UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS IONS ISOLADOS E
DOS PARES DE Cr^{+3} EM GdAlO_3

Heitor Cury Basso

OK

Dissertação apresentada ao IFQSC,
para obtenção do título de Mestre
em Física

Orientador: Prof. Dr. Michel André Aegerter

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1980

5483
138130

548
57926

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

HEITOR CURY BASSO

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17 DE JULHO DE 1980.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Michel André Aegerter

- Orientador

Dr. Horácio Carlos Panepucci

Dr. Jorge Silvio Helman

À Norma

e a meus pais

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Michel André Aegerter, pela orientação e pela grande paciência e dedicação que empregou neste trabalho.
- Aos Professores Horácio Carlos Panepucci, Renê Ayres Carvalho e Cristina Terrile, pelo apoio e amizade.
- Ao Prof. Milton Ferreira de Sousa, orientador no período inicial.
- Ao Dr. H. J. Scheel, do IBM Lab. Zurique, pelos cristais cedidos gentilmente.
- À todo DFCM, sem distinção.
- À Lene, que datilografou este trabalho, com dedicação ímpar, e ao Ervino, pelos desenhos.
- À entidade financiadora: CNPq.

RESUMO

Nós estudamos as propriedades ópticas dos íons Cr^{+3} em matriz de GdAlO_3 com técnicas de espectroscopia de absorção, excitação, luminescência, todas em função da polarização e o tempo de decaimento entre 1.5 K e 70 K. Devido à excelente qualidade do cristal usado, novos comportamentos da transição ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ foram obtidos, e com eles um modelo adaptado do trabalho de Tanabe e Sugano é proposto. Para um cristal com alta concentração, as propriedades dos pares foram estudadas, tanto do estado fundamental (${}^4\text{A}_2 - {}^4\text{A}_2$) quanto dos estados simplesmente excitados (${}^2\text{E} - {}^4\text{A}_2$; ${}^2\text{T}_1 - {}^4\text{A}_2$) e os duplamente excitados (${}^2\text{E} - {}^2\text{E}$; ${}^2\text{E} - {}^2\text{T}_1$ e ${}^2\text{T}_1 - {}^2\text{T}_1$).

ABSTRACT

We have studied the optical properties of Cr^{+3} ions in GdAlO_3 between 1.5K and 70K, with the following spectroscopy technique: absorption, excitation, luminescence, polarization and decay time. Due to the excellent quality of the crystal we obtained new results concerning the transition ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ which lead us to propose a coherent model adapted from Tanabe and Sugano work. The properties of Cr^{+3} pairs have also been studied with a high Cr^{+3} doped crystal, either in the ground state (${}^4\text{A}_2 - {}^4\text{A}_2$) or in the single excited states (${}^2\text{E} - {}^4\text{A}_2$, ${}^2\text{T}_1 - {}^4\text{A}_2$) or in the doubly excited states (${}^2\text{E} - {}^2\text{E}$; ${}^2\text{E} - {}^2\text{T}_1$; ${}^2\text{T}_1 - {}^2\text{T}_1$).

Í N D I C E

INTRODUÇÃO	i
CAPÍTULO I - DESCRIÇÕES GERAIS DO SISTEMA	
I.1. O ÍON CROMO	1
I.2. O ALUMINATO DE GADOLÍNIO	
I.2.1. Estrutura Cristalina	3
I.2.2. Propriedades Ópticas	6
I.2.3. Propriedades Magnéticas	9
I.3. O ALUMINATO DE GADOLÍNIO DOPADO COM CROMO TRIVALENTE ..	9
I.4. TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA	14
I.5. ESPECTRO DOS PARES DE CROMO	16
CAPÍTULO II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
II.1. DESCRIÇÕES GERAIS	
II.1.1. Amostras e Criostato	17
II.2. MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA	18
II.3. ESPECTRO DE EXCITAÇÃO E LUMINESCÊNCIA	19
II.4. VIDA MÉDIA	21
CAPÍTULO III - RESULTADOS	
III.1. O ÍON ISOLADO	
III.1.1. Espectro de Absorção	25
III.1.2. Espectro de Excitação e Luminescência	28
III.1.3. Discussão Parcial	35
III.1.4. Decaimento do Estado Excitado	41
III.2. PARES DE CROMO	
III.2.1. Absorção	45
III.2.2. Espectro de Excitação	45
III.2.3. Espectro de Luminescência, Vida Média e Transferência de Energia	49

CAPÍTULO IV

IV.1. CONCLUSÃO 53

IV.2. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS 54

BIBLIOGRAFIA 56

TABELA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura dos Níveis do Cr^{+3}	2
Figura 2 - Efeito Zeeman no rubí	4
Figura 3 - Estrutura Perovskita	5
Figura 4 - Estrutura do GdAlO_3	7
Figura 5 - Distorção da Estrutura do GdAlO_3	8
Figura 6 - Diagrama de Fase do GdAlO_3	10
Figura 7 - Espectro de Luminescência	12
Figura 8 - Espectro de Absorção $^4\text{A}_2 - ^2\text{E}$	13
Figura 9 - Montagem para Medida dos Espectros de Excitação e Luminescência	20
Figura 10 - Montagem Nova	22
Figura 11 - Montagem para Medida da Vida Média	23
Figura 12 - Espectro de Absorção do Íon Isolado	26
Figura 13 - Polarização da Banda $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$	27
Figura 14 - A Transição $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{E}$: Polarização Paralela à a ...	29
Figura 15 - Polarização Paralela à b	30
Figura 16 - Posição dos Picos com a Temperatura	31
Figura 17 - Espectro de Excitação	32
Figura 18 - Espectro de Excitação de $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{E}$ com a temperatu ra	33
Figura 19 - Espectro de Excitação à 1.5 K	34
Espectro de Luminescência ($^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$) à Várias Temperaturas:	
Figura 20 - Abaixo de 4 K	36
Figura 21 - Acima de 4 K	37
Figura 22 - À 1.6 K Com Polarização.....	38
Figura 23 - Modelo de Níveis para o Íon em GdAlO_3	40

Probabilidade de Transição:

Figura 24 - Em função da Temperatura	42
Figura 25 - À 8 K; Curva de Decaimento	43

Espectro de Absorção dos Pares:

Figura 26 - À 7.340 Å,.....	46
Figura 27 - Intensidade em Função da Temperatura	47
Figura 28 - À 3.600 Å	48
Figura 29 - Espectro de Excitação dos Pares à 7.260 Å	50
Figura 30 - Espectro de Luminescência dos Pares	51

INTRODUÇÃO

O cromo, como impureza magnética, já teve suas propriedades ópticas estudadas em diversas matrizes cristalinas, sendo que as previsões teóricas, há algum tempo feitas, são totalmente confirmadas nas experiências.

