbull, Academic, New York, p.353 (1958).

15 DI BARTOLO, B., Optical Interations in Solids, John Wiley and Sons inc., 1968.

16 ELLIOTT, J.P.; JUDD, B.R. and RUNCIMAN, W.A., Proc. Roy. Soc., **A240** , 509 (1957).

17 EVLANOVA, N.L.; KOVALEV, A.S.; KOPTSIK, V.A.; KORNIENKO, L.S.; PROKHOROV, A.M. and RASHKOVICH, L.N., JETP Letters, **5** , 291 (1967).

18 GRABIELYAN, V.T.; KAMINSKII, A.A. and LI, L., Phys. Stat. Sol. (a). **3** , K37 (1970).

19 HERRINGTON, J.R.; DISCHLER, B.; RAUBER, A. and SCNEIDER, J., Sol. Stat. Commun. , **12** , 351 (1973).

20 HOLMES, R.J.; Kim, V.S.; BRANDLE, C.D. and SMITH, D.M., Ferroeletrics , **51** , 41 (1983).

21 HUTCHINGS, M.T., Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystaline Electric Field.

22 JOHNSON, L.F. and BALLMAN, A.A. , J. Appl. Phys. , **40** , 297 (1969).

23 KAMINOW, I.P, and STULZ, L.W., IEEE J. Quantum Eletronics, **11** , 306 (1975).

24 KAMINSKII, A.A., Sov. Phys. Dokl, **27** (12), 1039 (1982).

25 KAMINSKII, A.A., Laser Crystals, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg and New York, 1981.

26 KAMISKII, A.A.; FEDOROV, V.A.; IANOV, A.O.; MOCHALOV, I.V. and KRUTOVA, L.I., Sov. Phys. Dokl, **27** (9) , 725 (1982).

27 KETCHHUM, J.L.; SWEENEY, K.L.; HALLIBURTON, L.E. and ARMINGTON, A.F., Phys. Lett. **A94** , 450 (1983).

28 KOECHNER, W., Solid State Laser Engineering, Springer Series in Optical Sciences, 1976

29 KOSTER, G.F.; DIMNOCH, J.O.; WHEELER, R.G. and STATZ, H., Properties of the thirty-two point groups, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1963.

30 KRUPKE, W.F.; and GRUBER, J.B., The Journal of Chemical Physics, **39** , 1024 (1963).

31 LEA, K.R.; LEASK, M.J.M. and WOLF, W.P., J. Phys. Chem. Solids , **23** , 1381 (1962).

32 MASTELARO, V.R., Caracterização de Monocristais de Niobato de Lítio ($LiNbO_3$) Dopados com Oxido de Cromo (CrO_3) e com Oxido de Ferro (Fe_2O_3), Dissertação de Mestrado, DFCM-IFQSC, São Carlos, 1988.

33 NASSAU, K., Lithium niobate - a new type of ferroeletric: Growth, structure and properties, Ferroelectricity, E.F. Weller, ed. (Elsevier, Amsterdam, 1967).

34 PETROV, M.V. and TKACHUK, A.M., Opt. Spektrosk, **45** ,147 (1978).

35 POLGAR, K. and SKVORTSOV , A.P., Opt. Spekttrosk, **59** , 229 (1985).

36 PRATHER, L.J., National Bureau of Standards Monograph 19 , issued february **24** , 1961.

37 RAUBER, A., Current Topics in Materials Science, vol. 1 edited by E. Kaldis., pp. 481, 1978.

38 STEVENS, K.W.H., Proc. Phys. Soc. London, **65A** , 209, (1952).

39 TINKHAN, M., Group Theory and Quantum Mechanics, MacGraw-Hill Book Company, 1964.

40 VIVIEN, D., Rev. Phys. Appl., **21** , 709 (1986).

41 WEBER, M.J., Phys. Rev. , **156** , 231 (1967).

42 WEBER, M.J.; BASS, M and deMARS, G.A., J. Appl. Phys., **42** , 301 (1971).

43 WEBER, M.J.; BASS, M.; VARITIMOS, T.E. and BUA, D.P., IEEE J. Quantum Eletronics , **QE-9** , 1079 (1973).

44 WEBER, H.P. and LÜTHY, W., Tunable Solid State Lasers II, Springer Series in Optical Sciences, 308 (1986).

45 WEIS, R.S.; GAYLORD, T.K., Appl. Phys , **A37** , 191 (1985)

46 WIGNER, E.P., Group Theory and its Applications to Quantum Mechanics of Atomic Spectra, Academic Press, New York and London, 1959.

