UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

*"ESTUDO DE DEFEITOS $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ EM KCl,
TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA E GANHO ÓPTICO"*

Márcia Müller

Tese apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos, para a obtenção do título de
Doutor em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - São Paulo

1994

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MARCIA MULLER** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10/03/1994

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Maximo Siu Li

Profa. Dra. Maria Cristina Torzillo

Prof. Dr. José Alberto Rodrigues Jordão

Profa. Dra. Ana Regina Blasi

Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Junior

RESUMO

O trabalho desta tese se concentra na caracterização óptica de cristais de KCl impurificados multiplamente com íons Yb^{2+} e com íons moleculares CN^- e OCN^- . Mostramos a existência de um acoplamento entre os íons Yb^{2+} e CN^- , que gera novas bandas de absorção superpostas às bandas conhecidas do Yb^{2+} isolado. A excitação óptica dessas novas bandas dá origem a uma forte emissão de banda larga em torno de 570 nm, e torna possível a emissão vibracional do CN^- em 4,8 μm por meio de transferência de energia eletrônica desde os íons Yb^{2+} acoplados.

A emissão visível de banda larga possui um tempo de decaimento fortemente dependente da temperatura, variando entre 56 e 315 μs para a faixa de temperatura entre 293 e 170 K. Para temperaturas inferiores a 170 K, o tempo de decaimento da fluorescência não segue o comportamento de uma única exponencial, indicando diferentes canais de decaimento.

A alta intensidade da emissão visível do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ à 300 K torna promissora a sua utilização em lasers de estado sólido sintonizáveis operando à temperatura ambiente. Medidas diretas de amplificação revelaram a existência de ganho óptico para essa emissão visível de banda larga resultante do acoplamento $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$. Para uma densidade de potência de bombeio de 1,35 W/cm^2 no centro da banda de absorção do defeito, foi obtido um valor de ganho de 0,59 cm^{-1} em 570 nm. Esse valor é comparável ao ganho na Alexandrita sob condições ideais de 100% de inversão de população.

ABSTRACT

The present work show the investigation of optical properties of Yb^{2+} , CN^- , OCN^- multiple doped KCl. It is shown the presence of a coupling effect between Yb^{2+} and CN^- through the observation of new absorptions bands, which are very different from free Yb^{2+} . The optical excitation of this bands results in a strong emission band at 570 nm, and it makes possible the CN^- vibrational emission at 4.8 μm through the electronic energy transfer from coupled Yb^{2+} .

The broad visible emission band has a strong temperature dependence decay time, which varies from 56 to 315 μs for the 293 to 170 K interval. For temperatures below 170 K, the fluorescence decay time shift its single exponential decay behavior to a more complex process, revealing different decay channels.

The high visible emission intensity from the $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ defect at 300 K, suggests its application in tunable solid state lasers. This possibility is better insured through the observation of the direct measurement of optical amplification, wich reveals the existence of optical gain for this broad visible emission. For a 1.35 W/cm^2 power density pump at the center of the absorption band of the coupled defect, it was obtained a gain of 0.59 cm^{-1} at 570 nm. This value is comparable to the gain in Alexandrite under an ideal 100% population inversion.

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meus agradecimentos a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho particularmente ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pela orientação, e ao Grupo de Crescimento de Cristais nas pessoas do Dr. Antônio Carlos Hernandez e do sr. J. Frigo que nos forneceram as amostras de KCl utilizadas. Também gostaria de agradecer aos técnicos das oficinas mecânica, de eletrônica, de óptica e da baixa temperatura, que tiveram uma grande colaboração na obtenção do material necessário para as medidas experimentais. Finalmente, à Fapesp, CNPq, CAPES e Finep pelo apoio financeiro cedido .

ÍNDICE

	pg.
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
ÍNDICE.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS.....	vii
CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TRABALHO.....	xii
I- INTRODUÇÃO HISTÓRICA.....	01
I.1- Íons Yb^{2+} em halogenetos alcalinos.....	02
I.1.1- Absorção óptica dos íons Yb^{2+} em halogenetos alcalinos.....	03
I.1.2- Emissão óptica dos íons Yb^{2+} em halogenetos alcalinos.....	06
I.2- Íons moleculares CN^- e OCN^- em halogenetos alcalinos.....	08
I.2.1- Íons moleculares CN^- em cristais de KCl.....	10
I.2.2- Íons moleculares OCN^- em cristais de KCl.....	11
I.3- Acoplamento e transferência de energia entre defeitos e íons moleculares CN^- em halogenetos alcalinos.....	12
I.3.1- Centros F e íons moleculares CN^- em halogenetos alcalinos.....	12
I.3.2- Impureza catiônica e íons moleculares CN^- em halogenetos alcalinos....	17
II- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	21
II.1- Preparação das amostras.....	22
II.2- Medidas de absorção óptica.....	23
II.3- Medidas de emissão óptica.....	23
II.3.1- Emissão óptica no visível.....	24
II.3.2- Emissão óptica no infravermelho.....	25
II.4- Medidas de excitação óptica.....	26
II.5- Medidas de tempo de decaimento da fluorescência.....	28

II.6- Medidas de amplificação.....	29
III- RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	35
III.1- Absorção óptica.....	36
III.2- Emissão óptica no visível.....	51
III.3- Espectros de excitação para a emissão visível.....	66
III.4- Tempo de decaimento para a emissão visível.....	69
III.5- Emissão vibracional do CN ⁻ em 4,8µm.....	73
III.6- Ganho óptico para a fluorescência visível.....	77
IV- CONCLUSÕES.....	81
V- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
REFERÊNCIAS.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

FIGURAS

Figura 01- Modelo simplificado do defeito em KCl, com os íons ocupando as posições normais da rede ⁶	03
Figura 02- Espectro de absorção do Yb^{2+} em matriz de KCl à temperatura ambiente (---) e à temperatura de Nitrogênio líquido (—) ²	04
Figura 03- Espectro de luminescência do $\text{NaCl}:\text{Yb}^{2+}$ para duas temperaturas diferentes ³	07
Figura 04- Ilustração mostrando a molécula CN^- em KCl e os seus modos vibração.....	10
Figura 05- Ilustração mostrando os modos normais de vibração do OCN^-	12
Figura 06- Diagrama dos níveis de energia dos centros $\text{F}_\text{H}(\text{CN}^-)$ em CsCl, com indicação do ciclo de excitação e relaxação desses centros ²⁰	15
Figura 07- Emissão do defeito $\text{F}_\text{H}(\text{CN}^-)$ em CsCl para duas temperaturas e duas concentrações ¹³ : a) 0,006% CN^- , 15 K; b) 0,006% CN^- , 112 K; c) 0,6% CN^- , 15 K; d) 0,6% CN^- , 36 K.....	16
Figura 08- Ilustração esquemática da estrutura microscópica dos defeitos CN^- em CsCl dando origem aos três modos vibracionais ¹⁶	19
Figura 09- Diagrama esquemático (vista lateral) do arranjo experimental utilizado para colher os espectros de fluorescência visível dos cristais.....	25
Figura 10- Diagrama esquemático (vista superior) do arranjo experimental utilizado para colher os espectros de fluorescência infravermelha dos cristais.....	26
Figura 11- Diagrama esquemático (vista superior) do arranjo experimental utilizado para colher os espectros de excitação das emissões no visível.....	27

Figura 12- Diagrama esquemático (vista lateral) do arranjo experimental utilizado para medir o tempo de decaimento da emissão visível dos cristais.....	29
Figura 13- Diagrama esquemático do cristal com uma região excitada de comprimento d e secção reta A	30
Figura 14- Diagrama esquemático (vista superior) do arranjo experimental utilizado para medidas de ganho óptico.....	32
Figura 15- Detalhe do sistema utilizado para medida de ganho óptico.....	33
Figura 16- Perfil de intensidade do feixe laser na posição do cristal.....	34
Figura 17- Espectros de absorção do cristal de $\text{KCl} + 1\% \text{YbCl}_3$, (a) à temperatura ambiente; (b,c) à temperatura de 5 K.....	37
Figura 18- Espectro de absorção IV dos íons moleculares CN^- e OCN^- no cristal de $\text{KCl} + 1\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$	39
Figura 19- Gráfico do coeficiente de absorção dos íons CN^- e OCN^- em três cristais diferentes crescidos com a mesma concentração nominal de KCN (1%).....	40
Figura 20- Espectros de absorção à temperatura ambiente para os cristais de $\text{KCl} + 1\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$ (—), $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$ (- - -) e $\text{KCl} + 0,1\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$ (----).....	42
Figura 21- Coeficiente de absorção para quatro bandas em cristais com diferentes concentrações de YbCl_3	44
Figura 22- Espectros de absorção do cristal de $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$ à temperatura ambiente antes dos tratamentos térmicos (—), depois do tratamento térmico à 900 K por 40 minutos seguido de resfriamento rápido (- - -), e aquecido novamente à 900 K por 40 minutos e resfriado lentamente ~ 24 horas (-----).....	45
Figura 23- Espectro de absorção do cristal de $\text{KCl} : \text{Yb}^{2+} : \text{OCN}^-$ à temperatura ambiente.....	46
Figura 24- Ajuste de Gaussianas para o espectro parcial de absorção do cristal	

de KCl + 0,5% YbCl ₃ + 1% KCN à 100 K.....	48
Figura 25- Espectros de absorção do cristal de KCl + 1% KCN + 0,5% YbCl ₃ , (a) à 300 K (—) e à 100 K (---); (b, c) à 5 K.....	49
Figura 26- (a) Espectros de emissão do KCl:Yb ²⁺ para bombeio com o laser de Kr ⁺ em 337,5 - 356,4 nm, nas temperaturas de 300 e 95 K (b) Diagrama esquemático mostrando os níveis de energia e as transições do íon Yb ²⁺ no KCl.....	52
Figura 27- Espectros de emissão do KCl + 0,5% YbCl ₃ + 1% KCN para bombeio com o laser de Kr ⁺ multilinhas UV (em 337,5 - 356,4 nm), nas temperaturas de 300 e 100 K.....	54
Figura 28- Espectros de emissão à temperatura ambiente do cristal de KCl + 0,5 % YbCl ₃ + 1 % KCN sem tratamento térmico (---), e após ter sido submetido a um tratamento térmico por 40 minutos à 900 K seguido de resfriamento rápido até a temperatura de Nitrogênio líquido (—).....	57
Figura 29- Espectros de emissão à temperatura ambiente para o cristal de KCl + 0,5%YbCl ₃ +1%KCN, e bombeio:(a) no UV (337,5-356,4 nm), (b) em 413,1 nm, (c) em 488 nm.....	59
Figura 30- Espectros de emissão para o cristal de KCl + 0,5%YbCl ₃ + 1%KCN para três temperaturas e bombeios em: (a) 413,1 nm, e (b) 488 nm.....	60
Figura 31- Gráfico da intensidade de pico da emissão em função da temperatura para os bombeios em: (a) 413,1 nm, e (b) 488 nm.....	61
Figura 32- Superposição dos espectros de emissão do cristal de KCl+0,5%YbCl ₃ + 1%KCN à temperatura de 100 K, para três comprimentos de onda de bombeio diferentes.....	63
Figura 33- Intensidade integrada de emissão em função da temperatura para a fluorescência do defeito Yb ²⁺ /CN ⁻ no cristal de KCl + 0,5%YbCl ₃ +1% KCN, com bombeio em 413,1 nm e em 488 nm.....	64
Figura 34- Espectros de excitação para a luminescência azul do KCl +1%YbCl ₃ ,	

a) T = 300 K, e b) T = 100 K.....	67
Figura 35- Espectros de excitação para a luminescência azul do KCl+0,5%YbCl ₃ + 1% KCN, a) T = 300 K, e b) T = 100 K.....	67
Figura 36- Espectros de excitação para a luminescência amarela do KCl+ 0,5%YbCl ₃ + 1% KCN, (a) T = 300 K, e b) T = 100 K.....	68
Figura 37- Gráfico do logaritmo da intensidade de emissão contra tempo para a observação do tempo de decaimento do sistema sem amostra.....	69
Figura 38- Gráfico do logaritmo da intensidade de emissão contra tempo para a banda II do Yb ²⁺ isolado na matriz de KCl, à temperatura de 300 e 100 K, e bombeio multilinhas UV.....	70
Figura 39- Gráfico do logaritmo da intensidade de emissão contra tempo para a emissão amarela, à temperatura de 293 e 100 K, e bombeio em 413,1 nm.....	71
Figura 40- Gráfico dos valores de tempo de decaimento da luminescência amarela em função da temperatura.....	73
Figura 41- Espectros de emissão vibracional do CN ⁻ no cristal de KCl + 0,5%YbCl ₃ + 1%KCN sob bombeio do laser de Kriptônio em 413,1 nm, à 300 K (---) e à 100 K(—).....	74
Figura 42- Intensidade integrada da emissão vibracional do íon CN ⁻ em função da temperatura.....	76
Figura 43- Gráfico da dependência da intensidade de emissão com o comprimento da região excitada para três densidades de potência diferentes. As linhas contínuas são o resultado do ajuste dos pontos experimentais feito por meio da equação 10.....	78

TABELAS

Tabela I- Posições das bandas do Yb ²⁺ em KCl à temperatura de N ₂ líquido, obtidas experimentalmente ² .(*) Posições obtidas pelo espectro

da figura 2.....	05
Tabela II- Valores da concentração dos íons CN^- e OCN^- em três cristais diferentes, crescidos com a mesma concentração nominal de KCN (1 %).....	41
Tabela III- Coeficientes de absorção para algumas das bandas do cristal de KCl + 0,5 % YbCl_3 + 1 % KCN, antes e depois do tratamento térmico à 900 K seguido de resfriamento rápido até a temperatura de N_2 líquido.....	50
Tabela IV- Tempos de decaimento da emissão amarela para diferentes temperaturas.....	72

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TRABALHO

O conteúdo desta tese diz respeito à caracterização óptica de defeitos Yb^{2+} e $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ em cristais de KCl. Essa caracterização foi feita com o auxílio de diferentes técnicas experimentais de medidas. Realizamos medidas de absorção e emissão ópticas nas regiões espectrais do UV, VIS e IV. Além disso, obtivemos os espectros de excitação óptica, os tempos de decaimento de fotoluminescência e valores de ganho para a emissão visível do cristal. Com o auxílio dessas técnicas experimentais e de diferentes tratamentos térmicos, foi realizado um estudo comparativo dos resultados obtidos para cristais com diferentes dopagens e concentrações de impurezas. Para facilitar o entendimento dos resultados obtidos, no primeiro capítulo dessa tese é feita uma introdução teórica, onde são relatadas as características ópticas dos íons Yb^{2+} , CN^- e OCN^- em halogenetos alcalinos. Neste capítulo também é feito um apanhado geral do que existe na literatura sobre acoplamento e transferência de energia entre defeitos e íons moleculares CN^- nesses cristais.