Porém, contrapondo-se a este quadro, temos que em matrizes magnéticas, especialmente no aluminato de gadolínio, a estrutura mais fina das transições do cromo são ainda inexplicadas. Apesar de uma série de experiências ópticas terem sido feitas com este sistema e um modelo de interação de troca entre a impureza e os íons da matriz ter sido aplicado com sucesso na explicação das bandas de luminescência, uma série de pontos permanecem inatacados ou inexplicados.

Nosso objetivo com este trabalho é apresentar resultados experimentais novos, tomados com uma amostra de grande qualidade óptica e monocristalina, que indicam a necessidade de uma reestruturação da teoria existente no sentido de incorporar uma distorção cristalina local e desta forma possivelmente chegar-se a um modelo teórico satisfatório. Justificando tal afirmação, extrapolamos os resultados obtidos por Tanabe e Sugano, [4], para este caso, e desta forma conseguimos aclarar alguns pontos.

Finalmente, alguns resultados originais com o espectro de pares de cromo serão apresentados, justificando um modelo de transferência de energia entre eles e os íons isolados, semelhante a outros casos, [19].

CAPÍTULO I

DESCRIÇÕES GERAIS DO SISTEMA

I.1. O ÍON CROMO

O cromo é um elemento de transição do grupo do ferro. Sob a forma Cr^{+3} , apresenta a estrutura do argônio mais três elétrons na camada externa (3d).

Já são muito bem conhecidos os níveis dos íons de transição, tanto livres, quanto em compostos químicos ou redes cristalinas, [1,2]. Desta forma, obtem-se facilmente na literatura [3], os níveis do íon cromo submetido a um campo cristalino de simetria octaédrica, qualquer que seja a aproximação desejada (campo forte ou fraco).

Um dos mais interessantes sistemas com essas características é o rubi, dado seu papel pioneiro na área de lasers. Este sistema foi tratado em um artigo clássico de Tanabe e Sugano, [4], onde a estrutura de níveis do cromo é totalmente descrita, considerando o íon em um campo octaédrico com perturbação trigonal e spin-órbita.

Quando em campo octaédrico, na aproximação de campo ligante, o cromo (+3) apresenta a estrutura de níveis esquematizada na figura 1-b. Tanabe e Sugano acrescentaram como perturbação, uma distorção trigonal da rede, (existente no caso do rubi), e a interação spin-órbita, resultando a estrutura de níveis esquematizada em [1-c]. O que se observa é a mudança de alguns níveis em primeira ordem (4T_2 e 4T_1) e de outros em segunda ordem, ou seja, pela ação simultânea da distorção trigonal e da in

Figura 1. Estrutura de níveis do Cr^{+3} onde temos o íon livre em a, os efeitos da ação de um campo cristalino octaédrico em b e finalmente a interação spin-órbita com a distorção trigonal em c. Nos níveis $4T_1$, $4T_2$ e $4A_2$ considerou-se somente a distorção trigonal.

teração spin-órbita (2E , 2T_1 e 2T_2). O artigo é finalizado com a discussão do efeito Zeeman no rubi, onde o campo magnético é aplicado paralela e perpendicularmente ao eixo da distorção trigonal. Os resultados estão resumidos na figura 2, onde temos o efeito Zeeman paralelo e perpendicular.

Além do rubi, muitos outros sistemas foram estudados, [5], como por exemplo, o aluminato de lantânio com cromo, ao qual retornaremos mais tarde.

I.2. O ALUMINATO DE GADOLÍNIO

I.2.1. Estrutura Cristalina

O aluminato de gadolínio ($GdAlO_3$) pertence à classe de substâncias com composição ABX_3 , onde o raio iônico de A é maior que o de B, [6]. Devido a esta assimetria dos cátions, a estrutura de cristalização é do tipo perovskita, que consiste em seis ânions X em torno de B, formando um octaedro regular, enquanto que A tem doze ânions X e oito cátions B. Esta estrutura está na figura 3.

Em função agora do íons A, B e X a estrutura apresentará distorções particulares. Para um sistema onde B é o alumínio e X oxigênio, ou seja, um radical aluminato, podemos ter:

- para A sendo neodímio, praseodímio ou lantânio, uma célula unitária romboédrica, com duas estruturas unitárias perovskita;
- para A sendo gadolínio, samário ou európio, uma célula unitária ortorrômbica, com quatro estruturas unitárias perovskita, [7].

Figura 2. Efeito Zeeman no rubi, para $\vec{H}$ paralelo e perpendicular ao eixo C_3 . As linhas cheias representam transições polarizadas perpendicular a C_3 , e as tracejadas transições paralelas a C_3 .

Figura 3. Estrutura perovskita do tipo ABX_3 , onde estão marcadas as posições dos íons A e B. Os íons X se localizam nos vértices dos octaédros (6)

Para nosso caso, temos na figura 4, a estrutura do aluminato de gadolínio, com seus parâmetros de rede.

I.2.2. Propriedades Ópticas

O aluminato de gadolínio é um cristal biaxial, com índices de refração iguais a: [8]

$$n_g : 2.151$$

$$n_m : 2.004$$

$$n_p : 1.991$$

Os eixos cristalográficos coincidem com os três eixos do elipsóide de índice de refração, [9]. Assim, este cristal apresentará atividade óptica para a luz que propagar em qualquer direção, exceto nos eixos ópticos. Os eixos principais para a propagação serão dados pela interseção do plano perpendicular à direção de propagação com o elipsóide, e os índices de refração destes eixos serão as soluções da equação de Fresnel:

$$\frac{a_1^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_g^2}} + \frac{a_2^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_m^2}} + \frac{a_3^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_p^2}} = 0$$

onde a_1 , a_2 , a_3 são as coordenadas do vetor de propagação no sistema $\hat{n}_m$, $\hat{n}_g$, $\hat{n}_p$.

Este é um problema de grande relevância experimental, na medida que restringe as possibilidades de análise espectroscópica com luz polarizada.