47 WYBOURNE, B.G., J. Chem Phys. , **32** , 639 (1960).

48 YEN, W.M. and SELZER, P.M., Laser Spectroscopy of Solids, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg and New York, 1981.

APENDICE A

OPERADORES EQUIVALENTES

Consideremos um operador T que atua sobre uma função de onda Ψ ,o resultado sendo uma função $\emptyset$

$$\emptyset = T\Psi \quad . \tag{A-1}$$

Vamos considerar uma trasformação pertencendo a um grupo G que transforma Ψ em Ψ e $\emptyset$ em $\emptyset$. De acordo com (A-1) nos obtemos as seguintes relações Ψ e $\emptyset$

$$\emptyset = RTR^{-1}\Psi = T\Psi \tag{A-2}$$

O operador $T = RTR^{-1}$ é considerado com a transformada de T sob a transformação R .

Uma classe muito importante de operadores são os tensores irredutíveis . Pela definição , um operador tensorial T_k de ordem k é um conjunto de 2k+1 operadores T_k^q, onde q = k , k-1 ,...-k , o qual sob as rotações do grupo espacial se transforma de acordo com a representação D^k , isto é ,

$$RT_k^q R^{-1} = \sum_{q'} D^k_{q'q} (R) \; T_k^{q'} \tag{A-3}$$

Se tomarmos R como rotações infinitesimais $R = 1 + i\epsilon J_z$ e $R = 1 + i\epsilon J_\pm$, onde $J_\pm = J_x \pm J_y$, vemos que de (A-3) obtemos

$$\begin{aligned} (1 - i\epsilon J_z)T_k^q(1 + i\epsilon J_z) &= \sum_{q'} (kq' | 1 - i\epsilon J_z | kq) \; T_k^{q'} \\ (1 - i\epsilon J_\pm)T_k^q(1 + i\epsilon J_\pm) &= \sum_{q'} (kq' | 1 - i\epsilon J_\pm | kq) \; T_k^{q'} \; . \end{aligned} \tag{A-4}$$

Fazendo a expansão destas relações , negligenciando os têrmos de

ϵ^2 e sabendo que

$$\langle j,m|J_\pm|j,m+1\rangle = \{ j(j+1) - m(m+1) \}^{1/2}$$
$$\langle j,m|J_z|j,m\rangle = m \quad , \tag{A-5}$$

obtemos

$$[J_z, T_k^q] = qT_k^q$$
$$[J_\pm, T_k^q] = \{ k(k+1) - q(q\pm1) \} T_k^{q\pm1} \tag{A-6}$$

A importância dos tensores irredutíveis origina-se do seguinte teorema conhecido na literatura como teorema de Wigner-Eckart . Dado um operador tensorial T_k^q , considere o conjunto de todos os elementos de matriz $(\alpha jm|T_k^q|\alpha' j'm')$ onde α e α' significa qualquer parâmetro extra que deve ser necessariamente para especificar os estados $|jm\rangle$ e $|j'm'\rangle$. Para valores fixados de α , j , k , α' , j' , k' existe ao todo $(2j+1)(2k+1)(2j'+1)$ elementos de matriz . O teorema de Wigner-Eckart estabelece que todos estes elementos de matriz são univocamente determinados por um simples fator multiplicativo . Este teorema é usualmente expressado na seguinte forma :

$$(\alpha jm|T_k^q|\alpha' j'm') = \frac{1}{2J+1} (\alpha j||T_k^q||\alpha' j') \langle j'm';kq|j'k;jm\rangle \tag{A-7}$$

onde $(\alpha j||T_k^q||\alpha' j')$ é independente dos numeros quânticos magnéticos m' , q , m .

Uma forma um pouco diferente de aplicar o teorema de Wigner-Eckart , algumas vêzes mais conveniente do que usar a fórmula (A-7) , principalmente no cálculo dos elementos da diagonal $j=j'$ e $\alpha=\alpha'$, é o conhecido método dos operadores equivalentes . Considere uma componente S_k^q de um operador tensorial cujos elementos de matriz são , por alguma razão ,

particularmente fácil de calcular , como por exemplo

$$S_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1) \qquad \text{(A-8)}$$

para o qual

$$(\alpha jm|S_2^0|\alpha jm') = \delta_{mm'} \cdot \{ 3m^2 - J(J+1) \} \qquad \text{(A-9)}$$