No capítulo seguinte são descritas em detalhes as técnicas utilizadas no estudo dos cristais, com a apresentação de diagramas esquemáticos das montagens experimentais.

Finalmente no capítulo III são mostrados e discutidos os resultados obtidos por meio das medidas experimentais, e nos capítulos seguintes são apresentadas as conclusões e sugestões para a continuidade do trabalho.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO HISTÓRICA

I.1- Íons Yb^{2+} em halogenetos alcalinos

A falta de lasers de estado sólido sintonizáveis operando na região visível do espectro, tem motivado o estudo das propriedades ópticas de íons de terras raras, divalentes, em diferentes compostos. As suas largas e intensas bandas de absorção e emissão tornam esses íons bons candidatos à meio ativo para lasers de estado sólido sintonizáveis. Como consequência, têm sido realizado um grande número de trabalhos sobre as propriedades ópticas dos íons de terras raras Eu^{2+} , Sm^{2+} e Yb^{2+} em cristais de halogenetos e fluoretos alcalinos^{1, 2, 3, 4, 5}.

A introdução de um cátion divalente à uma rede de halogeneto alcalino resulta na formação de complexos de cátions divalentes e uma vacância catiônica, presente na rede para realizar uma compensação de carga.

O eixo *impureza - vacância* é um eixo rotação de ordem dois orientado ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ da rede do halogeneto alcalino. Assim, o íon substitucional Yb^{2+} ocupa um sítio de simetria C_{2v} nos halogenetos alcalinos, uma vez que o defeito não tem um centro de inversão.

Na figura 1 é apresentado um modelo simplificado do defeito com os íons localizados nas posições normais da rede.

No entanto, na vizinhança do defeito ocorrem alguns deslocamentos iônicos das posições normais da rede, devidos às diferenças de carga entre o defeito e o íon normal da rede.

Contudo, é observado para transições de dipolo elétrico que a configuração excitada sofre uma perturbação negligenciável por causa da vacância. Consequentemente, a configuração atua como se a simetria do sítio fosse efetivamente a do grupo octaédrico O_h . Este comportamento pode ser compreendido, uma vez que é esperado que o elétron no orbital excitado interaja predominantemente com os ânions vizinhos mais próximos coordenados octaédricamente.

Figura 1- Modelo simplificado do defeito Yb²⁺ em KCl, com os íons ocupando as posições normais da rede⁶.

O íon Yb²⁺ tem configuração fundamental 4f¹⁴, e o seu espectro de absorção UV surge de transições para estados da configuração 4f¹³5d. O estado fundamental 4f¹⁴ é representado por A_{1g}. Os 20 níveis do íon livre, associados com a configuração 4f¹³5d, são decompostos pelo campo cristalino octaédrico em 58 níveis. Transições de dipolo elétrico são permitidas somente entre o estado fundamental e os níveis Γ₄. Portanto, ocorrem para os 18 estados T_{1u}(¹P). O termo atômico mais baixo ³P₂ resulta nos estados E_u e T_{2u}, porém as transições provenientes do fundamental são proibidas por dipolo elétrico.

I.1.1- Absorção óptica dos íons Yb²⁺ em halogenetos alcalinos

O espectro de absorção do íon Yb²⁺ apresenta características semelhantes em diferentes matrizes de halogenetos alcalinos. Devido ao fato do nosso interesse estar voltado para o comportamento do íon Yb²⁺ na matriz de KCl, somente esse caso será discutido aqui.

O espectro de absorção do íon Yb^{2+} em KCl consiste de 10 bandas na região UV do espectro situadas abaixo de 400 nm, conforme pode ser visto na figura 2².

Figura 2- Espectro de absorção do Yb^{2+} em matriz de KCl à temperatura ambiente (---) e à temperatura de Nitrogênio líquido (—)².

Com a diminuição da temperatura, 8 dessas bandas estreitam levemente e sofrem um pequeno desvio na posição para maior ou menor energia. Na tabela I estão listadas as posições dessas bandas à temperatura de N_2 líquido, obtidas

experimentalmente. Não existe mudança aparente na área total da absorção, indicando que o espectro está associado com transições permitidas. As outras duas bandas designadas por E_1 e E_2 comportam-se de forma diferente com respeito às mudanças na temperatura. Estas bandas exibem um maior estreitamento e um maior desvio nas suas posições, sempre para maiores energias. Os autores da referência 2 sugeriram que as bandas E_1 e E_2 não são devidas à transições $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ embora estejam ligadas ao íon Yb^{2+} , e supuseram que a presença dessas bandas é consequência de covalência².

BANDA	λ (nm)
A ₁	375,6
A ₂	337,2
B ₁	278,0
B ₂	270,5
B ₃	256,0
C ₁	242,0
D ₁	202,5
D ₂	197,3
E ₁	~ 302 (*)
E ₂	~ 230 (*)

Tabela I- Posições das bandas do Yb^{2+} em KCl à temperatura de N_2 líquido, obtidas experimentalmente². (*) Posições obtidas pelo espectro da figura 2.

Algumas destas bandas de absorção apresentam séries de estrutura vibrônica, quando as medidas são realizadas em temperaturas próximas à de Hélio líquido⁶. A frequência vibracional, obtida por meio do intervalo entre linhas sucessivas, se superpõe a região de frequência dos fônons da rede. Isto indica que os níveis eletrônicos correspondentes estão acoplados com os modos vibracionais da rede em

regiões muito estreitas, e estas são as regiões onde ocorrem ressonâncias no espalhamento dos fônons (modos pseudo-localizados). A estrutura vibrônica aparece nas bandas de menor energia do espectro de absorção. Para uma dada banda as linhas são mais estreitas no lado de menor energia, e alargam progressivamente com o aumento desta. Uma estrutura vibrônica semelhante ocorre para as bandas de emissão do Yb^{2+} nos halogenetos alcalinos. Na verdade, a série vibrônica não consiste de um único conjunto de linhas igualmente espaçadas. Dentro de um dado intervalo das linhas com maior espaçamento, estão contidas algumas linhas com intervalo menor, mas que também possuem espaçamento constante. Para o Yb^{2+} na rede cristalina do KCl, a diferença de frequência do intervalo maior é $\omega_1 = 208 \text{ cm}^{-1}$, enquanto que a do intervalo menor é $\omega_2 = 43 \text{ cm}^{-1}$. O caso do acoplamento *elétron-fonon* pode ser caracterizado pela intensidade da distorção dinâmica de rede, e pela intensidade do acoplamento da transição eletrônica com as vibrações da rede.

I.1.2- Emissão óptica dos íons Yb^{2+} em halogenetos alcalinos

Os únicos trabalhos que tratam sobre as propriedades de fluorescência do íon Yb^{2+} em halogenetos alcalinos, foram realizados por Tsuboi et al. em matriz de NaCl^{1,3}. A excitação das bandas de absorção do íon Yb^{2+} nesta matriz, produz duas bandas de emissão denominadas I e II, centradas em torno de 400 e 435 nm respectivamente. A banda I é muito mais fraca do que a banda II à temperatura ambiente. Porém, com a diminuição da temperatura ela aumenta, enquanto que a intensidade da banda II é drasticamente reduzida. Na figura 3 são mostrados os espectros de emissão para duas temperaturas diferentes.

A banda I é a imagem especular da banda de absorção mais baixa permitida por dipolo elétrico. Portanto, esta banda de emissão é assumida ser a transição permitida desde o nível excitado mais baixo T_{1u} para o nível fundamental A_{1g} , enquanto que a banda II corresponde às transições proibidas à partir dos estados E_u e T_{2u} .

Figura 3- Espectro de luminescência do $\text{NaCl}:\text{Yb}^{2+}$ para duas temperaturas diferentes³.

Neste cristal, as bandas de emissão mostram a mesma estrutura vibracional das bandas de absorção em baixas temperaturas (próximas à temperatura de Hélio líquido), com uma frequência associada da ordem de 210 cm^{-1} .

Por outro lado, o espectro de excitação é o mesmo para as duas bandas, indicando que ambas surgem de um íon Yb^{2+} ocupando um único sítio na rede de NaCl.

As bandas I e II no NaCl não apresentam nenhum desvio no pico ou separação com a variação da temperatura, sugerindo que somente estas duas bandas são produzidas pela excitação da banda de absorção do Yb^{2+} . Esta hipótese é reforçada pelo fato de cada uma das bandas apresentar uma única curva de decaimento para várias temperaturas entre 15 e 300 K. A banda I tem um tempo de vida de no máximo $3 \mu\text{s}$ à 50 K, enquanto que o tempo de vida da banda II varia de $1860 \mu\text{s}$ à 15 K para $282 \mu\text{s}$ à 300 K. Esta variação no tempo de vida da banda II com a temperatura não é causada por nenhum processo paralelo de perda por radiação, uma vez que a soma das

intensidades das duas bandas permanece constante, o que implica em uma eficiência quântica constante para a emissão.

Por outro lado, ao contrário do que acontece no NaCl, em cristais de SrCl_2 dopados com íons Yb^{2+} foi observado que a banda II é a resultante de duas componentes : uma rápida 50 (250) μs e uma lenta 520 (1300) μs à 300 (85) K^7 . Este comportamento, juntamente com o longo tempo de decaimento da emissão, sugere que esta fluorescência ocorra à partir dos níveis metastáveis E_u e T_{2u} .

I.2- Íons moleculares CN^- e OCN^- em halogenetos alcalinos

É esperado que as moléculas em um cristal tenham orientações discretas de equilíbrio. Quase todas as características observadas com íons CN^- em halogenetos alcalinos podem ser explicadas por meio de um potencial co-senoidal de dois poços. Uma descrição quantitativa mais realística pode ser obtida usando um potencial tridimensional de simetria octaédrica. O potencial é da forma⁸:

$$V = \frac{V_0}{2}(1 - \cos 2\theta) \quad (1)$$

A equação de Schrödinger para este potencial é conhecida como equação de Mathieu e pode ser resolvida exatamente.

Quando $kT \ll V_0$, as moléculas ocupam estados com energia abaixo do topo da barreira de potencial rotacional. Na aproximação harmônica estes estados correspondem àqueles do oscilador harmônico, dados por:

$$hc\nu_n^{kb} = hc\nu_0^{kb} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

com

$$\nu_0^{vb} = 2\sqrt{V_0 B} \quad (3)$$

onde ν_0^{vb} é a frequência libracional (oscilatória) fundamental em cm^{-1} , e $B = h/8\pi^2 cI$ é a constante rotacional em cm^{-1} .

Cada nível do oscilador harmônico sofre uma separação devido à possibilidade de tunelamento quântico-mecânico através da barreira.

No espectro vibracional do infravermelho próximo, as transições mais fortes são aquelas que não envolvem trocas no número quântico libracional. Portanto são elas que dão origem às transições com $\Delta n = 0$, que são chamadas de rama Q.

Devido à anarmonicidade, são permitidas fracas transições com $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \dots$. Estas transições fazem com que apareça uma sucessão de linhas igualmente espaçadas, as quais decrescem de intensidade com o fator $(\nu_0^{vb}/2B)^{-\Delta n}$.

Os auto-estados com energias grandes comparadas com V_0 , correspondem àqueles conhecidos para moléculas livres.

Os níveis de energia para o rotor livre são dados por:

$$\nu_J^{rot} = BJ(J+1) \quad (4)$$

onde J é o número quântico rotacional. Cada nível tem degenerescência igual a $(2J+1)$, e as regras de seleção para o rotador vibrante são dadas por $\Delta J = \pm 1$. As transições com $\Delta J = +1$ e $\Delta J = -1$ dão surgimento as ramos R e P respectivamente, enquanto que as transições com $\Delta J = 0$ (rama Q) são agora proibidas.

A forma da banda vibracional-rotacional é fortemente determinada pela população térmica dos níveis rotacionais.

I.2.1- Íons moleculares CN^- em cristais de KCl

A molécula de CN^- possui uma forma elipsoidal, com semi-eixo menor igual a 1,78 Å e semi-eixo maior de 2,15 Å. Ela entra na rede cristalina de KCl na posição substitucional do íon Cl^- (raio iônico da ordem de 1,81 Å) sendo orientada ao longo das direções cristalográficas $\langle 111 \rangle$ ⁹.

Moléculas de CN^- em KCl realizam movimentos reorientacionais num campo cristalino muito fraco, e podem também tunelar quanticamente através das barreiras entre as oito direções equivalentes $\langle 111 \rangle$ com uma grande separação de tunelamento ($\Delta \sim 1,2 \text{ cm}^{-1}$)¹⁰.

A figura 4 indica os valores dos números de onda dos modos de vibração dos íons moleculares CN^- no KCl.

Figura 4- Ilustração mostrando a molécula CN^- em KCl e os seus modos de vibração.

A barreira de potencial permite que moléculas de CN^- isoladas em matrizes de halogenetos alcalinos, realizem movimentos de reorientação nos seus sítios da rede em praticamente todas as temperaturas.