Este cristal apresenta uma banda de absorção no ul-

$a = 5.247 \text{ \AA}$
 $b = 5.304 \text{ \AA}$
 $c = 7.447 \text{ \AA}$

Figura 4. Estrutura do GdFeO_3 , cristal isoestrutural ao GdAlO_3 .
 Notar que a célula ortorrômbica é formada pelos ferros (alumíni-
 os no GdAlO_3)

Figura 5. Distorção cristalina do GdAlO_3 , demonstrada pela posição dos oxigênios representados pelos v̄rtices dos octaédros.

travioleta, a qual nos referiremos mais à frente.

I.2.3. Propriedades Magnéticas

O composto aluminato de terra rara, forma uma importante classe de materiais para estudos magnéticos, já que os íons de terras raras trivalentes se localizam em uma rede quase perfeitamente cúbica, [10]. O aluminato de gadolínio não foge à regra, e os primeiros estudos sobre as propriedades magnéticas deste cristal indicaram uma transição antiferromagnética para temperaturas menores que 3.89K. Estudos iniciais de magnetização indicaram que o alinhamento antiferromagnético era feito no eixo cristalográfico b , e diagramas de fase, exibindo transições paramagnética → "spin-flop" → ferromagnética foram obtidos para campos magnéticos aplicados no eixo b , (figura 6).

Recentes artigos, porém, onde se aplica a técnica de medida da susceptibilidade magnetoelétrica do aluminato de gadolínio, demonstraram que o eixo de alinhamento é o a , [11].

Em todo o caso, estudos espectroscópicos demonstraram que o arranjo dos gadolínios na fase antiferromagnética é o mais simples possível, consistindo de duas subredes deslocadas, [12].

I.3. O ALUMINATO DE GADOLÍNIO DOPADO COM CROMO TRIVALENTE

Na dopagem do aluminato de gadolínio, o cromo irá substituir preferencialmente o alumínio. Com isto, terá uma vizinhança de seis oxigênios e oito gadolínios, numa estrutura cúbica quase perfeita.

Os estudos iniciais deste sistema visavam a obtenção de materiais para laser de alta energia, [8], em substituição ao

MAGNETIZAÇÃO DO GdAlO_3

Figura 6. Diagrama de fase magnética do GdAlO_3 , com os estados :
 $\uparrow\downarrow$ antiferromagnético; $\uparrow\downarrow$ "spin-flop"; $\uparrow\uparrow$ ferromagnético. (10)

rubi. Ele apresenta sobre o rubi as seguintes vantagens:

1. um tempo de desexcitação maior na transição $^2E \rightarrow ^4A_2$;
2. uma banda de luminescência larga.

Desta forma, um eficiente bombeamento pode ser feito sem grandes perdas por desexcitação auto-induzida.

Estudos espectroscópicos foram feitos na análise deste sistema, a várias temperaturas, por Ohlmann [8], junto com estudos para a obtenção de bons cristais. Este último objetivo não foi alcançado, porém logrou-se a obtenção de um modelo teórico que explica a largura anormal das transições $^4A_2 - ^2E$. Este modelo considera o cromo fortemente acoplado aos oito vizinhos gadolínio por interação de troca, e desprezando a interação gadolínio-gadolínio, Murphy e Ohlmann conseguiram obter, a forma de linha da luminescência teoricamente, [13].

Após isto, Helman, [14], elaborou um modelo simplificado da interação cromo-gadolínio, numa aproximação de campo médio, e, desta forma, incorporou a interação gadolínio-gadolínio, importante para explicar o comportamento da separação de linhas de luminescência com a temperatura, abaixo da transição de fase do aluminato de gadolínio.

Porém, poucos foram os trabalhos experimentais com este sistema, [15], dada a baixa qualidade óptica dos cristais obtidos, situação que só mudou com o início do crescimento destes cristais por solução a alta temperatura, ocorrido à alguns anos atrás, [11].

Apesar do bom funcionamento do modelo para a largura das linhas de absorção e emissão, bem como na posição das li-

Figura 7. Efeito da temperatura na fluorescência do $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}.002$ entre 2,15K e 4,4K. Tirado da referência (8)

Figura 8. Análise detalhada da absorção $^4A_2 - ^2E$ do $\text{GdAlO}_3:\text{Cr.001}$ a 2,15K e 4,4K. Tirado da referência (8)

nhas de emissão em função da temperatura, algumas inconsisten
ciais são visíveis:

- O espectro de absorção apresenta-se melhor resolvido que o espectro de emissão, apesar das larguras de linha serem as mesmas; isto ocorre pela maior separação das linhas de absorção, o que é inconsistente com o mo
delo.
- As linhas de absorção não apresentam deslocamento simi
lar às da emissão.

Além disto, uma justificativa foi apresentada por Ohlmann, [8], para explicar a mudança do tempo de relaxação da transição $^2E \rightarrow ^4A_2$, observada abaixo da transição de fase do cristal, que consistiria na assimetria criada pela transição. Porém, este argumento não parece plausível, já que as assimetrias locais induzidas por fonons e vibração de ponto zero são muito maiores que as induzidas pela transição antiferromagnética. Nas figuras 7 e 8, temos um resumo dos resultados obtidos até então.

I.4. TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Sob este título, trataremos aqui de um fenômeno muito conhecido e amplamente estudado, que é a transferência de energia entre átomos excitados e átomos não-excitados ou excitados, de forma não radiativa, [16].

Seja então um caso particular deste fenômeno: duas im
purezas em uma matriz cristalina isolante. Como é sabido, os ní
veis de energia e as regras de seleção para transições em cada

uma das impurezas serão dadas, em primeira aproximação, pela hamiltoniana do íon livre mais a perturbação cristalina; porém, considerando-se termos mais fracos, aparece a interação (eletromagnética ou de troca, dependendo da separação) entre as impurezas, e esta interação pode apresentar termos perturbativos importantes nas funções de onda das impurezas, afetando de forma significativa as probabilidades de transição, em casos onde ela é muito pequena para a impureza isolada.

Assim, fenômenos interessantes foram observados e vários modelos teóricos discutidos sobre eles, sendo um deles a de-excitação não-radiativa.

A desexcitação não-radiativa foi uma das primeiras evidências experimentais da transferência de energia, [17], e consiste basicamente em um processo "a dois corpos" onde:

1. Um íon (doador) é excitado.
2. Dada sua baixa probabilidade de transição radiativa e o acoplamento com outro íon (receptor), ele transfere sua energia para este íon de forma não-radiativa.
3. O receptor finalmente decai radiativamente.