Se estamos interessados no operador $T_2^0 = \sum_p (3z_p^2 - r_p^2)$ onde a soma é sobre todos os elétrons do íon , o teorema de Wigner-Eckart deixa-nos capaz escrever que dentro do estado degenerado $|\alpha,j)$

$$T_2^0 = \beta S_2^0 \qquad \text{(A-10)}$$

onde

$$\beta[3m_0^2-J(J+1)]=(\alpha,j,m_0|T_2^0|\alpha,j,m_0)=\int\Psi^*(r)|\Sigma(3z_p^2-r_p^2)|\Psi(r)dr \qquad \text{(A-11)}$$

APENDICE B

ELEMENTOS DE MATRIZ DOS OPERADORES EQUIVALENTES DE ORDEM 2, 4 E 6[1]

$O_2^0 = [3J_z^2 - J(J+1)]$

$J_z =$	J	F^b	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$\pm 9/2$	$\pm 11/2$	$\pm 13/2$	$\pm 15/2$
	1/2	0	0	—	—	—	—	—	—	—
	3/2	3	−1	1		—	—	—	—	—
	5/2	2	−1	−1	5	—	—	—	—	—
	7/2	3	−5	−3	1	7	—	—	—	—
	9/2	6	−4	−3	−1	2	6	—	—	—
	11/2	1	−35	−29	−17	1	25	55[a]	—	—
	13/2	6	8	−7	−5	−2	2	7	13	—
	15/2	3	21	−19	15	9	−4	9	21	35

$O_4^0 = [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2]$

$J_z =$	J	F	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$\pm 9/2$	$\pm 11/2$	$\pm 13/2$	$\pm 15/2$
	1/2	0	0	—	—	—	—	—	—	—
	3/2	0	0	0	—	—	—	—	—	—
	5/2	60	2	3	1			—	—	—
	7/2	60	9	−3	−13	7	—	—	—	—
	9/2	84	18	3	−17	−22	18	—	—	—
	11/2	120	28	12	−13	−33	−27	33	—	—
	13/2	60	108	63	13	92	−132	−77	143	—
	15/2	60	189	129	23	101	−201	221	91	273

$O_6^0 = [231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)]$

$J_z =$	J	F	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$	$\pm 9/2$	$\pm 11/2$	$\pm 13/2$	$\pm 15/2$
	1/2	0	0	—	—	—	—	—	—	—
	3/2	0	0	0	—	—	—	—	—	—
	5/2	0	0	0	0	—	—	—	—	—
	7/2	1260	−5	9	−5	1	—	—	—	—
	9/2	5040	−8	6	10	−11	3	—	—	—
	11/2	7560	−20	4	25	11	−31	11	—	—
	13/2	2160	−200	−25	185	227	−11	−319	143	—
	15/2	13860	−75	−25	45	87	59	−39	−117	65

$$O_4^3 = \tfrac{1}{4}[J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z]$$

J	F	$\langle 5/2 \| -1/2\rangle$	$\langle 7/2 \| 1/2\rangle$	$\langle 9/2 \| 3/2\rangle$	$\langle 11/2 \| 5/2\rangle$	$\langle 13/2 \| 7/2\rangle$	$\langle 15/2 \| 9/2\rangle$
5/2	3	$\sqrt{10}$	—	—	—	—	—
7/2	3	$4\sqrt{5}$	$2\sqrt{35}$	—	—	—	—
9/2	3	$5\sqrt{14}$	$8\sqrt{14}$	$6\sqrt{21}$	—	—	—
11/2	$12\sqrt{5}$	$\sqrt{14}$	$\sqrt{42}$	$3\sqrt{6}$	$\sqrt{33}$	—	—
13/2	3	$14\sqrt{15}$	$40\sqrt{6}$	$15\sqrt{66}$	$16\sqrt{55}$	$5\sqrt{286}$	—
15/2	6	$4\sqrt{105}$	$5\sqrt{231}$	$30\sqrt{11}$	$4\sqrt{715}$	$10\sqrt{91}$	$3\sqrt{455}$

$$O_6^3 = \tfrac{1}{4}[(11J_z^3 - 3J_zJ(J+1) - 59J_z)(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)(11J_z^3 - 3J_zJ(J+1) - 59J_z)]$$