Em altas temperaturas ($kT \gg V_0$), acima de 60 K no KCl, é possível um movimento rotacional quase livre, e são observadas as ramas P e R características. Neste caso o espectro de absorção consiste de uma banda larga com estrutura dupla em torno de 2088 cm^{-1} .

À temperaturas muito baixas ($kT \ll V_0$), as moléculas ainda realizam movimentos oscilatórios, e o espectro vibracional consiste de uma rama Q intensa (pico estreito em torno de 2088 cm^{-1}), e linhas satélites fracas separadas da fundamental por múltiplos inteiros da frequência librional ν_0^{lb} (bandas libracionais Stokes e anti - Stokes). Em temperaturas intermediárias têm-se as ramas Q , P , e R com intensidades comparáveis.

Por meio da separação entre os máximos das ramas P e R ($\Delta\nu_{RP}$) em função da temperatura, pode-se determinar a constante rotacional de forma aproximada, usando a relação:

$$\Delta\nu_{RP} = \sqrt{\frac{8BkT}{hc}} \quad (5)$$

onde B é a constante rotacional. Para o KCl foi encontrado o valor de $B=1,36 \text{ cm}^{-1}$.

1.2.2- Íons moleculares OCN^- em cristais de KCl

O crescimento de cristais de KCl com KCN, pode introduzir de forma não intencional íons moleculares OCN^- na matriz. Estes íons geram uma série de linhas estreitas de absorção na região infravermelha do espectro próximas à banda do CN^- .

O íon molecular OCN^- apresenta a forma linear, com o carbono ocupando a posição central, e seu tamanho é de aproximadamente $2,40 \text{ \AA}$.

No KCl o OCN^- ocupa a posição substitucional do íon Cl^- , e se encontra orientado nas direções $\langle 100 \rangle$. Na figura 5 são mostrados os três modos normais de vibração do íon molecular OCN^- na matriz e suas respectivas energias¹¹.

O modo de flexão é duplamente degenerado ($\nu_2 = \nu_4$), uma vez que o OCN^- pode vibrar em dois planos ortogonais equivalentes. Por outro lado, o momento de dipolo resultante para o modo longitudinal assimétrico (ν_3) é muito maior do que os momentos de dipolo dos modos de flexão (ν_2) e longitudinal simétrico (ν_1). Isto implica numa probabilidade muito maior para a absorção do modo ν_3 .

Figura 5- Ilustração mostrando os modos normais de vibração do OCN^- .

I.3- Acoplamento e transferência de energia entre defeitos e íons CN^- em halogenetos alcalinos

I.3.1- Centro F e íons moleculares CN^- em halogenetos alcalinos

A existência de acoplamento entre centros F e íons moleculares CN^- em cristais de KCl foi descoberta por Lüty et al. em 1983¹². A característica mais importante deste acoplamento é a observação da emissão vibracional dos defeitos moleculares CN^- , induzida pela excitação óptica dos centros F vizinhos. A energia de excitação eletrônica dos centros F é parcialmente transferida para o modo de estiramento do defeito CN^- , produzindo a emissão vibracional deste em torno de 4,8 μm . Com esta descoberta, foi introduzida uma nova classe de materiais para o desenvolvimento de lasers vibrônicos^{13,14,15}.

Nos cristais de KCl, a associação entre os centros F e os defeitos CN⁻ se dá entre os íons localizados nos sítios vizinhos mais próximos. A caracterização do defeito resultante (centro F_H(CN⁻)) é feita por meio da sua absorção e emissão eletrônica, e da sua emissão vibracional. As bandas resultantes das transições eletrônicas do centro F_H(CN⁻) são levemente alargadas e deslocadas para menores energias com relação às bandas do centro F. O deslocamento observado foi atribuído a uma expansão local da rede, e o alargamento a uma separação não resolvida da transição 1s → 2p de degenerescência 3 do elétron F.

A excitação eletrônica dos defeitos F_H(CN⁻), produz uma transferência de energia *eletrônica-vibracional* (e-v) no modo de estiramento (v) do defeito CN⁻, criando uma distribuição de população N_v nos seus vários níveis vibracionais. Após esta transferência, os defeitos CN⁻ excitados decaem por um processo de cascata, gerando uma fluorescência vibracional v → v-1 na região em torno de 4,8 μm. O espectro de emissão é formado por bandas estreitas separadas por Δv = 25 cm⁻¹, que corresponde ao desvio dos consecutivos estados de oscilador descritos por um potencial de Morse¹⁶.

Apesar dos diversos estudos realizados em diferentes matrizes^{12,13,17,18}, a natureza do mecanismo de transferência de energia e-v desde os centros F para os íons CN⁻ ainda não foi completamente compreendida.

Embora os defeitos F_H(CN⁻) tenham sido observados primeiramente em cristais de KCl (estrutura fcc), a grande maioria dos estudos sobre o comportamento destes defeitos foram realizados em cristais de CsCl (estrutura bcc). Isso ocorreu devido às diferentes eficiências existentes na transferência de energia entre o centro F e o CN⁻ para estas duas matrizes. No CsCl a transferência de energia se mostrou mais eficiente do que no KCl.

Para o KCl, a associação de um CN⁻ à um centro F na direção <110> muda apenas levemente a absorção e emissão eletrônicas do centro F, e somente uma pequena fração da energia de excitação eletrônica é transferida para energia vibracional do CN⁻.

No cristal de CsCl o acoplamento entre o centro F e o defeito CN⁻ é mais forte e separa o estado 2p, gerando duas bandas de absorção.

Nestes cristais, após a conversão $F \rightarrow F_H$ a emissão eletrônica do centro F (LO ou luminescência óptica) é totalmente suprimida e substituída pela forte emissão do CN⁻ em 4,8 μm (LV ou luminescência vibracional). A excitação óptica das bandas de absorção do centro $F_H(\text{CN}^-)$ produz uma rápida relaxação não radiativa do elétron (RC ou relaxação configuracional) com transferência de energia para o modo de estiramento do CN⁻¹³.

Nos trabalhos realizados com cristais de halogenetos alcalinos com centros de defeitos $F_H(\text{CN}^-)$, foi sugerida a possibilidade da transferência de energia *eletrônica - vibracional* (e-v) ocorrer durante o processo de emissão do centro F^{13,17}. Desta forma, a máxima probabilidade de transferência de energia e-v ocorre preferencialmente para os estados $v = 3$ ou 4 dos defeitos CN⁻, uma vez que a energia de emissão do centro F está em torno de 1,2 eV.

Esta suposição teve uma forte comprovação com a utilização da técnica de espectroscopia de ressonância Raman^{13,19}. A utilização desta técnica permite identificar qual nível vibracional é mais densamente populado pela transferência de energia *eletrônica - vibracional* (e-v).

Após a excitação, o centro F sofre uma rápida relaxação configuracional (RC), e a energia é transferida para os níveis vibracionais do CN⁻ (excitação primária), que permanecem populados por um longo período de tempo da ordem de 10^{-2} s. Este comportamento permite que seja feita rapidamente (em um período de tempo $<10^{-2}$ s) uma nova excitação eletrônica do centro $F_H(\text{CN}^-)$ (excitação secundária), com subsequente transferência de energia para os níveis vibracionais ainda populados do CN⁻. Desta forma, o espectro de ressonância Raman anti-Stokes fornece as populações dos vários estados excitados do CN⁻.

Na figura 6 é mostrado um diagrama dos níveis de energia para o cristal de CsCl, mostrando o ciclo de excitação e relaxação do centro $F_H(\text{CN}^-)$.

Figura 6- Diagrama dos níveis de energia dos centros $F_H(CN^-)$ em CsCl, com indicação do ciclo de excitação e relaxação desses centros²⁰.

Em cristais de CsCl com baixa concentração (0,006% de CN^-), o espectro de luminescência mostra o surgimento de várias bandas deslocadas para menores energias com relação à emissão do CN^- isolado (figura 7a)¹³. Estas bandas são interpretadas como as transições $v \rightarrow v-1$ a partir dos estados vibracionais mais baixos do CN^- acoplado, e se mostram resolvidas para temperaturas abaixo de 120 K (figura 7b).

Figura 7- Emissão do defeito $F_H(CN^-)$ em CsCl para duas temperaturas e duas concentrações¹⁸: a) 0,006% CN^- , 15 K; b) 0,006% CN^- , 112 K; c) 0,6% CN^- , 15 K; d) 0,6% CN^- , 36 K.

Nos cristais com altas concentrações (0,6% de CN^-), o espectro de emissão à 15 K é similar ao apresentado por cristais com baixa concentração de CN^- , mas contém uma banda adicional na posição do defeito isolado (ou livre) CN^- (figura 7c). Com o acréscimo da temperatura para 36 K, as bandas de emissão do CN^- acoplado sofrem um forte decréscimo na sua intensidade, enquanto que a intensidade da banda 1-0 do defeito CN^- isolado aumenta (figura 7d). O decréscimo é maior para as bandas correspondentes às transições a partir dos estados vibracionais mais baixos. Este comportamento é explicado pela existência de uma transferência de energia v-v desde os CN^- acoplados para os defeitos CN^- isolados. Para uma alta densidade de defeitos

CN⁻ a excitação dos CN⁻ acoplados, por meio de transferência de energia e-v, pode ser transferida para os defeitos CN⁻ isolados mais abundantes com o auxílio de energia de ativação térmica. Como a frequência do modo de estiramento do defeito CN⁻ isolado é cerca de 10 cm⁻¹ superior à frequência do íon CN⁻ acoplado ao centro F, é necessária uma energia de fônon extra para que o processo de transferência v-v ocorra. Isto explica a drástica dependência com a temperatura para a conversão da emissão vibracional do defeito F_H(CN⁻) em emissão do CN⁻ isolado.

Nos cristais com alta concentração de CN⁻, o espectro à temperaturas mais elevadas consiste de uma banda não resolvida, devido ao fato da molécula de CN⁻ isolada realizar reorientações nas suas direções equivalentes, apresentando um comportamento rotacional quase livre. Por outro lado, os defeitos CN⁻ acoplados sofrem um alinhamento orientacional, que reduz os graus de liberdade da molécula, e faz com que as suas bandas vibracionais permaneçam estreitas com o aumento da temperatura. No entanto, a intensidade destas transições é diminuída devido ao aumento da transferência v-v, e elas não são observadas no espectro.

I.3.2- Impureza catiônica e íons moleculares CN⁻ em halogenetos alcalinos

Num trabalho recente²¹, foi observada a emissão vibracional do CN⁻ em um cristal de KCl:Ti³⁺:CN⁻ após a excitação dos íons Ti³⁺ vizinhos. Da mesma forma que ocorre para os centros F_H(CN⁻), o espectro de emissão é formado por várias bandas correspondentes às transições $v \rightarrow v-1$ do íon CN⁻. Na temperatura de 15 K, o espectro é formado pela banda do CN⁻ isolado, por uma série de linhas separadas de 25 cm⁻¹ atribuídas ao íon CN⁻ acoplado ao íon Ti³⁺, e por outra série de linhas que os autores atribuíram ao isótopo raro ¹³C¹⁴N⁻ ou à existência de duas configurações do complexo CN/Ti³⁺.

No CsCl com centros $F_H(CN^-)$ foram observadas as emissões vibracionais dos isótopos abundante $^{12}C^{14}N^-$ e raro $^{13}C^{14}N^-$, sendo que as transições devidas ao isótopo raro $^{13}C^{14}N^-$ puderam ser eliminadas com a diminuição da concentração¹³.

No KCN existem, ao lado do isótopo abundante $^{12}C^{14}N^-$ (98,5%) mais três isótopos raros (0,4% $^{12}C^{15}N^-$, 1,5% $^{13}C^{14}N^-$, e 0,006% $^{13}C^{15}N^-$), que possuem os níveis vibracionais deslocados para menores energias devido à grande redução da massa.

Quando um isótopo $^{12}C^{14}N^-$ se encontra em um sítio próximo ao outro isótopo $^{13}C^{14}N^-$ com energia vibracional inferior, um processo de transferência de energia não ressonante ocorre²²:

Posteriores reações com outros isótopos excitados podem produzir excitação para estados vibracionais mais altos:

Devido ao fato de haver sobra de energia ΔE nas reações não ressonantes, o sentido indicado para a reação nas equações é favorecido frente às possíveis reações em sentido contrário por um fator igual a $\exp(\Delta E/kT)$. Portanto, mesmo em baixas temperaturas, transições para os níveis vibracionais mais altos são possíveis, produzindo um equilíbrio na distribuição das populações entre os dois estados vibracionais dos isótopos abundante e raro.

A existência de duas configurações para o complexo CN/defeito, foi observada por meio dos espectros de absorção de cristais de CsCl dopados com íons CN^- e impurezas cátion monovalentes K^+ e Rb^+ ²³. Nestes cristais são observadas, ao lado da banda de absorção do íon CN^- isolado com frequência ν_0 , outras duas bandas de absorção com frequências ν_1 e ν_2 . A estrutura heteronuclear do CN^- e os diferentes

cátions vizinhos ao longo do eixo do dipolo alinhado, removem a simetria de inversão criando duas configurações com frequências diferentes, conforme ilustrado na figura 8.

Figura 8- Ilustração esquemática da estrutura microscópica dos defeitos CN^- em CsCl dando origem aos três modos vibracionais²³.

A interação repulsiva do C e do N com os dois vizinhos diferentes Cs^+ e K^+ (ou Rb^+) produz dois deslocamentos diferentes do centro de massa do CN^- ao longo do eixo. Esse deslocamento fora de centro cria diferentes momentos de dipolo efetivos nos dois estados opostos, e consequentemente diferentes frequências de absorção vibracional.

Em outro trabalho, o acoplamento $\text{Eu}^{2+}/\text{CN}^-$ em cristais de KCl com dopagem dupla de Eu^{2+} e CN^- , foi visto resultar somente em uma nova emissão visível. Nenhuma emissão vibracional do CN^- foi relatada nestes cristais²⁴.