Este fenômeno, descrito desta forma simplificada, depende, obviamente, do acoplamento dos íons, da compatibilidade dos níveis e probabilidades de transição. Assim, espera-se que um íon que tenha uma banda de luminescência próxima ou sobre a banda de absorção de outro, consiga transferir sua energia a este, dependendo das características do acoplamento e das probabilidades de transição.

I.5. ESPECTRO DOS PARES DE CROMO

Logo após o início dos estudos espectroscópicos do rubi, algumas linhas observadas, com menor energia que a transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, foram atribuídas à pares de cromo, pela sua dependência com o quadrado da concentração, [18].

Alguns trabalhos foram feitos a este respeito no rubi e em uma série de outros materiais, entre eles o aluminato de lantânio, [19]. Dada sua similaridade com o aluminato de gadolínio, apresentaremos aqui alguns dos seus resultados.

Dois íons de cromo acoplam-se por interação de troca, com a energia da interação dependendo da separação entre eles e o tratamento teórico do nível fundamental é muito simples (${}^4A_2 - {}^4A_2$), tratando apenas de duas partículas de spin $3/2$ interagindo entre si. A separação dos níveis pode ser estudada, medindo-se o espectro de absorção em função da temperatura, e se obtém a partir disto a constante de interação, no caso $J \approx 60 \text{ cm}^{-1}$. Os níveis excitados, porém, não têm recebido explicação universalmente aceita, [20], tanto no aluminato de lantânio como em outros cristais.

Desta forma, alguns autores propõem sua obtenção por tentativa, o que fatalmente leva à discordâncias.

Ainda no aluminato de lantânio, devido à extrema resolução das linhas, consegue-se facilmente obter o espectro de diferentes vizinhos, apesar de suas identificações serem matéria em debate.

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.1. DESCRIÇÕES GERAIS

II.1.1. Amostras e Criostato

Dois cristais de aluminato de gadolínio dopados com cromo, em porcentagens diferentes, foram utilizados para as medidas. Ambos vêm do laboratório da IBM de Zurique e foram cedidos pelo Dr. H. J. Scheel.

Um deles, denominado I, e com aproximadamente 1% de cromo, tem uma forma irregular, com aproximadamente $(4.5 \times 3.5 \times 2.5)$ mm. A distribuição de cromo no cristal é visivelmente irregular, bem como quatro de suas seis faces. Este cristal apresenta atividade óptica somente em uma direção, levando a crer que seja composto por vários monocristais com um eixo cristalográfico comum.

O outro, denominado II, é dopado com menor concentração de cromo ($\sim 0.1\%$) e apresenta a forma de um paralelepípedo retangular de secção quadrada, com $(6.9 \times 6.9 \times 5)$ mm e pequenas faces a 45° das principais. Na análise óptica deste cristal, descobrimos a existência de eixos ópticos; sua regularidade em todas as faces do cristal indica ser este um monocristal e sua dopagem mostra-se mais uniforme. Este fato é de grande importância, pois os cristais usados para medidas espectroscópicas anteriormente não eram monocristalinos, e este avanço se deve à nova técnica de preparação desenvolvida pelo Dr. Scheel,

crescendo o aluminato de gadolínio a partir de soluções de alta temperatura, [11].

A determinação dos eixos cristalográficos foi feita pelo Prof. E. Castellano, com o uso de um difratômetro CAD-4 da Enraf-Nonius.

Todas as medidas à baixa temperatura foram feitas usando um criostato Janis Super Varitemp, com temperatura regulável entre 300 K e 4 K por um controlador de temperatura da Lake Shore, modelo DTC-500 com sensor térmico calibrado entre 300 K e 1.3 K. Por meio de uma bomba mecânica de Welch, modelo 1376 e com uma válvula da Lake Shore, modelo 329, a temperatura era controlada entre 4 K e 1.55 K, com um erro melhor que 0.05 K. O criostato possui oito janelas de quartzo, porém, mais duas foram acrescentadas para melhorar a blindagem térmica e diminuir as bolhas de hélio no reservatório da amostra. O sistema de janelas não apresenta atividade óptica tanto a baixa quanto a alta temperatura.

II.2. MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Todas as medidas de absorção foram feitas com o espectrofotômetro Cary 17. Este aparelho dispõe de dois detectores diferentes, um para ultravioleta e visível e outro para infravermelho. Infelizmente a região de transição entre eles (670 - 750 nm) apresenta baixa sensibilidade.

Adicionando-se a isto a fraca absorção dos picos nessa região e à existência de bolhas de hélio dentro do reservatório de amostras o resultado é uma medida com baixa resolução abaixo de 2.2 K e acima de 4 K e impossível de ser feita entre 2.2 K e 4 K.

Os espectros com luz polarizada foram obtidos com o uso de polarizadores externos da Spindler & Hoyer.

II.3. ESPECTRO DE EXCITAÇÃO E LUMINESCÊNCIA

Os esquemas das montagens empregadas para medidas dos espectros de excitação e luminescência do cristal I são apresentados na figura 9.

Para a medida do espectro de excitação, utilizamos uma lâmpada de xenônio de alta pressão, 150 W, da Oriel; um monocromador Jarrel-Ash de 0.5 m, modelo 82020, era conectado à fonte e um (ou dois em série)⁽¹⁾, monocromador Bausch & Lomb modelo 33 - 86 - 79 (ou modelo 33 - 86 - 02) era conectado à fotomultiplicadora, para detecção. A fotomultiplicadora, EMI 9558QB, foi acoplada a um "lock-in amplifier" da PAR modelo 124-A e os dados registrados em um registrador WW 312.

Nas medidas de luminescência, a única mudança feita no esquema acima era a troca dos monocromadores.

Devido à baixa resolução, porém, as medidas não foram satisfatórias para a excitação próxima ao pico de luminescência.

- Nova Técnica

Para superar o problema mencionado, fizemos nova montagem, que descrevo agora.

Com o mesmo esquema que antes, introduzimos uma modificação que foi um chopper com duas aberturas e com um disco com

(1) O uso de dois monocromadores em série visou a diminuição da luz espalhada que atingiu a fotomultiplicadora. A resolução do sistema assim, era de $\sim 2 \text{ \AA}$ na excitação e $\sim 50 \text{ \AA}$ na detecção.