J	F	$\langle 5/2 \| -1/2\rangle$	$\langle 7/2 \| 1/2\rangle$	$\langle 9/2 \| 3/2\rangle$	$\langle 11/2 \| 5/2\rangle$	$\langle 13/2 \| 7/2\rangle$	$\langle 15/2 \| 9/2\rangle$
5/2	0	0	—	—	—	—	—
7/2	36	$-7\sqrt{5}$	$2\sqrt{35}$	—	—	—	—
9/2	360	$-2\sqrt{14}$	$-\sqrt{14}$	$2\sqrt{21}$	—	—	—
11/2	$36\sqrt{5}$	$-27\sqrt{14}$	$-16\sqrt{42}$	$7\sqrt{6}$	$28\sqrt{33}$	—	—
13/2	360	$-14\sqrt{15}$	$-29\sqrt{6}$	$-4\sqrt{66}$	$6\sqrt{55}$	$6\sqrt{286}$	—
15/2	1980	$-2\sqrt{105}$	$-2\sqrt{231}$	$-7\sqrt{11}$	0	$3\sqrt{91}$	$2\sqrt{455}$

$$O_6^6 = \tfrac{1}{2}[(J_x + iJ_y)^6 + (J_x - iJ_y)^6]$$

J	F	$\langle 7/2 \| -5/2\rangle$	$\langle 9/2 \| -3/2\rangle$	$\langle 11/2 \| -1/2\rangle$	$\langle 13/2 \| 1/2\rangle$	$\langle 15/2 \| 3/2\rangle$
7/2	360	$\sqrt{7}$	—	—	—	—
9/2	360	14	$2\sqrt{21}$	—	—	—
11/2	360	$28\sqrt{3}$	$7\sqrt{30}$	$\sqrt{462}$	—	—
13/2	720	$21\sqrt{10}$	$7\sqrt{66}$	$7\sqrt{33}$	$\sqrt{429}$	—
15/2	$360\sqrt{11}$	$42\sqrt{5}$	84	$4\sqrt{273}$	$7\sqrt{39}$	$\sqrt{(35\cdot 13)}$

APENDICE C

TABELAS UTILIZADAS NA TEORIA DE GRUPOS[29]

TABELA C1 – TABELA DE CARACTERES E FUNÇÕES DE BASE PARA O GRUPO O

O	E	$\bar{E}$	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$3C_2$ / $3\bar{C}_2$	$6C_4$	$6\bar{C}_4$	$6C_2'$ / $6\bar{C}_2'$			
T_d	E	$\bar{E}$	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$3C_2$ / $3\bar{C}_2$	$6S_4$	$6\bar{S}_4$	$6\sigma_d$ / $6\bar{\sigma}_d$	Time Inv.	Bases for O	Bases for T_d
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	a	R	R or xyz
Γ_2	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	a	xyz	$S_x S_y S_z$
Γ_3	2	2	−1	−1	2	0	0	0	a	$(2z^2 - x^2 - y^2)$, $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$	$(2z^2 - x^2 - y^2)$, $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$
Γ_4	3	3	0	0	−1	1	1	−1	a	S_x, S_y, S_z	S_x, S_y, S_z
Γ_5	3	3	0	0	−1	−1	−1	1	a	yz, xz, xy	x, y, z
Γ_6	2	−2	1	−1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	c	$\phi(1/2,-1/2)$, $\phi(1/2,1/2)$	$\phi(1/2,-1/2)$, $\phi(1/2,1/2)$
Γ_7	2	−2	1	−1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	c	$\Gamma_6 \times \Gamma_2$	$\Gamma_6 \times \Gamma_2$
Γ_8	4	−4	−1	1	0	0	0	0	c	$\phi(3/2,-3/2)$, $\phi(3/2,-1/2)$ $\phi(3/2,1/2)$, $\phi(3/2,3/2)$	$\phi(3/2,-3/2)$, $\phi(3/2,-1/2)$ $\phi(3/2,1/2)$, $\phi(3/2,3/2)$

TABELA C2 – TABELA DE MULTIPLICAÇÃO PARA O GRUPO O

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	
Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_1
	Γ_1	Γ_3	Γ_5	Γ_4	Γ_7	Γ_6	Γ_8	Γ_2
		$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	Γ_8	Γ_8	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$	Γ_3
			$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$	Γ_4
				$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$	Γ_5
					$\Gamma_1 + \Gamma_4$	$\Gamma_2 + \Gamma_5$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	Γ_6
						$\Gamma_1 + \Gamma_4$	$\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	Γ_7
							$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$ $+2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$	Γ_8

TABELA C3 - TABELA DE COMPATIBILIDADE COM O GRUPO DAS ROTAÇÕES PARA O GRUPO O .