O trabalho da referência (25) é o único que relata a emissão vibracional do CN^- como resultado do acoplamento com impureza divalente. Foi visto que a agregação $\text{Pb}^{2+}/\text{CN}^-$ em cristais de KI leva, além da emissão do CN^- , ao aparecimento de uma nova banda de absorção no UV deslocada para maiores energias com relação a banda do Pb^{2+} isolado. Os autores atribuem a alta eficiência na formação dos pares

$\text{Pb}^{2+}/\text{CN}^-$ nestes cristais, ao fato dos íons Pb^{2+} apresentarem uma alta mobilidade, e à existência de uma vacância catiônica para a compensação de carga.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

II.1- Preparação das amostras

Na caracterização dos cristais foram usadas amostras crescidas no DFCM-IFQSC pelo Grupo de Crescimento de Cristais. O crescimento dos cristais foi feito em um cadinho de alumina de alta pureza e em atmosfera inerte. Foi usado o método de Czochralski com uma taxa de crescimento de 5 mm/h e uma velocidade de rotação de 25 rpm.

Conforme descrito no item 3 do capítulo I, diversos trabalhos existentes na literatura mostram a existência de interação entre íons moleculares CN^- e outras impurezas em halogenetos alcalinos, resultando em novas de absorção e emissão no espectro destes cristais e numa transferência de energia de excitação entre as impurezas. Portanto, o nosso interesse nos cristais de KCl dopados com íons Yb^{2+} e íons moleculares CN^- se concentrava na possibilidade da existência de alguma interação entre estas impurezas na matriz. Com o intuito de realizar um estudo sistemático e comparativo, foram feitas dopagens duplas e simples dos cristais de KCl com diferentes concentrações das impurezas YbCl_3 , KCN e KOCN. Os cristais usados durante a realização deste trabalho estão listados à seguir:

- KCl + 1% YbCl_3
- KCl + 1% KCN
- KCl + 1% KOCN
- KCl + 1% YbCl_3 + 1% KCN
- KCl + 0,5% YbCl_3 + 1% KCN
- KCl + 0,1% YbCl_3 + 1% KCN
- KCl + 1% YbCl_3 + 1% KOCN

Uma vez que a dopagem dos cristais com KCN acarreta na introdução de uma quantidade razoável de íons moleculares OCN^- juntamente com os íons CN^- na matriz, houve a necessidade de crescer cristais de KCl com dopagens simples de KOCN e dupla de YbCl_3 e KOCN. Na dopagem com KOCN somente os íons OCN^- são

introduzidos na matriz, e desta forma (por meio de comparação) é possível ter uma idéia dos efeitos das diferentes impurezas CN^- e OCN^- sobre o Yb^{2+} .

As amostras foram clivadas e polidas antes do uso, a fim de obter a qualidade óptica necessária. O polimento era feito sobre pano com a utilização de abrasivos (carburundum 2000, alumina $1\ \mu$ e $0,3\ \mu$) e etanol PA como lubrificante. Depois de preparadas, as amostras usadas nas medidas de absorção óptica tinham cerca de 1 mm de espessura. Para as medidas de tempo de decaimento da luminescência, excitação e emissão óptica, as amostras tinham a forma de um paralelepípedo com dimensões aproximadas de $1\ \text{x}\ 1\ \text{x}\ 0,5\ \text{cm}$.

II.2- Medidas de absorção óptica

Para as medidas de absorção óptica foram utilizados os espectrofotômetros CARY 17 para as regiões visível e ultravioleta do espectro, e BOMEN DA8 para a região do infravermelho. Com o CARY 17 as medidas dos cristais de KCl com dopagem simples e dupla de impurezas foram feitas à temperatura ambiente, de N_2 líquido e de Hélio líquido (com criostato de fluxo de Hélio). Com o BOMEN DA8 os espectros foram colhidos somente à temperatura ambiente. Os criostatos usados para a realização das medidas em baixas temperaturas foram equipados com janelas de CaF_2 .

II.3- Medidas de emissão óptica

Neste item será feita uma descrição dos sistemas utilizados para a observação da fluorescência dos cristais nas regiões espectrais do visível e infravermelho. Foram utilizadas diferentes fontes de bombeio, com a finalidade de detectar as possíveis influências do comprimento de onda da excitação sobre a fluorescência dos cristais. A fluorescência dos cristais na região visível do espectro foi obtida usando um laser de Kr^+ INNOVA 200 ou um laser de Argônio SPECTRA-PHYSICS 165 como fonte de excitação. Para a emissão no infravermelho foi usado somente o laser de Kr^+ . O laser

de Kr^+ foi utilizado nos regimes de multilinhas UV(337,5-356,4 nm), e multilinhas violeta (406,7 - 415,4 nm), enquanto que foi usada somente a linha em 488 nm do laser de Argônio. Utilizamos uma rede de difração para selecionar somente a linha em 413,1 nm do laser de Kriptônio operando em regime de multilinhas violeta. Devido ao fato de serem observadas emissões em diferentes regiões espectrais (VIS e IV), foram necessárias duas montagens experimentais diferentes, que serão descritas a seguir.

II.3.1- Emissão óptica no visível

Na figura 9 é mostrada a montagem usada para detectar a fluorescência visível dos cristais. As medidas foram realizadas com amostras de KCl:Yb^{2+} , $\text{KCl:Yb}^{2+}:\text{CN}^-$ (OCN^- não intencional), e $\text{KCl:Yb}^{2+}:\text{OCN}^-$, em temperaturas variando entre 300 e 95 K.

As amostras tinham a forma de um paralelepípedo ($\sim 1 \times 1 \times 0,5$ cm), e o feixe do laser era focalizado no cristal por meio de uma lente. O bombeio era feito por baixo do cristal, através das suas faces menores, e a observação da luminescência era feita à partir das faces maiores.

Usando este tipo de montagem, o feixe de bombeio percorre uma distância maior dentro do cristal, excitando um volume maior deste, e consequentemente ocasionando uma maior intensidade de luminescência. Além disto, nesta montagem o feixe de bombeio é paralelo à fenda do monocromador, favorecendo uma melhor captação da emissão. Desta maneira, toda a luminescência gerada ao longo do caminho percorrido pelo bombeio dentro do cristal, pode ser focalizada por um telescópio sobre a fenda do monocromador. Para medidas em baixas temperaturas (até 100 K), usamos um criostato com janelas de CaF_2 .

A fluorescência visível, após ter sido modulada por um modulador eletromecânico, é coletada através de um monocromador (Thermo Jarrel Ash 0,27 m), e detectada por uma fotomultiplicadora Hamamatsu R955 e um Lock-in SR 530 acoplado a um sistema de aquisição de dados.

Figura 9- Diagrama esquemático (vista lateral) do arranjo experimental utilizado para colher os espectros de fluorescência visível dos cristais.

II.3.2- Emissão óptica no infravermelho

Devido ao fato da emissão infravermelha dos cristais ser muito fraca, e das lentes usadas no telescópio não serem apropriadas para essa região espectral, a montagem experimental foi alterada para que a emissão vibracional do CN^- pudesse ser detectada (figura 10). Como fonte de excitação usamos o laser de Kr^+ em regime de multilinhas violeta (selecionando a linha em 413,1 nm), e novamente o bombeio foi feito por baixo do cristal favorecendo uma melhor captação da emissão. A focalização da fluorescência sobre a fenda do monocromador foi feita por meio de um espelho parabólico de prata, e a melhor captação desta pelo detector de InSb, foi conseguida com a focalização de um espelho esférico de prata. Para garantir que somente a

emissão visível do cristal fosse detectada, usamos um filtro de silício antes do detector. As emissões dos cristais foram medidas nas temperaturas de 300 e 100 K.

Figura 10- Diagrama esquemático (vista superior) do arranjo experimental utilizado para colher os espectros de fluorescência infravermelha dos cristais.

II.4- Medidas de excitação óptica

O sistema usado para aquisição dos espectros de excitação para a fluorescência visível dos cristais é mostrado na figura 11.

Como fonte de excitação foi usada a emissão de uma lâmpada de Xenônio de alta pressão dispersada por meio de um monocromador. A emissão total da lâmpada era focalizada por um telescópio sobre a fenda do monocromador. Os comprimentos de onda selecionados da excitação eram focalizados por um outro telescópio sobre a

amostra, e a emissão desta era coletada perpendicularmente pela fotomultiplicadora, depois de passar por um modulador eletro-mecânico.

Figura 11- Diagrama esquemático (vista superior) do arranjo experimental utilizado para colher os espectros de excitação das emissões no visível.

A detecção exclusiva da luminescência era garantida com a utilização de filtros passa-banda adequados. Para a luminescência amarela foi usado um filtro SFK 12a (da schott) com banda passante de 30-35 nm em torno de 572 nm, e para a luminescência azul um filtro SFK 11 (da Schott) com banda passante de 85 nm em torno de 432 nm. O sistema de aquisição de dados era o mesmo utilizado para as medidas de emissão, com a diferença de que naquele caso eram selecionados pelo monocromador os comprimentos de onda da fluorescência do cristal. Após a aquisição, os espectros

foram corrigidos para levar em conta a radiância espectral da lâmpada. As medidas foram realizadas nas temperaturas de 300 e 100 K, com as amostras de $\text{KCl} + 1\% \text{YbCl}_2$ e $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_2 + 1\% \text{KCN}$. As janelas do criostato eram de CaF_2 .

II. 5- Medidas de tempo de decaimento da fluorescência

Para as medidas de tempo de decaimento da fluorescência visível dos cristais, foi utilizada essencialmente a mesma montagem experimental da luminescência, porém com algumas modificações. O arranjo experimental modificado é mostrado na figura 12.

O sinal proveniente da fotomultiplicadora é processado por um Gated Integrator & Boxcar Averager modelo SR 250 acoplado a um Analog Processor SR 235 e a um Gate Scanner SR 200 da Stanford Research Systems.

O fato das impedâncias dos equipamentos serem diferentes causa uma distorção no sinal observado e conseqüentemente introduz um erro nas medidas. Para solucionar esse problema, foi construído um circuito RC ajustável, que permite o casamento entre as impedâncias.

Por fim, a forma do decaimento é gravada em um registrador XY da Linseis modelo LY 18100.

A melhor resolução temporal do sistema foi obtida utilizando um modulador eletro-mecânico de duas pás rodando em máxima velocidade, fornecendo uma frequência de modulação de 145 Hz do feixe de bombeio do laser, e também focalizando ao máximo este feixe sobre as pás o mais distante possível do seu eixo de rotação. Desta maneira, o melhor resultado encontrado para o tempo de reposta do sistema foi de aproximadamente 12 μs . Com essa montagem experimental, os tempos de decaimento das emissões dos cristais foram medidos em temperaturas variando entre 300 e 100 K.

Figura 12- Diagrama esquemático (vista lateral) do arranjo experimental utilizado para medir o tempo de decaimento da emissão visível dos cristais

II.6- Medidas de amplificação

O valor de ganho óptico é um importante parâmetro que deve ser considerado na procura de novos meios ativos para lasers. Neste trabalho os valores de ganho óptico foram obtidos usando o método da referência (26) para medir a amplificação da radiação emitida pelo cristal. A técnica de medição será descrita em detalhes neste item.

Seja I_0 a intensidade de um feixe de luz que penetra no volume excitado de um cristal de comprimento d . O aumento na intensidade da radiação é dado por $\exp(gx)$,

onde g é o coeficiente de ganho do meio ativo na presença de inversão de população, dado por²⁷:

$$g(\nu) = \alpha(\nu)n \quad (6)$$

onde, α é o coeficiente de absorção do material não excitado e n é a inversão de população relativa (população invertida/população total).

O valor do ganho óptico é obtido por meio da detecção da presença de emissão amplificada no espectro de luminescência do cristal. O método de medida envolve a detecção da luz emitida e amplificada em uma única passagem ao longo do comprimento do cristal excitado. A presença da emissão estimulada é determinada pelo acréscimo não-linear na intensidade da luz emitida, com o aumento no comprimento da região excitada do cristal. Esta técnica apresenta a grande vantagem de não ser necessária a utilização de cavidade óptica para a determinação do potencial laser do cristal. Para relacionar a variação da intensidade da luz e o comprimento excitado do cristal com o ganho, consideramos uma região excitada de comprimento d com emissão espontânea ocorrendo uniformemente no volume excitado²⁶. Um diagrama esquemático é mostrado na figura 13.

Figura 13- Diagrama esquemático do cristal com uma região excitada de comprimento d e secção reta A .

Seja:

$$g(\nu) = g'(\nu) - \alpha(\nu) \quad (7)$$

o ganho líquido experimentado pela luz de frequência ν que percorre o comprimento d do cristal, onde g' é o ganho devido à emissão estimulada e α um fator de perdas ópticas.

A intensidade da luz detectada é dada por:

$$I(d) \propto \int_0^d \exp(gx) dx \quad (8)$$

ou

$$I(d) = \frac{C}{g} [\exp(gd) - 1] \quad (9)$$

A constante de proporcionalidade C é a taxa de emissão espontânea por unidade de volume (I_s), multiplicada pela área da secção reta do volume excitado do cristal (A)²⁶. Assim,

$$I(d) = \frac{I_s A}{g} [\exp(gd) - 1] \quad (10)$$

O arranjo experimental utilizado para detectar a emissão amplificada do cristal por meio da técnica descrita acima^{26,28}, é mostrado na figura 14.

Nesta montagem experimental, o feixe do laser de Kr^+ é modulado por um modulador eletro-mecânico, e em seguida é expandido por meio de duas lentes convexas. Esta expansão tem por finalidade a obtenção de um feixe mais homogêneo, e uma maior iluminação do cristal. Após a expansão, o feixe incide sobre uma lente

cilíndrica, e depois de ser filtrado por uma máscara é focalizado por meio desta lente sobre a amostra. O feixe focalizado sobre o cristal tem cerca de 1,2 cm de comprimento por $2,8 \times 10^{-3}$ cm de altura, resultando numa área total de iluminação do cristal da ordem de $3,4 \times 10^{-3}$ cm². O valor de altura do feixe foi obtido mediante extrapolação das alturas medidas em diferentes distâncias à partir da lente cilíndrica.