- 1 - Fonte Oriel
- 2 - Monocromador Jarrel-Ash 0.5m
- 3 - Lentes
- 4 - Chopper - PAR 125-A
- 5 - Cristal
- 6 - Monocromador = Bausch-Lomb
- 7 - Fotomultiplicadora - EMI 9558
- 8 - Lock-in - PAR 124-A
- 9 - Registrador - WW 312

Figura 9. Montagem para medidas dos espectros de excitação e luminescência

número ímpar de fendas. (Chopper da PAR modelo 192). Por uma das aberturas passa a excitação e pela outra a luminescência do cristal, (ver figura 10), de tal forma que a fotomultiplicadora, (EMI 9659 QB em lente magnética), nunca exposta à luz de excitação, mas sempre à luminescência, permitindo uma melhor detecção e eliminando o problema da luz espalhada. Estamos agora na fase de obtenção de resultados.

II.4. VIDA MÉDIA

Várias técnicas são usadas para a medida de vida média, variando em função do objetivo da medida e do valor da vida média. Tendo em vista que o cromo em aluminato de gadolínio possui uma vida média de aproximadamente 10 ms, usamos uma montagem simples.

Usamos basicamente um laser de argônio da Spectra-Physics, modelo 166CW, do qual obtínhamos pulsos de 200 μ s pelo uso de um obturador mecânico, (Ealing, modelo 22-8411), e um chopper (PAR modelo 125-A). Estes pulsos excitavam o cristal e o decaimento luminoso era acompanhado pelo "Signal Averager" H.P. 5480 B, acoplado à fotomultiplicadora (EMI 9659 QB) do monocromador Jarrel-Ash de 0.5m. O obturador mecânico permitia intervalos entre os pulsos de 30, 60, 120, ... ms, controlados por um osciloscópio (Tektronix 7603).

Após quinhentos pulsos mediados, o resultado era transferido para papel por um registrador H.P. 7004B. Ver figura 11.

Esta montagem permitia a obtenção dos espectros de luminescência resolvidos no tempo, simplesmente tirando o obturador e trocando o "Averager" H.P. por um "Box-car Integrator" PAR

1 - Fonte de tensão Oriel 6124	6 - Amostra e criostato Janis
2 - Lâmpada Oriel 7340	7 - Monocromador Bausch and Lomb
3 - Monocromador Jarrel Ash 50 cm	8 - Fotomultiplicadora EMI 9559 QB
4 - Contrôlo do chopper PAR 192	9 - Fonte de alta tensão Keythley 244
5 - Chopper PAR 192	10 - Lock-in PAR 5204

Figura 10. Montagem nova para medida de excitação e de luminescência

- 1 - Laser de Argônio Spectro -Physics 166 CW
- 2 - Laser de Corante Spectra - Physics 375
- 3 - Chopper PAR 125 A
- 4 - Obturador Ealing 22-8411
- 5 - Polarizador
- 6 - Rotor de Polarização PAR
- 7 - Amostra
- 8 - Monocromador - Jarrel Ash 0.5m
- 9 - Fotomultiplicadora EMI 9659 QB
- 10 - Osciloscópio Tektronix 7603
- 11 - Averager ou Box-car
- 12 - Registrador H.P. 7004 B
- 13 - Contrôles do obturador

Figura 11. Montagem para medida da vida média

modelo 160. Algumas medidas foram feitas usando o laser de corante da Spectra-Physics, modelo 375, como fonte (corante: Rodamina 6 G).

As medidas com polarização foram feitas usando os mesmos polarizadores descritos anteriormente, além de um rotor de polarização para o feixe do laser, da Spectra-Physics.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

Nesta parte, teremos uma apresentação dos resultados experimentais obtidos com o íon isolado e estes serão comparados com os modelos atuais para cromo em aluminato de gadolínio. Na parte final, discutiremos os pares de cromo.

III.1. O ÍON ISOLADO

Todos os resultados aqui apresentados, salvo menção, foram obtidos com o cristal II, visto ser este um monocristal e dada sua baixa concentração de cromo, que diminua a quantidade de pares.

III.1.1. Espectro de Absorção

Conforme o discutido no capítulo anterior, temos na figura 10, o espectro de absorção a 9K, sem polarização; estão indicados os parâmetros de Racah bem como o de campo cristalino, além da posição das bandas de absorção do gadolínio. Na figura 11, temos em detalhe a banda correspondente à transição $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, tirada a $\sim 50K$, com luz polarizada. O eixo de propagação é paralelo ao eixo cristalográfico c , e o campo elétrico é paralelo a a ou b . É possível notar uma polarização desta banda, supondo-a composta por dois picos largos.

Passemos agora para os resultados mais importantes ao nosso caso; Na figura 14 temos em detalhe a transição $^4A_2 \rightarrow ^2E$, para três temperaturas diferentes, com luz polarizada no eixo a

Figura 12. Espectro de absorção do íon Cr^{+3} . Foi subtraída a banda de absorção do Gd^{+3} , cujo máximo é em 290nm. Estão indicados os valores dos parâmetros de Racah e campo cristalino.

Figura 13. Espectro de absorção polarizado da banda ${}^4A_2 - {}^4T_2$ onde a luz propaga-se na direção do eixo c .

e $b(15)$. Aqui aparece claramente um fato inexplicável para o modelo de Ohlmann, dado que uma polarização das bandas de absorção não era esperado.⁽¹⁾

Tomando espectros à várias temperaturas, compusemos o gráfico da figura 16, com a posição dos picos em função da temperatura. Nota-se de imediato a ausência de medidas entre 2.2 K e 4 K, fato este devido ao problema mencionado em II.2. Mesmo assim, é evidente que a separação das linhas de absorção não muda com a temperatura, apesar de se moverem.

Voltando aos espectros de absorção, deve-se notar que:

- A 20 K começam a aparecer bandas na região de mais baixa energia.
- A 1.6 K temos um pico $\tilde{\lambda} \sim 7.235\text{\AA}$, para a medida com luz polarizada no eixo b .

III.1.2. Espectro de Excitação e Luminescência

Aqui, com a técnica nova apresentada em II.3., temos na figura 13, o espectro de excitação do cromo sem polarização. Não fizemos medidas com polarização na excitação, exceto para as transições $^4A_2 \rightarrow ^2E$. A análise detalhada desta transição, (ver figura 18), permitiu a obtenção das posições dos picos de absorção entre 2.2 K e 4.0 K. Também, abaixo da transição de fase, a análise com excitação polarizada mostrou a banda em $7.235\text{\AA}$, (ver figura 19).