D_0^+	Γ_1
D_1^+	Γ_4
D_2^+	$\Gamma_3 + \Gamma_5$
D_3^+	$\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
D_4^+	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
D_5^+	$\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5$
D_6^+	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$
$D_{1/2}^+$	Γ_6
$D_{3/2}^+$	Γ_8
$D_{5/2}^+$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$
$D_{7/2}^+$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$
$D_{9/2}^+$	$\Gamma_6 + 2\Gamma_8$
$D_{11/2}^+$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$
$D_{13/2}^+$	$\Gamma_6 + 2\Gamma_7 + 2\Gamma_8$
$D_{15/2}^+$	$\Gamma_6 + \Gamma_8 + 3\Gamma_8$

TABELA C4-TABELA DE CARACTERES E FUNÇÕES DE BASE PARA O GRUPO O_h.

O_h	E	$\bar{E}$	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$3C_2$ / $3\bar{C}_2$	$6C_4$	$6\bar{C}_4$	$6C_2$ / $6\bar{C}_2$	I	$\bar{I}$	$8S_6$	$8\bar{S}_6$	$3\sigma_h$ / $3\bar{\sigma}_h$	$6S_4$	$6\bar{S}_4$	$6\sigma_d$ / $6\bar{\sigma}_d$	Time Inv.	Bases
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	a	R
Γ_2^+	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	a	$(x^2-y^2)(y^2-z^2)(z^2-x^2)$
Γ_3^+	2	2	-1	-1	2	0	0	0	2	2	-1	-1	2	0	0	0	a	$(2z^2-x^2-y^2), \sqrt{3}(x^2-y^2)$
Γ_4^+	3	3	0	0	-1	1	1	-1	3	3	0	0	-1	1	1	-1	a	S_x, S_y, S_z
Γ_5^+	3	3	0	0	-1	-1	-1	1	3	3	0	0	-1	-1	-1	1	a	yz, xz, xy
Γ_1^-	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	a	$\Gamma_2^- \times \Gamma_2^+$
Γ_2^-	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	a	xyz
Γ_3^-	2	2	-1	-1	2	0	0	0	-2	-2	1	1	-2	0	0	0	a	$\Gamma_3^+ \times \Gamma_2^-$
Γ_4^-	3	3	0	0	-1	1	1	-1	-3	-3	0	0	1	-1	-1	1	a	x, y, z
Γ_5^-	3	3	0	0	-1	-1	-1	1	-3	-3	0	0	1	1	1	-1	a	$\Gamma_5^+ \times \Gamma_1^-$
Γ_6^+	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	c	$\phi(1/2,-1/2), \phi(1/2,1/2)$
Γ_7^+	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	c	$\Gamma_6^+ \times \Gamma_2^+$
Γ_8^+	4	-4	-1	1	0	0	0	0	4	-4	-1	1	0	0	0	0	c	$\phi(3/2,-3/2), \phi(3/2,-1/2)$ $\phi(3/2,1/2), \phi(3/2,3/2)$
Γ_6^-	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	2	-1	1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	c	$\Gamma_6^+ \times \Gamma_1^-$
Γ_7^-	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	2	-1	1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	c	$\Gamma_6^+ \times \Gamma_2^-$
Γ_8^-	4	-4	-1	1	0	0	0	0	-4	4	1	-1	0	0	0	0	c	$\Gamma_8^+ \times \Gamma_1^-$

TABELA C5 - TABELA DE COMPATIBILIDADE .