Na frente da amostra é colocado um anteparo montado sobre um suporte móvel, que por meio do ajuste de um parafuso micrométrico, permite a variação do comprimento da região excitada da amostra.

Figura 14- Diagrama esquemático (vista superior) do arranjo experimental utilizado para medidas de ganho óptico.

A emissão do cristal, perpendicular à direção do feixe de excitação, é medida com uma fotomultiplicadora e um lock-in. Para garantir que somente a emissão do cristal está sendo detectada, foi usado um filtro passa-banda (SFK 12a) na frente da fotomultiplicadora.

A emissão estimulada deve ser observada somente na região do cristal onde se concentra a maior intensidade de bombeio, ou seja, no foco do feixe de excitação. Porém, juntamente com a emissão estimulada, também é observada luz espontânea sendo emitida em todas as direções. Assim, quando medimos a variação na intensidade de emissão com o comprimento de excitação da amostra, a emissão espontânea pode vir a se somar com a emissão estimulada. Para garantirmos que só a emissão estimulada está sendo captada, colamos uma máscara com um pequeno orifício sobre a superfície da amostra por onde passará preferencialmente esta emissão.

Na figura 15 é mostrada, de forma mais detalhada, a focalização do feixe de excitação sobre a amostra e a maneira como a emissão do cristal é coletada.

Figura 15- Detalhe do sistema utilizado para medida de ganho óptico.

É importante salientar que o feixe expandido pelas duas lentes deve apresentar uma distribuição espacial uniforme de intensidade, para que também exista uniformidade na intensidade sobre a amostra. Esta uniformidade do feixe expandido é obtida com um bom alinhamento, e com o auxílio de máscaras que fazem uma filtragem

espacial. Para nos certificarmos desta uniformidade, antes de cada medida era realizada uma varredura do feixe de excitação na posição da amostra. A varredura era efetuada por meio do deslocamento, ao longo do comprimento do feixe, de um detector acoplado a uma fenda. Um resultado típico desta varredura é apresentado na figura 16, mostrando o perfil de intensidade aproximadamente uniforme do feixe ao longo do seu comprimento.

Figura 16- Perfil de intensidade do feixe laser na posição do cristal.

Nas medidas de ganho, devemos evitar os problemas que podem ser gerados pelas regiões de subida e descida do perfil de intensidade do feixe de excitação, onde a intensidade deste não é uniforme. Para garantir uma melhor uniformidade, o cristal é posicionado de tal forma que a luz proveniente de excitação que incide nas extremidades da amostra já pertença a região de patamar do perfil de intensidade.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III.1- Absorção óptica

Na caracterização dos cristais de KCl dopados com YbCl_3 e KCN ou KOCN, realizamos diversas medidas de absorção óptica nas regiões UV, VIS e IV^{29,30,31} do espectro, utilizando amostras com diferentes concentrações nominais de impurezas. As amostras usadas são listadas à seguir:

- KCl + 1% KCN
- KCl + 1% KOCN
- KCl + 1% YbCl_3
- KCl + 1% YbCl_3 + 1% KCN
- KCl + 0,5% YbCl_3 + 1% KCN
- KCl + 0,1% YbCl_3 + 1% KCN
- KCl + 1% YbCl_3 + 1% KOCN

O estudo comparativo entre os espectros de absorção dos cristais com diferentes dopagens e concentrações também foi realizado para três temperaturas diferentes. Além disso, foram feitos diversos tratamentos térmicos nas amostras. Estes tratamentos consistiram no aquecimento das amostras a uma temperatura de 900 K por 40 minutos seguido de resfriamento rápido ou resfriamento lento. O resfriamento rápido foi conseguido retirando a amostra do forno e mergulhando-a em N_2 líquido, enquanto que no resfriamento lento o forno era desligado e a amostra era mantida dentro deste até atingir a temperatura ambiente (~ 24 horas).

Embora a concentração nominal de KCN seja constante e igual a 1% nos diferentes cristais crescidos, os espectros de absorção destes cristais revelaram uma variação nesta concentração. Este comportamento será discutido oportunamente.

Os espectros de absorção do cristal de $\text{KCl}:\text{Yb}^{2+}$ nas regiões VIS e UV do espectro, e à temperatura ambiente e de Hélio líquido são mostrados na figura 17(a,b,c). Vemos que estes espectros correspondem exatamente aos descritos na literatura para este cristal^{2,6}.

Figura 17- Espectros de absorção do cristal de KCl + 1% YbCl₃, (a) à temperatura ambiente; (b,c) à temperatura de 5 K.

Nos espectros são observadas as 8 bandas de absorção permitidas do Yb²⁺ ($4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$) centradas em 376, 337, 278, 270, 256, 242, 202, e 198 nm, e as duas bandas atribuídas à covalência em 305 e 235 nm. Na temperatura de Hélio líquido, as

bandas em 376, 337, 278, e 270 nm exibem as longas séries de estrutura vibrônica conhecidas, com frequências de 208 e 43 cm^{-1} .

Nos cristais com dopagem dupla de YbCl_3 e KCN, a existência de Yb^{2+} foi comprovada pela observação das bandas conhecidas de absorção deste íon nas regiões VIS-UV do espectro². Por outro lado, a existência de íons moleculares CN^- e OCN^- nestes cristais, foi comprovada por meio da comparação entre os seus espectros de absorção na região do IV com o espectro dos cristais com dopagem simples de KCN.

Na figura 18 é mostrado o espectro de absorção no IV à temperatura ambiente do cristal de $\text{KCl} + 1\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$. Este espectro é semelhante ao obtido, na mesma temperatura, para um cristal com dopagem simples de KCN.

Os íons CN^- apresentam uma banda larga resultante da absorção vibracional do modo de estiramento em torno de 2088 cm^{-1} .

Os íons OCN^- apresentam dois picos de absorção centrados em 2181,8 e 2170 cm^{-1} conforme pode ser visto pelo espectro da figura 18. Estes picos correspondem às transições $00^0_0 \rightarrow 00^0_1$ e $01^1_0 \rightarrow 01^1_1$ do isótopo $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ identificadas na referência (32).

Superpostos á banda do CN^- , aparecem dois picos em torno de 2084 e 2079 cm^{-1} atribuídos a aglomerados de íons moleculares OCN^- no cristal³³. A identificação destes picos foi feita por meio da análise dos espectros de absorção obtidos com cristais diferentes submetidos a tratamentos térmicos. Nos cristais que foram aquecidos e em seguida sofreram um resfriamento rápido, os dois picos em 2084 e 2079 cm^{-1} tiveram a sua intensidade diminuída, enquanto que, a intensidade dos picos em 2181,8 e 2170 cm^{-1} aumentou. Além disso, os picos em 2084 e 2079 cm^{-1} foram observados em cristais de $\text{KCl} + \text{KOCN}$ onde não existem impurezas CN^- , e não foram observados em cristais de $\text{KCl} + \text{KCN}$ livres de impurezas OCN^- . Estas observações vieram a confirmar a hipótese de que as linhas em 2084 e 2079 cm^{-1} são geradas por aglomerados de íons moleculares OCN^- no cristal.

Figura 18- Espectro de absorção IV dos íons moleculares CN^- e OCN^- no cristal de $\text{KCl} + 1\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$.

Embora tenham sido usados cristais crescidos com a mesma concentração nominal de KCN , por meio da comparação entre os coeficientes de absorção das bandas, vemos que as concentrações reais de CN^- e OCN^- são diferentes nesses cristais. O coeficiente de absorção pode ser encontrado facilmente por meio do espectro de absorção, usando a relação:

$$\alpha = 2,303 \frac{DO}{x} \quad (11)$$

onde DO é a densidade óptica no pico da banda de absorção, e x é a espessura da amostra em centímetros.

Na figura 19 é mostrado um gráfico com os valores do coeficiente de absorção no pico das bandas do CN^- e do OCN^- (em $2181,8\text{ cm}^{-1}$), em três cristais diferentes. Para as amostras de $KCl + 0,5\% YbCl_3 + 1\% KCN$ e $KCl + 0,1\% YbCl_3 + 1\% KCN$ a razão entre os coeficientes de absorção é de 1,07, enquanto que entre os cristais de $KCl + 0,1\% YbCl_3 + 1\% KCN$ e $KCl + 1\% YbCl_3 + 1\% KCN$ esta razão é de 1,45.

Figura 19- Gráfico do coeficiente de absorção dos íons CN^- e OCN^- em três cristais diferentes crescidos com a mesma concentração nominal de KCN (1%).

A determinação espectroscópica da concentração dos íons moleculares CN^- e OCN^- nos cristais de KCl, pode ser feita usando a relação:

$$N = \sigma' \alpha \quad (12)$$

onde α é o coeficiente de absorção em cm^{-1} , e $\sigma' = 1/\sigma$ onde σ é a seção de choque para a absorção dada em cm^2 . Os valores de σ para os íons CN^- e OCN^- no KCl, foram

determinados na referência (34) com o auxílio da análise química dos cristais. Para a banda do CN^- em torno de 2088 cm^{-1} foi encontrado para σ' o valor de $3,6 \times 10^{19}\text{ cm}^{-2}$, e para a transição em $2181,8\text{ cm}^{-1}$ do OCN^- o valor de σ' é de $7 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$.

Na tabela II, são mostrados os valores de concentração de íons CN^- e OCN^- para três cristais diferentes, obtidos com a equação (12).

Cristal	Concentração de CN^- (cm^{-3})	Concentração de OCN^- (cm^{-3})
$\text{KCl} + 1\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$	$5,9 \times 10^{19}$	$2,9 \times 10^{18}$
$\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$	$9,2 \times 10^{19}$	$2,4 \times 10^{18}$
$\text{KCl} + 0,1\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$	$8,5 \times 10^{19}$	$2,7 \times 10^{18}$

Tabela II- Valores da concentração dos íons CN^- e OCN^- em três cristais diferentes crescidos com a mesma concentração nominal de KCN (1%).

Vimos anteriormente que as nossas amostras de KCl possuem aglomerados de impurezas OCN^- . Desta forma, não podemos fazer uma determinação exata da concentração destes íons nos cristais, e a tabela II mostra somente a concentração de íons OCN^- isolados na matriz. No entanto, a concentração total destes íons deve ser ainda maior. Com os valores obtidos podemos ter uma idéia da alta concentração de impurezas não intencionais de OCN^- introduzidas nos cristais de KCl devido à dopagem com KCN.

Conforme citado anteriormente, as bandas de absorção no IV (à temperatura ambiente) dos íons CN^- e OCN^- nos cristais de KCl com dopagem dupla de YbCl_3 e KCN, não apresentaram mudanças na sua forma devido à presença do íon Yb^{2+} na matriz. O mesmo não pode ser dito sobre o espectro de absorção no UV-VIS do íon Yb^{2+} nestes cristais.

Nos cristais de KCl com dopagem dupla de YbCl_3 e KCN, observamos o surgimento de novas bandas de absorção no espectro VIS-UV, superpostas às bandas

do Yb^{2+} vistas na figura 17. O aparecimento destas novas bandas gera uma coloração amarelada nos cristais.

Na figura 20 são mostrados os espectros de absorção à temperatura ambiente, para três cristais que apresentam a mesma concentração nominal de KCN (1%) e concentrações nominais diferentes de YbCl_3 (1; 0,5; e 0,1%). Os espectros foram obtidos com amostras de diferentes espessuras, e sofreram um deslocamento diferenciado nos seus eixos verticais para facilitar a comparação.

Figura 20- Espectros de absorção à temperatura ambiente para os cristais de $\text{KCl} + 1\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$ (—), $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$ (---), e $\text{KCl} + 0,1\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$ (....).

Por meio da comparação entre as figuras 17 e 20 vemos que nos cristais com dopagem dupla de YbCl_3 e KCN, surge no espectro uma banda de absorção em torno de 290 nm, e uma outra banda bastante larga superposta as absorções conhecidas do Yb^{2+} em 376 e 337 nm.

Para os cristais de $\text{KCl}+1\% \text{ KCN}+0,5\% \text{ YbCl}_3$ e $\text{KCl}+1\% \text{ KCN}+0,1\% \text{ YbCl}_3$, entre os quais a variação na concentração de CN é pequena (tabela II), a razão entre os coeficientes de absorção das bandas do Yb^{2+} com os das novas bandas é diretamente proporcional a concentração de YbCl_3 nas amostras. Ou seja, no cristal com maior concentração de YbCl_3 (0,5%) as bandas do Yb^{2+} são bem mais intensas que as novas bandas, enquanto que, no cristal com concentração menor de YbCl_3 (0,1%) essa diferença de intensidades não é tão marcante.

Como os valores nominais de concentração de íons Yb^{2+} nos cristais estão sujeitos a erros, e não dispomos de nenhum método para medir essas concentrações, optamos por encontrar a relação entre os coeficientes de absorção das bandas das impurezas nos diferentes cristais. Os valores de coeficiente de absorção para as bandas das regiões VIS e UV, obtidos para três bandas do Yb^{2+} e para a nova banda em 420 nm em diferentes cristais, são graficados na figura 21.

Vemos que nos cristais com dopagem dupla de KCN e YbCl_3 , onde a concentração de Yb^{2+} é menor (0,1% e 0,5%) e a concentração de CN é maior (tabela II), o coeficiente de absorção da nova banda em 420 nm é comparável ao coeficiente de absorção da banda conhecida do Yb^{2+} em 376 nm.

Este comportamento sugere que as novas bandas sejam o resultado de algum tipo de interação entre os defeitos Yb^{2+} , V_c^- (vacância catiônica compensadora de carga), CN^- e OCN^- introduzidos no cristal durante o crescimento.