O espectro de luminescência, (ver II.4.), foi obtido

(1) Esta polarização permanece mesmo à altas temperaturas; o espectro largo a temperatura ambiente mostra-se polarizado.

Figura 14. Espectro de absorção da linha $^4A_2 - ^2E$, polarizado. A luz se propaga na direção do eixo c e com polarização paralela a a .

Figura 15. Espectro de absorção da linha ${}^4A_2 - {}^2E$, polarizado. A luz se propaga na direção do eixo c e com polarização paralela a b .

Figura 16. Posição dos picos da transição ${}^4A_2 - {}^2E$ com a temperatura. A região hachurada indica os limites de definição dos picos, devido ao alargamento com a temperatura.

Figura 17. Espectro de Excitação dos Íons Cr³⁺ isolados e dos

Figura 18. Espectro de excitação de ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ com a temperatura sem polarização $\lambda_{\text{emissão}} = 726\text{nm}$

Figura 19. Espectro de excitação à 1,5K, com a luz de excitação propagando-se em c e polarizada paralelamente a a e a b . A detecção não é polarizada. $\lambda_{\text{emissão}} = 726\text{nm}$

excitando-se o cromo com a transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, ($\sim 5.500\text{\AA}$). Os resultados para várias temperaturas estão nas figuras 20 e 21. Acima da transição de fase não vimos nenhuma mudança com detecção polarizada, o mesmo não ocorrendo, porém, abaixo da transição, (ver figura 22). Voltando à figura 20, nota-se a diminuição da separação entre as bandas, conforme diminui a temperatura, abaixo da transição como já foi observado.

III.1.3. *Discussão Parcial*

Para não termos que retornar a este ponto, apresento aqui uma análise do modelo de Ohlmann, determinando seus pontos fracos, e uma alternativa à ele.

Apesar de seu sucesso para a luminescência, o pressuposto de só interação de troca não teve muito sucesso na absorção, desde o início, principalmente pela forma de linha encontrada. Porém, uma série de argumentos foram apresentados por Ohlmann para justificar a não-consideração de uma distorção cristalina.

Porém, os novos resultados, exibindo polarização nas bandas de absorção ${}^4A_2 - {}^2E$ mesmo à altas temperaturas, põe por terra esta simplificação, mostando a necessidade de considerar-se a distorção cristalina do sistema, que pode, inclusive, ser bem apreciável.

Dada a ausência de trabalhos teóricos sobre este sistema, fizemos uma adaptação do artigo de Tanabe e Sugano [4] numa tentativa de previsão de alguns resultados. Pressupozemos que:

- O cromo no aluminato de gadolínio "vê" uma distorção trigonal da rede, semelhante ao rubi, cujo eixo estaria no plano ac .

Figura 20. Espectro de luminescência abaixo de 4 K sem polarização. $\lambda_{\text{excitação}} = 514\text{nm}$.

Figura 21. Espectro de luminescência acima de 4 K sem polarização

Figura 22. Espectro de luminescência à 1,6 K. Luz emitida se propaga em c , e é detetada com polarização paralela a a ou b . Excitação com laser de argônio. $\lambda = 514\text{ nm}$.

- Também temos um campo magnético com módulo e direção aleatórios atuando sobre o cromo, (modelo de Helman de campo médio local para os gadolínios). Logo, devemos considerar o efeito Zeeman do artigo de Tanabe e Sugano, com um campo magnético aleatório paralelo e perpendicular ao eixo de distorção trigonal.

Este último ponto será aplicado tendo-se em mente que para Tanabe e Sugano o efeito Zeeman era uma perturbação sobre a distorção trigonal em segunda ordem; porém, para o caso do aluminato de gadolínio isto não é verdade ⁽¹⁾. Para contornar este problema, obtivemos a solução exata pela diagonalização da matriz de interação magnética. Os resultados de energia dos níveis 2E e 4A_2 estão desenhados na figura 17, onde $y \rightarrow \frac{2E}{\lambda}$ e $x \rightarrow \frac{g\beta H}{\lambda}$; E - energia dos níveis, - separação devida ao campo cristalino mais spin-órbita e $g\beta H$ - energia magnética devida ao campo local. Duas configurações extremas foram representadas: H paralelo ao eixo trigonal ($\theta = 0$) e H perpendicular ao eixo ($\theta = \frac{\pi}{2}$). A probabilidade de transição de cada subnível de 4A_2 para cada um de 2E dependerá também de $g\beta H$ e θ , mas sua representação gráfica é mais complexa e não é apresentada. Devido a isto, inclusive, não conseguimos calcular a forma das linhas, porém de forma grosseira elas se apresentam polarizadas conforme era esperado. Como no rubi, a transição $^4A_2 - ^4T_2$ deve se apresentar parcialmente polarizada, o que é confirmado pela figura 13.

Calculando $g\beta H$ pela separação dos picos de luminescência podemos estimar λ usando os resultados de absorção, e obtemos $\lambda \sim 20 \text{ cm}^{-1}$.

(1) Em segunda ordem podemos ter, por exemplo, a ação da distorção trigonal e da interação spin-órbita para o nível 2E ; isto resulta no rubi em uma separação de linhas da ordem de 30 cm^{-1} ; porém, a separação dos níveis fundamentais do GdAlO_3 pelo campo local é da ordem de 20 cm^{-1} .

Figura 23. Modelo de níveis para o cromo em GdAlO_3

III.1.4. Decaimento do Estado Excitado

Como a transição $^2E \rightarrow ^4A_2$ é proibida na aproximação dipolar elétrica, ela só ocorre ou por perturbação da simetria local ou por transições dipolares magnéticas ou quadrupolares e létricas. Estas duas últimas são desprezíveis no nosso caso, já que resultam cerca de cinco vezes menores que a probabilidade de transição observada no aluminato de gadolínio.

Com a montagem descrita anteriormente, medimos a vida média em função da temperatura, e os resultados são apresentados na figura 18, tanto para o cristal I quanto para o II. Aqui cabe o comentário já feito sobre os problemas do cristal I, e para ilustrar a interferência dos pares, temos também na figura 18 um resultado típico do decaimento luminescente de I, on de se observa a deformação inicial pela presença dos pares. Este comportamento não foi observado no cristal II. Os grandes er ros observados se explicam por estes problemas, bem como o pro cessamento manual dado aos resultados, dada a impossibilidade do acoplamento com um computador.