O_h	Γ_1^+	Γ_2^+	Γ_3^+	Γ_4^+	Γ_5^+	Γ_1^-	Γ_2^-	Γ_3^-	Γ_4^-	Γ_5^-
O	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
T_d	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_2	Γ_1	Γ_3	Γ_5	Γ_4
T_h	Γ_1^+	Γ_1^+	$\Gamma_2^+ + \Gamma_3^+$	Γ_4^+	Γ_4^+	Γ_1^-	Γ_1^-	$\Gamma_2^- + \Gamma_3^-$	Γ_4^-	Γ_4^-
D_{4h}	Γ_1^+	Γ_3^+	$\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+$	$\Gamma_2^+ + \Gamma_5^+$	$\Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$	Γ_1^-	Γ_2^-	$\Gamma_1^- + \Gamma_3^-$	$\Gamma_2^- + \Gamma_5^-$	$\Gamma_4^- + \Gamma_5^-$
D_{3d}	Γ_1^+	Γ_2^+	Γ_3^+	$\Gamma_2^+ + \Gamma_3^+$	$\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+$	Γ_1^-	Γ_2^-	Γ_3^-	$\Gamma_2^- + \Gamma_3^-$	$\Gamma_1^- + \Gamma_3^-$
C_{4h} : H(z)	Γ_1^+	Γ_2^+	$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+$	$\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+$	$\Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+$	Γ_1^-	Γ_2^-	$\Gamma_1^- + \Gamma_2^-$	$\Gamma_1^- + \Gamma_3^- + \Gamma_4^-$	$\Gamma_2^- + \Gamma_3^- + \Gamma_4^-$
C_{2h} : H(v)	Γ_1^+	Γ_2^+	$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+$	$2\Gamma_2^+ + \Gamma_1^+$	$2\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+$	Γ_1^-	Γ_2^-	$\Gamma_1^- + \Gamma_2^-$	$2\Gamma_2^- + \Gamma_1^-$	$2\Gamma_1^- + \Gamma_2^-$
C_{3i} : H(w)	Γ_1^+	Γ_1^+	$\Gamma_2^+ + \Gamma_3^+$	$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + \Gamma_3^+$	$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + \Gamma_3^+$	Γ_1^-	Γ_1^-	$\Gamma_2^- + \Gamma_3^-$	$\Gamma_1^- + \Gamma_2^- + \Gamma_3^-$	$\Gamma_1^- + \Gamma_2^- + \Gamma_3^-$
C_{4v} : E(z)	Γ_1	Γ_3	$\Gamma_1 + \Gamma_3$	$\Gamma_2 + \Gamma_5$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$	Γ_2	Γ_4	$\Gamma_2 + \Gamma_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_5$	$\Gamma_3 + \Gamma_5$
C_{2v} : E(v)	Γ_1	Γ_2	$\Gamma_1 + \Gamma_2$	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4$	Γ_3	Γ_4	$\Gamma_3 + \Gamma_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$
C_{3v} : E(w)	Γ_1	Γ_2	Γ_3	$\Gamma_2 + \Gamma_3$	$\Gamma_1 + \Gamma_3$	Γ_2	Γ_1	Γ_3	$\Gamma_1 + \Gamma_3$	$\Gamma_2 + \Gamma_3$

O_h	Γ_6^+	Γ_7^+	Γ_8^+	Γ_6^-	Γ_7^-	Γ_8^-
O	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_6	Γ_7	Γ_8
T_d	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_7	Γ_6	Γ_8
T_h	Γ_6^+	Γ_6^+	$\Gamma_7^+ + \Gamma_8^+$	Γ_6^-	Γ_6^-	$\Gamma_7^- + \Gamma_8^-$
D_{4h}	Γ_6^+	Γ_7^+	$\Gamma_7^+ + \Gamma_8^+$	Γ_6^-	Γ_7^-	$\Gamma_7^- + \Gamma_8^-$
D_{3d}	Γ_4^+	Γ_4^+	$\Gamma_4^+ + \Gamma_5^+ + \Gamma_6^+$	Γ_4^-	Γ_4^-	$\Gamma_4^- + \Gamma_5^- + \Gamma_6^-$
C_{4h} : H(z)	$\Gamma_5^+ + \Gamma_6^+$	$\Gamma_7^+ + \Gamma_8^+$	$\Gamma_5^+ + \Gamma_6^+ + \Gamma_7^+ + \Gamma_8^+$	$\Gamma_5^- + \Gamma_6^-$	$\Gamma_7^- + \Gamma_8^-$	$\Gamma_5^- + \Gamma_6^- + \Gamma_7^- + \Gamma_8^-$
C_{2h} : H(v)	$\Gamma_3^+ + \Gamma_4^+$	$\Gamma_3^+ + \Gamma_4^+$	$2\Gamma_3^+ + 2\Gamma_4^+$	$\Gamma_3^- + \Gamma_4^-$	$\Gamma_3^- + \Gamma_4^-$	$2\Gamma_3^- + 2\Gamma_4^-$
C_{3i} : H(w)	$\Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$	$\Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$	$\Gamma_4^+ + \Gamma_5^+ + 2\Gamma_6^+$	$\Gamma_4^- + \Gamma_5^-$	$\Gamma_4^- + \Gamma_5^-$	$\Gamma_4^- + \Gamma_5^- + 2\Gamma_6^-$
C_{4v} : E(z)	Γ_6	Γ_7	$\Gamma_6 + \Gamma_7$	Γ_6	Γ_7	$\Gamma_6 + \Gamma_7$
C_{2v} : E(v)	Γ_5	Γ_5	$2\Gamma_5$	Γ_5	Γ_5	$2\Gamma_5$
C_{3v} : E(w)	Γ_4	Γ_4	$\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$	Γ_4	Γ_4	$\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$

TABELA C6 - TABELA DE CARACTERES E FUNÇÕES DE BASE PARA OS GRUPOS D_{∞} E $C_{\infty v}$.