Para podermos nos certificar da validade dessa suposição, submetemos as amostras a diferentes tipos de tratamentos térmicos. Por meio de tratamentos térmicos, é possível identificar as bandas resultantes de aglomerados de impurezas do cristal.

Figura 21- Coeficiente de absorção para quatro bandas em cristais com diferentes concentrações de YbCl_3 .

O aquecimento do cristal até uma temperatura próxima ao seu ponto de fusão acarreta numa grande mobilidade dos íons, e portanto numa separação dos aglomerados de impurezas existentes na amostra. Se após este aquecimento o cristal for resfriado rapidamente, os íons de impurezas não têm tempo de se aglomerar novamente. Neste caso, as bandas apresentadas pelo cristal devem ser devidas principalmente às transições dos íons isolados na matriz. Por outro lado, se o resfriamento do cristal for feito lentamente, a formação de aglomerados será fortemente

favorecida. Assim, as bandas do cristal passarão a ser, na sua grande maioria, resultado das transições de íons de impurezas que estão interagindo com os seus vizinhos próximos.

A realização destes dois tipos de tratamentos térmicos nos diversos cristais de $\text{KCl} + x\%\text{YbCl}_3 + y\%\text{KCN}$, levou-nos a observação dos efeitos descritos acima. Aquecendo as amostras à 900 K por 40 minutos, e em seguida resfriando-as rapidamente em Nitrogênio líquido, há uma diminuição na intensidade das novas bandas e um conseqüente aumento nas bandas conhecidas do Yb^{2+} . Submetendo a mesma amostra a um novo aquecimento à 900 K por 40 minutos, porém resfriando-a lentamente até a temperatura ambiente (~24 horas), há uma recuperação parcial nas intensidades iniciais das bandas. Na figura 22 são mostrados os espectros da amostra antes e depois dos tratamentos térmicos.

Este comportamento de destruição por meio de resfriamento rápido e recuperação após resfriamento lento, fortalece a hipótese inicial da existência de interação entre as impurezas no cristal.

Com o intuito de tentar descobrir qual a influência que os íons CN^- e OCN^- exercem separadamente na formação destes defeitos acoplados, optamos pelo crescimento de um novo cristal de KCl dopado com YbCl_3 e KOCN. Desta forma, juntamente com os íons Yb^{2+} são introduzidos somente os íons OCN^- na matriz de KCl (conforme pode ser comprovado pelo espectro IV do cristal). No espectro de absorção UV-VIS deste cristal, não foi observada nenhuma banda nova superposta as bandas do Yb^{2+} . O espectro nesta região é idêntico ao do cristal de KCl com dopagem simples de Yb^{2+} , e é mostrado na figura 23.

Figura 23- Espectro de absorção do cristal de $\text{KCl}:\text{Yb}^{2+}:\text{OCN}^-$ à temperatura ambiente.

Mesmo depois de um envelhecimento das amostras por uma semana à 473 K o espectro não sofreu alteração. Isto indica que os íons OCN^- não tem um papel fundamental na formação dos defeitos geradores das novas bandas observadas no espectro dos cristais de KCl com dopagem dupla de YbCl_3 e KCN. Mesmo assim, não pode ser excluída a possibilidade do íon OCN^- ter alguma influência (mesmo que pequena) no espectro, devido à sua proximidade aos íons Yb^{2+} e CN^- .

Assim, após a análise óptica deste cristal, foi possível a atribuição da nova banda de absorção observada nos cristais de $\text{KCl} + x\%\text{YbCl}_3 + y\%\text{KCN}$ em torno de 420 nm, a uma interação entre os íons de impurezas Yb^{2+} e CN^- . Esta nova banda de absorção apresenta uma estrutura complexa que passa a ser parcialmente resolvida quando a temperatura da amostra é abaixada.

Com a diminuição da temperatura do cristal para 100 K, a banda larga de absorção (em torno de 420 nm) resultante da interação $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$, é separada em quatro bandas de menor largura centradas em torno de 361, 397, 427 e 472 nm. Estas posições foram obtidas mediante o ajuste de 5 bandas gaussianas superpostas, sendo que uma destas bandas corresponde à absorção do íon Yb^{2+} isolado em 376 nm.

Na figura 24 é mostrado um espectro parcial de absorção na temperatura de 100 K para o cristal de $\text{KCl} + 0,5\%\text{YbCl}_3 + 1\%\text{KCN}$, com as curvas resultantes deste ajuste.

Nesta figura, os círculos indicam a forma do espectro de absorção da amostra obtido experimentalmente. As linhas tracejadas mostram as cinco bandas gaussianas que forneceram o melhor ajuste da curva experimental, enquanto que a linha contínua mostra a curva resultante da soma das 5 bandas gaussianas.

Estas bandas resultantes da interação entre os íons Yb^{2+} e CN^- não apresentam nenhuma estrutura vibrônica à temperatura de Hélio líquido, ao contrário do que ocorre para as bandas do Yb^{2+} isolado.

Figura 24- Ajuste de gaussianas para o espectro parcial de absorção do cristal de KCl + 0,5% YbCl₃ + 1% KCN à 100 K.

Na figura 25 são mostrados os espectros de absorção à 300 e 100 K (a) e a 5 K (b, c), para o cristal de KCl + 0,5%YbCl₃ + 1%KCN. A estrutura vibrônica que aparece no espectro à 5 K é igual a observada nos cristais de KCl:Yb²⁺, e pertence às bandas em 376, 337, 278, e 270 nm do íon Yb²⁺ isolado. A figura 25a também mostra que a área sob as novas bandas de absorção não sofre uma variação significativa com a temperatura, indicando que estas bandas são o resultado de transições permitidas.

Figura 25- Espectros de absorção do cristal de $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$
 (a) à 300 K (—) e à 100 K (---); (b, c) à 5 K.

Calculando o coeficiente de absorção à 100 K das diversas bandas do cristal de $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$, antes e depois do tratamento térmico seguido de resfriamento rápido, observamos que o tratamento térmico fez dobrar o coeficiente de absorção das bandas correspondentes às transições permitidas do íon Yb^{2+} isolado, e reduziu pela metade os coeficientes das bandas resultantes da interação $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$.

Com base nessa relação, temos um forte indício de que existe apenas um íon Yb^{2+} envolvido no defeito resultante da interação com o CN^- . Os coeficientes de absorção calculados para as diversas bandas são apresentados na tabela III.

posição da banda λ (nm)	sem trat. térmico α_s (cm^{-1})	com trat. térmico α_t (cm^{-1})	razão α_t/α_s
198	5,50	10,80	1,96
242	4,51	8,60	1,91
337	0,92	1,87	2,03
376	1,70	3,40	2,00
427	1,33	0,65	0,49
397	1,25	0,60	0,48

Tabela III- Coeficientes de absorção para algumas das bandas do cristal de $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$, antes e depois do tratamento térmico à 900 K seguido de resfriamento rápido até a temperatura de N_2 líquido.

III.2- Emissão óptica no visível

Os espectros de emissão óptica^{29,30,31} foram obtidos com os cristais de:

- KCl + 1% YbCl₃
- KCl + 1% YbCl₃ + 1% KCN
- KCl + 0,5 % YbCl₃ + 1% KCN
- KCl + 0,1 % YbCl₃ + 1% KCN
- KCl + 1% YbCl₃ + 1% KOCN

A excitação óptica destes cristais foi feita com a utilização de diferentes fontes de bombeio, para podermos observar a influência do comprimento de onda da excitação na emissão óptica dos cristais. Para fins de comparação, as amostras foram submetidas aos mesmos tratamentos térmicos descritos no item anterior.

A excitação óptica do cristal de KCl:Yb²⁺ com o laser de Kriptônio operando no regime de multilinhas UV (337,5 -356,4 nm) gera a emissão azul do íon Yb²⁺, que possui um comportamento similar ao observado em outras matrizes^{1,3,7}. O espectro de emissão desse cristal para duas temperaturas diferentes é mostrado na figura 26a. Na temperatura ambiente é observada uma única banda de emissão, com pico em 428 nm e largura à meia altura de 24 nm. Com o resfriamento da amostra até 95 K, essa banda estreita e diminui de intensidade, enquanto que o seu pico é levemente deslocado para 425 nm. Ao lado disso, surge no espectro uma outra banda, com intensidade maior e centrada em torno de 395 nm. À 95 K, as bandas em 395 e 425 nm apresentam uma largura à meia altura de 16 e 14,5 nm respectivamente. Da mesma forma que no cristal de NaCl:Yb²⁺, a banda em 395 nm (banda I) corresponde à transição permitida na absorção desde o estado fundamental A_{1g} até o estado excitado T_{1u}, e a banda em 425 nm (banda II) à transição proibida na absorção A_{1g} - E_u, T_{2u}.

Na figura 26b é mostrado um diagrama esquemático dos níveis de energia, onde são indicadas as transições na emissão.

Figura 26- (a) Espectros de emissão do KCl:Yb^{2+} para bombeio com o laser de Kr^+ em 337,5 -356,4 nm, nas temperaturas de 300 e 95 K. (b) Diagrama esquemático mostrando os níveis de energia e as transições do íon Yb^{2+} no KCl.

O deslocamento na posição de pico da banda II com a temperatura, pode estar associado à existência de duas bandas de emissão não resolvidas à partir dos estados E_u , T_{2u} . Esse comportamento também foi observado para a banda II do Yb^{2+} no cristal de $SrCl_2$.⁷

Embora seja observada uma mudança na relação entre as intensidades das bandas I e II com a temperatura, a soma das áreas sob essas bandas permanece constante. Isso indica uma eficiência quântica constante para a emissão azul do íon Yb^{2+} na matriz de KCl.

A comparação dos espectros de emissão do cristal de KCl + 1% $YbCl_3$, com os espectros dos cristais de KCl + x% $YbCl_3$ + y% KCN, aponta diferenças marcantes entre estes espectros.

Na figura 27 são mostrados os espectros de emissão para o cristal de KCl + 0,5% $YbCl_3$ + 1% KCN, nas temperaturas ambiente e de 100 K, para bombeio multilinhas UV. De forma semelhante ao que foi observado por meio dos espectros de absorção destas amostras, o espectro de emissão também apresenta o surgimento de uma nova banda.

Por meio da figura 27, vemos que nos cristais de KCl com dopagem dupla de Yb^{2+} e CN (mais OCN^- não intencional), a excitação óptica com o laser de Kriptônio no UV gera o aparecimento de uma nova banda de emissão, deslocada para menores energias com relação à fluorescência azul do íon Yb^{2+} isolado nessa matriz (bandas I e II).

A nova banda de emissão aparece no espectro juntamente com a fluorescência azul do íon Yb^{2+} isolado, e possui uma intensidade relativamente maior do que esta.

Nestes cristais, a soma das áreas sob as bandas I e II continua sendo constante com a temperatura, indicando que a eficiência quântica permanece constante para a fluorescência azul. Logo, não existem processos paralelos de perdas de energia para a fluorescência dos íons Yb^{2+} isolados.

A diferença na intensidade relativa entre as bandas I e II nos espectros das figuras 26a e 27, deve ser o resultado das diferentes concentrações de Yb^{2+} nos dois

cristais. Pelo gráfico da figura 21, vemos que a concentração de Yb^{2+} é maior na amostra com dopagem dupla ($\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$) do que na amostra com dopagem simples ($\text{KCl} + 1\% \text{YbCl}_3$). Como resultado disso, na figura 26a (onde a concentração de Yb^{2+} é menor) a intensidade da banda I é bem maior do que a da banda II, enquanto que na figura 27 as duas bandas têm intensidades próximas.

Figura 27- Espectros de emissão do cristal de $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$ para bombeio com o laser de Kr^+ no UV (337,5-356,4 nm), nas temperaturas de 300 e 100 K.

Assim, o decréscimo na intensidade da banda I com relação à banda II observado na figura 27, é o resultado de uma inibição da banda I causada pela maior concentração de Yb^{2+} neste cristal³⁵. A explicação deste comportamento está no fato da banda I resultar de uma transição permitida ($T_{1u} \rightarrow A_{1g}$), e portanto ser mais suscetível a inibições causadas pela concentração do que a banda II.

Além de mais intensa, a nova banda é muito mais larga do que a fluorescência do Yb^{2+} isolado. À 300 K, a banda está centrada em torno de 570 nm, e se estende desde aproximadamente 400 nm até 800 nm, resultando em uma largura à meia altura de 106 nm. Com a diminuição da temperatura, a banda estreita e o seu pico é deslocado para menor energia. Conforme pode ser visto pela figura 27, na temperatura de 100 K o pico da banda está em torno de 580 nm, e a sua largura à meia altura é de 86 nm. Além disso, é observado o surgimento de um outro pico em aproximadamente 500 nm.

De forma semelhante ao comportamento observado na absorção, o espectro de emissão do cristal de $\text{KCl} + 1\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KOCN}$ não apresenta a nova banda, e é idêntico ao do cristal de $\text{KCl}:\text{Yb}^{2+}$. Assim, podemos concluir que a nova banda de emissão nos cristais de $\text{KCl} + x\% \text{YbCl}_3 + y\% \text{KCN}$ também surge da interação entre os íons Yb^{2+} e CN^- , e é uma consequência da excitação óptica das novas bandas observadas na absorção (fig.20). Uma comprovação inicial desse fato é obtida por meio da mudança no comprimento de onda do bombeio. Bombeando os cristais de $\text{KCl} + x\% \text{YbCl}_3 + y\% \text{KCN}$ com o laser de Kr^+ operando em regime de multilinhas violeta (selecionando a linha em 413,1 nm por meio de uma rede de difração), a excitação do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ é mais eficiente e a nova banda de emissão passa a ser mais intensa.

Por outro lado, o coeficiente de absorção para o íon Yb^{2+} isolado é muito pequeno para esse novo bombeio (ver fig. 17), e a fluorescência azul deste íon passa a ser muito fraca e difícil de observar.