Porém, é inequívoca a variação da vida média abaixo da transição de fase, enquanto ela é constante acima desta, pelo menos até 70 K. Dado ser este fato também inequacionado, tentamos obter alguma expressão fenomenológica que explicasse o comportamento observado; porém, o erro experimental não auto riza a afirmação de ser ela a única.

A suposição que nos pareceu mais consistente é da for ma:

Figura 24. Probabilidade de transição em função da temperatura

Figura 25. Curva de decaimento à 8 K. Notar a anomalia no início do decaimento.

$$w = w_0 \left| 1 + \beta \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^2 \right|, \quad T < T_c$$

$$w = w_0, \quad T > T_c$$

Esta função está desenhada na figura 18, para:

$$w_0 = 62s^{-1}$$

$$\beta = 0.5$$

$$a = 0.62$$

Notar na figura 12, que as bandas de absorção também variam de intensidade à baixas temperaturas, aproximadamente na mesma proporção.

Outra análise fenomenológica pode ser feita para a probabilidade de transição à temperaturas maiores que 4K. Para tanto, usamos as expressões que dão a probabilidade de transição ${}^4A_2 - {}^2E$ em função das probabilidades de ${}^4A_2 - {}^4T_2$ (que suporemos proporcional à distorção trigonal) e de interação spin-órbita (que suporemos a mesma para o cromo em rubí e em aluminato de gadolínio). Com estas considerações podemos relacionar a separação devida ao campo trigonal mais spin-órbita com a probabilidade de transição ${}^4A_2 - {}^2E$:

$$\frac{w_{Gd}}{w_{rubí}} = \left(\frac{\lambda_{Gd}}{\lambda_{rubí}} \right)^2$$

onde λ_{Gd} é a separação das componentes $2\bar{A}$ e $\bar{E}$ do nível 2E . Substituindo os valores conhecidos para w_{Gd} , $w_{\text{rubí}}$ e $\lambda_{\text{rubí}}$, obtêm-se $\lambda_{\text{Gd}} \sim 18 \text{ cm}^{-1}$, similar ao obtido anteriormente. Desta forma, podemos admitir a maior vida média do cromo em aluminato de gadolínio à menor distorção cristalina. Este mesmo resultado foi obtido para o aluminato de lantânio com cromo.

III.2. PARES DE CROMO

Nota-se facilmente que a explicação das propriedades dos íons isolados ainda não foi alcançada. Caso tratemos de dois íons interagindo, então, o problema torna-se complicadíssimo.

Porém, não só no aluminato de gadolínio, como também no rubí, aluminato de lantânio e outros cristais, o espectro de pares de cromo é pouco entendido, mas vamos apresentar aqui alguns resultados obtidos, sem nos determos em sua completa explicação.

Para estas medidas usamos o cristal I.

III.2.1. Absorção

Na figura 19 temos o espectro de absorção dos pares à 7.340Å , 50K e na região de 3.600Å à 5K. O último apresenta um comportamento característico dos pares, que é a presença de linhas finas de absorção sobre o espectro do íon isolado. O primeiro, porém, apresenta um comportamento mais interessante, que é a variação da intensidade com a temperatura, conforme o

Figura 26. Espectro de absorção dos pares à 734nm, em função da temperatura. Transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_2$ $\rightarrow$ 4A_2 2E

Figura 27. Intensidade da transição ${}^4A_2 - {}^2E {}^4A_2$ em função da temperatura. A previsão teórica está desenhada para vários valores de J . $\lambda = 735\text{nm}$.

Figura 28. Espectro de absorção dos pares A ~ 360nm.

gráfico da figura 28. Isto não é exclusivo à esta linha, sendo que outras, a mais altas energias, também são afetadas pela temperatura. Este fenômeno já foi tratado em [20], e com ele determinamos a constante de interação de troca J em 80 cm^{-1} .

Devido à má-formação cristalina, não pudemos realizar medidas de absorção com luz polarizada, mas outro fenômeno observado foi a existência de uma banda larga sob a linha de absorção dos isolados, fato ao qual nos referiremos à frente.

III.2.2. Espectro de Excitação

Com as montagens descritas em II.3., obtivemos o espectro de excitação dos pares, na figura 17, onde nota-se a presença das linhas já mencionadas. Em análise mais detalhada, temos na figura 29 o espectro de excitação dos pares; nota-se que a banda larga, mencionada na absorção, é característica dos pares. Também obtivemos o espectro de excitação da linha em $7.340 \text{ \AA}$ a várias temperaturas, e suas intensidades estão marcadas no gráfico da figura 28.

III.2.3. Espectro de Luminescência, Vida Média e Transferência de Energia

Usando a montagem descrita em II.4., obtivemos o espectro de luminescência dos pares com alta resolução excitando-os à $5.140 \text{ \AA}$. O resultado, (ver figura 30), exibiu uma estrutura na linha de luminescência, sendo esta formada por duas linhas separadas de $1 \text{ \AA}$.

Um resultado interessante foi obtido com o cristal II, que apresenta também uma luminescência dos pares, apesar de mui

Figura 29. Espectro de excitação dos pares à várias temperaturas. As curvas foram deslocadas para maior clareza.

Figura 30. Espectro de luminescência dos pares. Luz emitida se propaga em e .

to fraca. Estes picos exibem luminescência polarizada, sendo que as intensidades em função das direções de polarização estão na figura 30..

Outro ponto interessante observado na luminescência dos pares foi a variação da intensidade, que *decrece* com a temperatura abaixo da transição de fase do aluminato de gadolínio, ao contrário do que ocorre com os isolados. Uma explicação seria o aumento da vida média, mas sua medida mostra que ela é razoavelmente constante e valendo ~ 1 ms. A este fato adiciona-se a interferência da concentração de cromo na vida média dos isolados, e somos levados a crer que temos um mecanismo de transferência de energia entre os íons isolados e os pares, de modo que se a vida média dos isolados diminui, a probabilidade de transferência também diminui, e o resultado é uma queda na intensidade da luminescência dos pares.

Dados os resultados obtidos no espectro de excitação dos pares, aparentemente este é um caso de transferência ressonante de energia, ou seja, já que os pares têm bandas de absorção sobre as bandas de luminescência dos isolados, não necessitamos de fonons como intermediários para a transferência de energia. Porém, dada às características magnéticas da matriz e do acoplamento dos pares, bem como a complexidade total do fenômeno, este mecanismo pode ser mais complicado.