D_3	E	$\bar{E}$	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$3C_2'$	$3\bar{C}_2'$	Time Inv.	Bases for D_3	Bases for C_{3v}
C_{3v}	E	$\bar{E}$	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$3\sigma_v$	$3\bar{\sigma}_v$			
Γ_1	1	1	1	1	1	1	a	R	R or z
Γ_2	1	1	1	1	−1	−1	a	S_z or z	S_z
Γ_3	2	2	−1	−1	0	0	a	$(S_x - iS_y)$, $-(S_x + iS_y)$	$(S_x - iS_y)$, $-(S_x + iS_y)$
Γ_4	2	−2	1	−1	0	0	c	$\phi(1/2,-1/2)$, $\phi(1/2,1/2)$	$\phi(1/2,-1/2)$, $\phi(1/2,1/2)$
Γ_5	1	−1	−1	1	i	$-i$	b	$\phi(3/2,-3/2)$ $-i\phi(3/2,3/2)$	$\phi(3/2,-3/2)$ $-i\phi(3/2,3/2)$
Γ_6	1	−1	−1	1	$-i$	i	b	$-(\phi(3/2,3/2)$ $-i\phi(3/2,-3/2))$	$-(\phi(3/2,3/2)$ $-i\phi(3/2,-3/2))$

TABELA C7 - TABELA DE MULTIPLICAÇÃO PARA OS GRUPOS D_{∞} E $C_{\infty v}$

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	
Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_1
	Γ_1	Γ_3	Γ_4	Γ_6	Γ_5	Γ_2
		$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$	$\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$	Γ_4	Γ_4	Γ_3
			$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$	Γ_3	Γ_3	Γ_4
				Γ_2	Γ_1	Γ_5
					Γ_2	Γ_6

TABELA C8 - TABELA DE COMPATIBILIDADE COM O GRUPO DAS ROTAÇÕES PARA O GRUPO D_{∞} .

D_0^+	Γ_1
D_1^+	$\Gamma_2 + \Gamma_3$
D_2^+	$\Gamma_1 + 2\Gamma_3$
D_3^+	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3$
D_4^+	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 3\Gamma_3$
D_5^+	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 4\Gamma_3$
D_6^+	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 4\Gamma_3$
$D_{1/2}^+$	Γ_4
$D_{3/2}^+$	$\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$
$D_{5/2}^+$	$2\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$
$D_{7/2}^+$	$3\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$
$D_{9/2}^+$	$3\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$
$D_{11/2}^+$	$4\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$
$D_{13/2}^+$	$5\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$

TABELA C9 - TABELA DE COMPATIBILIDADE COM O GRUPO DAS ROTAÇÕES PARA O GRUPO $C_{\infty v}$.

D_0^+	Γ_1	D_0^-	Γ_1
D_1^+	$\Gamma_2 + \Gamma_3$	D_1^-	$\Gamma_1 + \Gamma_2$
D_2^+	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2$	D_2^-	$\Gamma_2 + 2\Gamma_3$
D_3^+	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3$	D_3^-	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3$
D_4^+	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 3\Gamma_3$	D_4^-	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 3\Gamma_3$
D_5^+	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 4\Gamma_3$	D_5^-	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 4\Gamma_3$
D_6^+	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 4\Gamma_3$	D_6^-	$2\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 4\Gamma_3$
$D_{1/2}^+$	Γ_4	$D_{1/2}^-$	Γ_4
$D_{3/2}^+$	$\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$	$D_{3/2}^-$	$\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$
$D_{5/2}^+$	$2\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$	$D_{5/2}^-$	$2\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$
$D_{7/2}^+$	$3\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$	$D_{7/2}^-$	$3\Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$
$D_{9/2}^+$	$3\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$	$D_{9/2}^-$	$3\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$
$D_{11/2}^+$	$4\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$	$D_{11/2}^-$	$4\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$
$D_{13/2}^+$	$5\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$	$D_{13/2}^-$	$5\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$

TABELA C10 - TABELA DE CARACTERES E FUNÇÕES DE BASE PARA O D_{3d} .