Mudando o bombeio para um comprimento de onda ainda maior, usando a linha em 488 nm do laser de Argônio, não é observada nenhuma emissão do Yb^{2+} isolado, enquanto que o defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ continua emitindo.

Aplicando o mesmo procedimento adotado na análise dos espectros de absorção, coletamos a fluorescência dos cristais de $\text{KCl} + x\% \text{YbCl}_3 + y\% \text{KCN}$ antes e depois destes terem sido submetidos a tratamentos térmicos. Os tratamentos foram os mesmos realizados nas amostras usadas nas medidas de absorção, e descritos no item anterior, ou seja: aquecimento à 900 K por 40 minutos seguido de resfriamento rápido até a temperatura de N_2 líquido, e novo aquecimento à mesma temperatura e durante o mesmo período de tempo seguido de resfriamento lento (~ 24 horas). O comportamento apresentado pelas bandas de emissão após esses tratamentos térmicos, é igual ao apresentado pelas bandas de absorção. Depois do resfriamento rápido, a intensidade da banda larga de emissão do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ diminui, enquanto que a intensidade da emissão azul do Yb^{2+} isolado aumenta. Aquecendo novamente a amostra e em seguida resfriando-a lentamente, as bandas recuperam parcialmente as suas intensidades iniciais.

Na figura 28 são mostrados os espectros de emissão à 300 K para o cristal de $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$, antes e depois do tratamento térmico seguido de resfriamento rápido. A excitação do cristal foi feita com o laser de Kriptônio em 413,1 nm. Conforme foi dito anteriormente, para este comprimento de onda de bombeio a emissão azul do íon Yb^{2+} isolado é pouco intensa, devido ao pequeno coeficiente de absorção. Este fato, associado ao grande coeficiente de absorção para as bandas resultantes da interação entre os íons Yb^{2+} e CN^- , faz com que no espectro de emissão do cristal antes do tratamento térmico seja observada somente a banda resultante da excitação do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$. Com o aquecimento da amostra seguido de resfriamento rápido, parte dos defeitos $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ são desagregados e passa a ser observada, ainda que com pequena intensidade, a banda II do Yb^{2+} isolado em 428 nm.

Além desse comportamento apresentado após o tratamento térmico seguido de resfriamento rápido, observamos ainda um deslocamento para maior energia na posição do pico da banda de emissão resultante da interação entre os íons Yb^{2+} e CN^- .

Figura 28- Espectros de emissão à temperatura ambiente do cristal de KCl + 0,5% YbCl₃ + 1% KCN sem tratamento térmico (---), e após ter sido submetido a um tratamento térmico por 40 minutos à 900 K seguido de resfriamento rápido até a temperatura de Nitrogênio líquido (—).

Antes do tratamento térmico o pico da banda se encontrava em torno de 570 nm, após o aquecimento da amostra seguido de resfriamento rápido, o pico sofreu um deslocamento para 565 nm. Logo, podemos concluir que a diminuição na concentração dos compostos formados pela interação entre as impurezas leva a este deslocamento.

Comparando os espectros de cristais crescidos com diferentes concentrações de impurezas, vemos que esta variação na concentração causa um deslocamento semelhante na posição de pico da banda de emissão do defeito. Para uma concentração

de KCN aproximadamente constante, o pico da banda desloca para menor energia com o aumento na concentração de Yb^{2+} .

Também é importante observar que apesar da variação na intensidade e posição de pico da banda, a largura total à meia altura se mantém constante depois dos tratamentos térmicos.

A variação no comprimento de onda do bombeio também muda a posição de pico da banda larga de emissão do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$. Na figura 29 são apresentados os espectros de emissão à temperatura ambiente de uma mesma amostra do cristal de $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$, resultantes de três comprimentos de onda de bombeio diferentes. Para permitir uma melhor visualização das bandas, os eixos verticais das figuras não estão em uma mesma escala. Portanto, a figura 29 não permite a comparação entre as intensidades das emissões para os diferentes comprimentos de onda de excitação.

Pela figura 29 vemos que para os bombeios feitos com o laser de Kriptônio nos regimes de multilinhas UV e em 413,1 nm, não houve variação na posição de pico nem na largura total da banda. Porém, quando o bombeio foi feito em 488 nm a banda deslocou sensivelmente para menores energias, e sofreu um alargamento. Esse comprimento de onda corresponde em posição à cauda da primeira banda de absorção do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$, e gera uma fluorescência mais fraca.

Por outro lado, é importante notar que para os diferentes bombeios, a banda não é simétrica com relação ao seu pico, ou seja, não possui um perfil gaussiano. Este comportamento sugere que a banda de emissão observada seja o resultado da superposição de várias bandas de emissão não resolvidas, de forma semelhante ao observado no espectro de absorção dos cristais.

A variação na temperatura da amostra também causa mudanças na intensidade e na posição da banda de emissão. O comportamento da emissão com a temperatura, para diferentes bombeios, pode ser observado por meio das figuras 27 e 30.

Emissão (unid. arb.)

Figura 29- Espectros de emissão à temperatura ambiente para o cristal de KCl + 0,5% YbCl_3 + 1% KCN, e bombeio: (a) no UV (337,5-356,4 nm), (b) em 413,1 nm, (c) em 488 nm.

Figura 30- Espectros de emissão para o cristal de $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$ para três temperaturas e bombeios em: (a) 413,1 nm, e (b) 488 nm.

Para os três comprimentos de onda de bombeio, notamos o mesmo comportamento da fluorescência de banda larga com a diminuição da temperatura. Nos espectros das figuras 27 e 30 (a, b) vemos que o pico da banda desloca para menores energias, enquanto que surge um novo máximo em maiores energias com o decréscimo da temperatura. Novamente, as intensidades das emissões na figura 30a não podem ser

comparadas com aquelas da figura 30b, pois os eixos verticais destas não estão na mesma escala.

O comportamento da intensidade de pico da banda com a temperatura, também é semelhante para os diferentes comprimentos de onda de bombeio. Os gráficos da figura 31 mostram os valores de intensidade de emissão no pico da banda para os bombeios em 413,1 nm e em 488 nm.

Figura 31- Gráfico da intensidade de pico da emissão em função da temperatura para os bombeios em: (a) 413,1, e (b) 488 nm.

Para estes dois bombeios, a intensidade de pico da banda sofre um acréscimo inicial com o abaixamento da temperatura, e em seguida passa a diminuir sensivelmente. No entanto, a temperatura que fornece a maior intensidade de pico da emissão é diferente para os diferentes comprimentos de onda de excitação.

Estas propriedades apresentadas pela fluorescência de não apresentar um perfil gaussiano, sofrer deslocamento na posição de pico com a variação da temperatura e com a mudança do comprimento de onda do bombeio, sugerem que o espectro de emissão seja o resultado da composição de várias bandas resultantes das transições de diferentes defeitos. Um comportamento similar foi encontrado na absorção (figura 24), onde a banda resultante era uma composição de diversas bandas.

A superposição dos espectros de emissão referentes aos diferentes comprimentos de onda de excitação coletados à mesma temperatura de 100 K, é apresentada na figura 32. Os espectros mostrados nesta figura tiveram as suas intensidade de pico igualadas para facilitar a comparação. Conforme já foi discutido anteriormente, a excitação com comprimentos de onda diferentes causa grandes mudanças na intensidade da emissão dos cristais.

Por meio da figura 32, podemos observar que a banda de menor intensidade da emissão gerada pela excitação em 488 nm, se encontra em uma posição próxima às posições das bandas de maior intensidade (~ 585 nm) das emissões geradas pelos outros bombeios, reforçando a hipótese da existência de várias bandas de emissão superpostas.

Este comportamento de deslocamento na posição de pico da banda de emissão com a variação na concentração e no comprimento de onda da excitação, poderia ser explicado pela existência de diferentes complexos envolvendo os íons de impurezas no cristal. Ou seja, as novas bandas seriam o resultado das transições do íon Yb^{2+} em diferentes simetrias locais da rede. Estas diferentes simetrias podem ser geradas pela proximidade do íon Yb^{2+} a um ou vários íons CN^- . Uma outra possibilidade seria a proximidade entre pares de defeitos $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$.

Além disso, os íons OCN^- existentes em grande quantidade nos cristais também podem estar contribuindo de alguma maneira para a formação destes complexos.

Figura 32- Superposição dos espectros de emissão do cristal de KCl + 0,5%YbCl₃ + 1%KCN à temperatura de 100 K, para três comprimentos de onda de bombeio diferentes.

Embora estes íons não tenham uma participação direta na formação dos defeitos responsáveis pelas novas bandas de absorção e emissão, a sua proximidade aos íons Yb²⁺ e CN⁻ pode causar uma mudança na energia da transição do defeito Yb²⁺/CN⁻, devido a uma mudança na simetria local da rede.

Deve ser ainda salientado um outro importante comportamento da fluorescência resultante da interação entre os íons Yb²⁺ e CN⁻. Ao contrário do que é observado para

a fluorescência azul do íon Yb^{2+} isolado, a intensidade total da emissão amarela resultante da interação entre os íons Yb^{2+} e CN^- varia com a temperatura. A figura 33 mostra um gráfico da intensidade integrada da emissão amarela obtida para diferentes temperaturas com os bombeios em 413,1 e 488 nm.

Figura 33- Intensidade integrada de emissão em função da temperatura para a fluorescência do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ no cristal de $\text{KCl} + 0,5\%\text{YbCl}_3 + 1\%\text{KCN}$, com bombeio em 413,1 e em 488 nm.

Com o decréscimo da temperatura, é observada uma diminuição na intensidade integrada da emissão. Como pode ser visto do gráfico, para a excitação em 413,1 nm a intensidade da emissão permanece aproximadamente constante na faixa de temperatura entre 300 e 170 K. Para temperaturas abaixo de 170 K, a intensidade de emissão decresce rapidamente.

Para a excitação em 488 nm o comportamento é um pouco diferente. Existe um acréscimo inicial na intensidade integrada da emissão com a diminuição da temperatura. No entanto, este acréscimo também é seguido de um decréscimo pronunciado para temperaturas menores.

Portanto, podemos concluir que a eficiência quântica desta emissão não permanece constante com a variação da temperatura, indicando a existência de algum processo de desexcitação não radiativa. Esta perda de radiação pode ser resultante do processo de transferência de energia de excitação envolvendo os íons Yb^{2+} e CN^- , que será discutido no item III.4.

III.3- Espectros de excitação para a emissão visível

Conforme discutido nos itens anteriores, a análise dos resultados obtidos por meio dos espectros de absorção e emissão ópticas dos diversos cristais, leva a crer que as novas bandas observadas nestes espectros para os cristais de KCl com dopagem dupla de YbCl_3 e KCN, surgem da interação entre estes íons na matriz. Assim, a obtenção dos espectros de excitação para a conhecida emissão azul do íon Yb^{2+} e para a nova emissão amarela, pode contribuir de forma a complementar estes resultados³¹.

Para fazer uma comparação eficiente entre os espectros de excitação para as fluorescências azul e amarela, foram usados os cristais de $\text{KCl} + 1\% \text{YbCl}_3$ e $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$.

A figura 34 mostra os espectros de excitação para a emissão azul do íon Yb^{2+} no cristal de $\text{KCl} + 1\% \text{YbCl}_3$, às temperaturas de 300 e 100 K.

Comparando as figuras 34 e 17, vemos que o espectro de excitação para esta emissão segue a forma das bandas de absorção do íon Yb^{2+} isolado com picos em 337 e 376 nm. Portanto, a emissão azul do Yb^{2+} no cristal de KCl pode ser atribuída exclusivamente a excitação destas duas bandas de absorção.

Com o cristal de $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$, foram colhidos separadamente os espectros de excitação para as emissões azul e amarela. Os espectros obtidos para a emissão azul em 300 e 100 K são mostrados na figura 35.

Vemos da comparação entre as figuras 34 e 35, que embora a dopagem dupla do cristal tenha introduzido novas bandas no espectro de absorção, a emissão azul do Yb^{2+} isolado continua sendo devida exclusivamente a excitação das bandas de absorção deste íon em 337 e 376 nm.

Figura 34- Espectros de excitação para a luminescência azul do KCl + 1% YbCl_3 , a) $T = 300 \text{ K}$, e b) $T = 100 \text{ K}$.

Figura 35- Espectros de excitação para a luminescência azul do KCl + 0,5% YbCl_3 + 1% KCN, a) $T = 300 \text{ K}$, e b) $T = 100 \text{ K}$.

Para a emissão amarela do cristal de $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$, os espectros de excitação são mostrados na figura 36. A comparação entre as figura 24 e 36 mostra que os espectros de excitação para a emissão de banda larga seguem a forma das novas bandas de absorção. Além disso, os vales existentes nos espectros de excitação se encontram exatamente nas posições das bandas de absorção do íon Yb^{2+} isolado em 337 e 376 nm, comprovando que a nova banda de emissão é gerada exclusivamente pela excitação das novas bandas de absorção.

Esses resultados mostram que as emissões azul e amarela do cristal de $\text{KCl} + x\% \text{YbCl}_3 + y\% \text{KCN}$, possuem diferentes canais de excitação e de luminescência, e fortalecem a idéia da existência de íons Yb^{2+} isolados juntamente com defeitos formados pelo acoplamento entre íons Yb^{2+} e CN^- nestes cristais.

Figura 36- Espectros de excitação para a luminescência amarela do $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$, a) $T = 300 \text{ K}$, e b) $T = 100 \text{ K}$.

III.4- Tempo de decaimento da luminescência no visível

As medidas de tempo de decaimento da fluorescência visível dos cristais de $\text{KCl} + x\% \text{YbCl}_3$ e $\text{KCl} + x\% \text{YbCl}_3 + y\% \text{KCN}$, foram realizadas para diferentes temperaturas e comprimentos de onda de bombeio. Antes de cada série de medidas, o sistema era otimizado a fim de obter o menor tempo de resposta possível. A verificação desta otimização era feita medindo o tempo de corte do laser de bombeio. Um gráfico típico do logaritmo da intensidade contra tempo obtido com o laser é mostrado na figura 37. O melhor tempo de resposta do sistema obtido desta maneira foi de $12 \mu\text{s}$.