CAPÍTULO IV

IV.1. CONCLUSÃO

Podemos resumir assim os resultados deste trabalho:

- 1º) Apesar do modelo de interação de troca explicar os comportamentos das linhas de luminescência do íon cromo em aluminato de gadolínio, tal não ocorre com a absorção, especialmente a transição $^4A_2 \rightarrow ^2E$. Para superar este impasse, fizemos uma substituição direta dos resultados neste cristal nas equações obtidas para o rubi, pressupondo um campo local. Os resultados foram:
- a) Assumindo a mesma interação spin-órbita bem como posição de linhas (aproximação razoável) obtivemos para o nível 2E uma separação em dois subníveis ($2\bar{A}$ e $\bar{E}$) de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$.
 - b) Usando os resultados de vida média para temperaturas maiores que $4K$, obtivemos para a mesma separação um valor de cerca de 18 cm^{-1} , concordando com o anterior.
 - c) Os picos de absorção resultante deste modelo apresentam um comportamento com a polarização similar ao observado.
 - d) Os picos de luminescência não estão suficientemente entendidos.

- 29) Os resultados para pares de cromo não estão suficientemente entendidos, porém, podemos dizer que:
- a) existe um mecanismo de interação entre os pares e os íons isolados de cromo, que possibilita uma transferência não-radiativa de energia do segundo para o primeiro;
 - b) existem pelo menos duas posições não-equivalentes para os pares nesta matriz cristalina, causadoras da polarização e divisão do pico de luminescência a $7.360 \text{ \AA}$;
 - c) com a absorção em ultravioleta, vimos a possibilidade do estudo mais profundo dos estados duplamente excitados dos pares.

IV.2. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- 19) Medida de absorção óptica com alta resolução (melhor que $1.5 \text{ \AA}$) e com polarização.
- 29) Medida do espectro de excitação a alta resolução, com a nova técnica descrita em II.3.
- 39) Medida de vida média em função da temperatura com alta precisão, para incorporar novos elementos na descrição do sistema abaixo da temperatura de Neel.

- 49) Todas as medidas anteriores em função do campo magnético. Medidas da luminescência já estão sendo feitas sob estas condições, pelo professor H. Paneppuci.
- 59) Uma teoria específica para a deformação do aluminato de gadolínio e a incorporação da interação de troca como perturbação de mesma ordem. Porém, esta não será desenvolvida por nós.

BIBLIOGRAFIA

- [1] - BALLHAUSEN, C.J. - *Introduction to Ligand Field Theory*.
McGraw-Hill, 1962.
- [2] - GRIFFITH, J.S. - *The Theory of Transition-Metals Ions*.
Cambridge University Press, 1964.
- [3] - TANABE, Y. e SUGANO, S. - J. Phys. Soc. Japan, 9 (1954),
753.
- [4] - SUGANO, S. e TANABE, Y. - J. Phys. Soc. Japan, 13 (1958),
880.
- [5] - Por exemplo, o $\text{EuAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$. Para este ver: van der Ziel,
J.P. e van Uitert, L.G., Phys.Rev.Letters, 21 (1968),
1334.
- [6] - BRAGG, L. - *Crystal Structures of Minerals*. Cornell
University Press. 1965.
- [7] - GELLER, S. e BALA, V.B. - *Acta Cryst.* 9 (1956), 1019.
Ver também:
Geller, S. - J. Chem. Phys., 24 (1956), 1236.
Geller, S. e Wood, E.A. - *Acta Cryst.* 9 (1956), 563.
- [8] - OHLMANN, R.C. ; MAZELSKY, R. e MURPHY, J. - *Technical
Report*, p.2. Westing house Laboratories (1967).
- [9] - de JONG, W.F. - *General Crystallography*. W. H. Freeman,
1959.
- [10] - CASHION, J.D. ; COOKE, A.H. ; HAWKES, J.F.B. ; LEASK,
M.J.M. ; THORP, T.L. e WELLS, M.R. - J. Appl. Phys.,
39 (1968), 1360. Ver também:
Blazey, K.W. e _ohrer, H. - Phys. Rev., 173 (1968), 574.
- [11] - HORNREICH, R.M. ; SCHEEL, H.J. e SHARON - Phys. Rev. B ,
16 (1977), 1112.
- [12] - HAWKES; J. F. B. e LEASK, M. J. M. - J. Phys. C, 1 (1968),
165.
- [13] - MURPHY, J. e OHLMANN, R. C. - in "*Optical Properties of
Ions in Crystals*". Interscience Publishers, John Willey
& Sons, 1967.
Ver também:

Blazey, K.W. e Burns, G. - Proc. Phy. Soc. 91 (1967), 640.

- [14] - HELMAN, J. S. - J. Phys. Chem. Solids, 32 (1971), 251.
- [15] - HELMAN, J. S. ; CARVALHO, R. A. ; PANEPUCCI, H. ; TERRILE, M.C. ; AEGERTER, M.A. ; SOAREZ, E.- Sol. Stat. Comm., 31 (1979), 1015.
- [16] - DEXTER, D.L. - Phys. Rev., 126 (1962), 1962.
- [17] - DEXTER, D.L. - J. Chem. Phys., 21 (1953), 836.
- [18] - SCHAWLOW, A.L. ; WOOD, D.L. e CLOGSTON, A.M. - Phys. Rev. Letters, 3 (1959), 502.
- [19] - HEBER, J. ; HELIWEGE, K.H. ; LEUTLOFF e PLATZ, W. - Z. Physik, 246 (1971), 261.
- [20] - Além dos artigos mencionados em 19 ver: van der Ziel, J.P. - Phys. Rev. B, 4 (1971), 2888.

ERRATA

página 25, 3º parágrafo, 5ª linha: onde se lê "figura 11", ler "figura 13".

página 26, figura 12, tabela de parâmetros: acrescentar unidade " cm^{-1} ".

página 32, figura 17: onde se lê " $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ ", ler " $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ 1%".

página 39, nota de rodapé: onde se lê "a separação dos níveis fundamentais do GdAlO_3 pelo campo...", ler "a separação dos níveis fundamentais do cromo em GdAlO_3 pelo campo...".

página 42, figura 24: acrescentar na legenda " ${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$ " e " $\lambda_{\text{emissão}} = 726 \text{ nm}$ "

página 45, 4º parágrafo, 1ª linha: onde se lê "Na figura 19" ler "Nas figuras 26 e 28"

pagina 28, 3º parágrafo, 2ª linha: onde se lê "figura 13" ler "figura 17"