D_{3d}	E	$\bar{E}$	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$3C_2'$	$3\bar{C}_2'$	I	$\bar{I}$	$2S_6$	$2\bar{S}_6$	$3\sigma_d$	$3\bar{\sigma}_d$	Time Inv.	Bases
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	a	R
Γ_2^+	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	a	S_z
Γ_3^+	2	2	−1	−1	0	0	2	2	−1	−1	0	0	a	$(S_x - iS_y)$, $-(S_x + iS_y)$
Γ_1^-	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	a	zS_z
Γ_2^-	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	a	z
Γ_3^-	2	2	−1	−1	0	0	−2	−2	1	1	0	0	a	$(x - iy)$, $-(x + iy)$
Γ_4^+	2	−2	1	−1	0	0	2	−2	1	−1	0	0	c	$\phi(1/2,-1/2)$, $\phi(1/2, 1/2)$
Γ_5^+	1	−1	−1	1	i	−i	1	−1	−1	1	i	−i	b	$\phi(3/2,-3/2)$ $-i\phi(3/2,3/2)$
Γ_6^+	1	−1	−1	1	−i	i	1	−1	−1	1	−i	i	b	$-(\phi(3/2,3/2)$ $-i\phi(3/2,-3/2))$
Γ_4^-	2	−2	1	−1	0	0	−2	2	−1	1	0	0	c	$\Gamma_4^+ \times \Gamma_1^-$
Γ_5^-	1	−1	−1	1	i	−i	−1	1	1	−1	−i	i	b	$\Gamma_5^+ \times \Gamma_1^-$
Γ_6^-	1	−1	−1	1	−i	i	−1	1	1	−1	i	−i	b	$\Gamma_6^+ \times \Gamma_1^-$

TABELA C11 – TABELA DE CARACTERS E FUNÇÕES DE BASE PARA O GRUPO C_{3v} .

C_3	E	$\bar{E}$	C_3	$\bar{C}_3$	C_3^{-1}	$\bar{C}_3^{-1}$	Time Inv.	Bases
Γ_1	1	1	1	1	1	1	a	z or S_z
Γ_2	1	1	ω^2	ω^2	$-\omega$	$-\omega$	b	$-i(x - iy)$ or $-(S_x - iS_y)$
Γ_3	1	1	$-\omega$	$-\omega$	ω^2	ω^2	b	$i(x - iy)$ or $(S_x - iS_y)$
Γ_4	1	-1	ω	$-\omega$	$-\omega^2$	ω^2	b	$\phi(1/2, 1/2)$
Γ_5	1	-1	$-\omega^2$	ω^2	ω	$-\omega$	b	$\phi(1/2, -1/2)$
Γ_6	1	-1	-1	1	-1	1	a	$\phi(3/2,3/2)$ or $\phi(3/2,-3/2)$

$\omega = \exp(\pi i/3)$

TABELA C12 – TABELA DE MULTIPLICAÇÃO PARA O GRUPO C_{3v} .

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	.
Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_1
	Γ_3	Γ_1	Γ_6	Γ_4	Γ_5	Γ_2
		Γ_2	Γ_5	Γ_6	Γ_4	Γ_3
			Γ_2	Γ_1	Γ_3	Γ_4
				Γ_3	Γ_2	Γ_5
					Γ_1	Γ_6

TABELA C13 – TABELA DE COMPATIBILIDADE COM O GRUPO DAS ROTAÇÕES PARA O GRUPO C_{3v} .

$D_0^\pm$	Γ_1
$D_1^\pm$	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$
$D_2^\pm$	$\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3$
$D_3^\pm$	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3$
$D_4^\pm$	$3\Gamma_1 + 3\Gamma_2 + 3\Gamma_3$
$D_5^\pm$	$3\Gamma_1 + 4\Gamma_2 + 4\Gamma_3$
$D_6^\pm$	$5\Gamma_1 + 4\Gamma_2 + 4\Gamma_3$
$D_{1/2}^\pm$	$\Gamma_4 + \Gamma_5$
$D_{3/2}^\pm$	$\Gamma_4 + \Gamma_5 + 2\Gamma_6$
$D_{5/2}^\pm$	$2\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$
$D_{7/2}^\pm$	$3\Gamma_4 + 3\Gamma_5 + 2\Gamma_6$
$D_{9/2}^\pm$	$3\Gamma_4 + 3\Gamma_5 + 4\Gamma_6$
$D_{11/2}^\pm$	$4\Gamma_4 + 4\Gamma_5 + 4\Gamma_6$
$D_{13/2}^\pm$	$5\Gamma_4 + 5\Gamma_5 + 4\Gamma_6$
$D_{15/2}^\pm$	$5\Gamma_4 + 5\Gamma_5 + 5\Gamma_6$