Figura 37- Gráfico do logaritmo da intensidade de emissão contra tempo para a observação do tempo de decaimento do sistema sem amostra.

Usando os cristais de KCl com dopagens simples de YbCl_3 e dupla de YbCl_3 e KCN, obtivemos os tempos de decaimento para a banda II do Yb^{2+} isolado nas

temperaturas de 300 e 100 K. Estes tempos foram encontrados ser de 270 μs à 300 K e de 1200 μs à 100 K. O logaritmo da intensidade de emissão contra tempo para a banda II é mostrado na figura 38. Para esta banda foi encontrada uma única curva de decaimento com forma exponencial nas duas temperaturas. Este comportamento é similar ao observado em matriz de NaCl³.

Figura 38- Gráfico do logaritmo da intensidade de emissão contra tempo para a banda II do Yb^{2+} isolado na matriz de KCl, à temperatura de 300 e 100 K, e bombeio multilinhas UV.

Com esse sistema de medida não foi possível obter o tempo de decaimento para a banda I. Este tempo deve ser muito rápido em comparação com a resposta do sistema. Conforme citado no item 1 do capítulo I, a banda I do íon Yb^{2+} no NaCl tem um tempo de vida de 3 μs à 50 K.

O rápido tempo de decaimento da banda I associado ao fato dela ser a imagem espelhada da primeira banda de absorção permitida por dipolo elétrico, reforça a idéia

de que essa banda corresponde a transição $T_{1u} \rightarrow A_{1g}$. Por outro lado, o longo tempo de decaimento para a banda II está em concordância com a suposição de que essa banda seja resultante da emissão a partir dos níveis metastáveis E_u e T_{2u} .

Na figura 39 estão graficados os logaritmos das intensidades de emissão contra tempo para as temperaturas de 293 K e 100 K.

Figura 39- Gráfico do logaritmo da intensidade de emissão contra tempo para a emissão amarela, à temperatura de 293 e 100 K, e bombeio em 413,1 nm.

O tempo de decaimento da banda larga de emissão do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ foi encontrado ser fortemente influenciado pela temperatura. Além disso, em temperaturas abaixo de 170 K, a curva de decaimento não segue o comportamento de uma única

exponencial. Vemos da figura 39, que à 293 K a curva de decaimento segue o comportamento de uma exponencial, enquanto que, à 100 K a curva apresenta um comportamento complexo, composto por duas exponenciais.

Uma explicação para este comportamento poderia ser dada considerando o fato da banda larga de emissão ser composta por várias bandas. No item 2 do capítulo III, havíamos discutido a possibilidade da emissão de banda larga nos cristais de KCl com dopagem dupla de YbCl_3 e KCN resultar de transições do íon Yb^{2+} em diferentes simetrias locais de rede. Estas diferentes simetrias seriam causadas pela formação de diferentes tipos de complexos envolvendo os íons Yb^{2+} e CN^- . Desta forma, o tempo de decaimento medido pode ser o resultado da composição dos tempos de decaimento para as diferentes bandas.

Na tabela IV são apresentados os valores de tempo de decaimento de emissão obtidos para diferentes temperaturas das amostras, e na figura 40 são graficados esses valores em função da temperatura.

TEMPERATURA (K)	TEMPO DE DECAIMENTO (μs)
293	56 ± 3
263	73 ± 4
218	140 ± 7
171	315 ± 16

Tabela IV- Tempos de decaimento da emissão amarela para diferentes temperaturas.

Figura 40- Gráfico dos valores de tempo de decaimento da luminescência amarela em função da temperatura.

III.5- Emissão vibracional do CN^- em torno de $4,8 \mu\text{m}$

No item 3 do capítulo I, citamos vários trabalhos nos quais foi observada a emissão vibracional do íon molecular CN^- , por meio da transferência de energia e-v desde defeitos vizinhos excitados ópticamente.

Assim, o fato de terem sido detectadas novas bandas de absorção e emissão visível nos cristais de $\text{KCl} + x\% \text{YbCl}_3 + y\% \text{KCN}$, atribuídas ao acoplamento entre os íons Yb^{2+} e CN^- , levou-nos às tentativas de verificar se este acoplamento também estaria gerando a emissão vibracional do íon CN^- nestes cristais.

Bombeando o cristal na absorção do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ com o laser de Kriptônio em $413,1 \text{ nm}$ foi possível observar, além da emissão visível em torno de 570 nm , a emissão vibracional do CN^- em torno de $4,8 \mu\text{m}$. A observação dessa emissão é uma

forte comprovação da existência de acoplamento entre os íons Yb^{2+} e CN^- em cristais de KCl.

Na figura 41 são mostrados os espectros de emissão para o cristal de KCl + 0,5% YbCl_3 + 1% KCN nas temperaturas de 300 e 100 K.

Figura 41- Espectros de emissão vibracional do CN^- no cristal de KCl + 0,5% YbCl_3 + 1% KCN sob bombeio do laser de Kriptônio em 413,1 nm, à 300 K (---) e à 100 K(—).

À temperatura ambiente, a transferência de energia v-v é mais efetiva, e a maior parte da emissão ocorre na transição $1 \rightarrow 0$ dos íons CN^- isolados, gerando um espectro alargado devido as transições não resolvidas de um rotor quase livre.

Com a diminuição da temperatura, a transferência v-v passa a ser menos eficiente e a maior parte da intensidade de emissão é devida às transições $v \rightarrow v-1$ do CN^- acoplado ao íon Yb^{2+} . O espectro passa a consistir de uma série de bandas mais estreitas devido ao alinhamento orientacional do defeito acoplado. A banda mais alta é separada em dois picos centrados em torno de 2088 e 2070 cm^{-1} . O pico em 2088 cm^{-1} coincide em posição com a emissão do CN^- isolado citada na literatura¹³.

A temperatura de 100 K podem ser vistos quatro pequenos máximos no lado de menor energia do espectro, separados por uma energia de 25 cm^{-1} , que corresponde ao valor da anarmonicidade descrita pelo potencial de Morse¹⁶. Somando sucessivamente uma energia $\Delta E = 25 \text{ cm}^{-1}$ a série formada pelos quatro pequenos máximos, encontramos as prováveis posições das demais transições $v \rightarrow v-1$ do íon Yb^{2+} acoplado. Estas posições se encontram assinaladas na figura.

Como podemos observar, nenhuma dessas posições coincide com o pico em 2070 cm^{-1} , mas existe uma coincidência com o pico em 2088 cm^{-1} . Este comportamento sugere que o pico em 2088 cm^{-1} pertença ao íon CN^- acoplado e não ao isolado.

No entanto, só é possível fazer uma correta identificação das transições dos diferentes defeitos por meio da comparação entre os espectros de emissão e de ressonância Raman à temperatura de Hélio líquido. Além disso, as amostras devem ser dopadas com baixas concentrações de CN^- e não devem conter íons OCN^- , uma vez que estes íons podem inibir a emissão vibracional do CN^- (por meio de transferência v-v em altas temperaturas). Na temperatura de Hélio líquido, as linhas devem aparecer de forma mais resolvida no espectro de emissão, e as suas posições de pico poderão ser encontradas com maior precisão. Por outro lado, os espectros de ressonância Raman podem ajudar a identificar as transições do CN^- acoplado e dar uma idéia sobre a população relativa dos níveis.

A intensidade da emissão vibracional do CN^- em torno de 4,8 μm no cristal de $\text{KCl} + 0,5\% \text{ YbCl}_3 + 1\% \text{ KCN}$ foi vista ser fortemente dependente da temperatura da amostra. Na figura 42 é mostrado um gráfico da intensidade integrada desta emissão em função da temperatura.

Figura 42- Intensidade integrada da emissão vibracional do íon CN^- em função da temperatura.

A grande diminuição na intensidade de emissão com o aumento da temperatura pode ser causada por um aumento na transferência $v - v$ desde os íons CN^- acoplados, para os íons OCN^- que existem em grande quantidade no cristal. Estes íons relaxam não radiativamente através dos fônons da rede via níveis intermediários de energia, e desta forma podem causar uma inibição da emissão do CN^- em torno de $4,8 \mu\text{m}$. Por outro lado, comparando as figuras 42 e 33 vemos que a emissão do CN^- aumenta com a diminuição da temperatura, enquanto que a emissão visível do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ diminui. Este comportamento inverso das intensidades das duas emissões pode ser

resultante de uma maior transferência de energia e - v entre os íons em temperaturas mais baixas, que resulta num aumento da intensidade da emissão vibracional.

O fato das nossas amostras conterem uma alta concentração de impurezas CN^- e OCN^- , não permitiu que fosse feita uma correta identificação do espectro de emissão vibracional do CN^- , obtido por meio da excitação das bandas de absorção do íon Yb^{2+} perturbado no UV. No entanto, é importante ressaltar a importância da observação desta emissão na comprovação da existência de defeitos resultantes do acoplamento entre os íons Yb^{2+} e CN^- na matriz de KCl.

III.6- Ganho óptico para a fluorescência em 570 nm

Os resultados obtidos por meio de medidas de amplificação da radiação realizadas com o cristal de $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$, revelaram que o defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ é um promissor meio ativo para laser de estado sólido operando à temperatura ambiente³¹. O coeficiente de ganho apresentado por esse cristal na emissão em 570 nm, é da ordem do valor estimado para a Alexandrita³⁷ em 700 nm, com uma inversão de população ideal de 100%.

Na realização das medidas foi utilizado o método descrito no item 5 do capítulo II, com o bombeio do cristal sendo feito com o laser de Kriptônio operando em regime de multilinhas violeta. Esse bombeio foi escolhido por gerar uma maior intensidade de emissão em torno de 570 nm.

A intensidade de emissão em função do comprimento do volume excitado, foi obtida para três potências diferentes do laser (1,0; 0,8; 0,6 W). Estes valores correspondem à potência na saída do laser operando em regime de multilinhas violeta. Usando os valores de potência medidos na posição da amostra e o valor calculado para a área iluminada do cristal, foi possível encontrar a densidade de potência do bombeio sobre a amostra. A área do cristal iluminada pelo feixe de bombeio foi calculada usando a largura conhecida do feixe que sai da lente cilíndrica (1,2 cm), e a altura do feixe no cristal obtida por meio de uma extrapolação (0,01 cm). Assim, foram

encontrados os valores de 1,35; 1,3 e 1,2 W/cm² para as três densidades de potência do feixe de excitação sobre o cristal.

Na figura 43 é mostrada a variação na intensidade da luz detectada como função do comprimento do volume excitado, para as três diferentes densidades de potência de bombeio. Os símbolos correspondem aos valores de intensidade medidos experimentalmente, e as linhas são o resultado do ajuste dos pontos experimentais feito com o auxílio da equação 10.

Figura 43- Gráfico da dependência da intensidade de emissão com o comprimento da região excitada para três densidades de potência diferentes. As linhas contínuas são o resultado do ajuste dos pontos experimentais feito por meio da eq. 10.

Os valores de $I_s A$ e de g encontrados também são mostrados na figura. Para a faixa de densidades de potências de bombeio utilizada, o ganho medido variou linearmente entre 0,18 e 0,59 cm^{-1} .

Conforme discutido anteriormente no item 6 do capítulo II, o método de medida de ganho usado é mais simples do que os métodos que utilizam cavidade óptica, e a sua utilização fornece mais rapidamente uma ideia da potencialidade laser do material.

Assim, os resultados apresentados por estas primeiras medidas, tornam o defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ em KCl um promissor candidato a meio ativo para laser de estado sólido operando à temperatura ambiente.

A determinação experimental de outros parâmetros de interesse para a ação laser requer o conhecimento prévio de algumas características do material^{38,39}. Um exemplo típico é a determinação do valor limite g_L para o ganho. Para um sistema de dois níveis, o ganho pode ser escrito como:

$$g = \sigma_{21} \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right) \quad (13)$$

onde σ_{21} é a secção de choque para a emissão, e N_2 e N_1 são as populações dos níveis 2 e 1 com degenerescências g_2' e g_1' . Para intensidades de iluminação 10 ou mais vezes maiores do que a intensidade de saturação, $N_1 \approx 0$ e

$$g_L = \sigma_{21} N_2 \quad (14)$$

Nestas intensidades de iluminação, a densidade de inversão pode ser assumida aproximadamente igual à concentração de centros ativos na amostra. A quantidade de defeitos $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ não é conhecida.

Por outro lado, a secção de choque para emissão no comprimento de onda λ é dada por:

$$\sigma_{21} = \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 \tau_{sp} \Delta\nu} \quad (15)$$

onde n é o índice de refração do material, τ_{sp} é o tempo de vida puramente radiativo da luminescência e $\Delta\nu$ a meia largura da banda de emissão. O tempo de vida τ_{sp} é relacionado com o tempo de vida medido da luminescência τ por:

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_{sp}} \quad (16)$$

Novamente aqui, a quantidade η (eficiência quântica da transição) não é conhecida. Com isso, a determinação do valor limite para o ganho g_L não é possível. No entanto, podemos fazer comparações com outros materiais, conforme foi discutido no início deste item.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi observada pela primeira vez a interação com transferência de energia entre os íons Yb^{2+} e CN^- no cristal de KCl. Pudemos concluir que a presença de íons moleculares monovalentes CN^- na vizinhança dos íons Yb^{2+} em cristais de KCl acarreta mudanças nos níveis de energia desses íons, com um consequente deslocamento na posição das suas bandas de absorção e emissão eletrônica. Como resultado, os espectros de absorção e emissão VIS-UV do cristal de KCl com dopagem dupla de Yb^{2+} e CN^- , apresentam as bandas resultantes dos defeitos $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ juntamente com as bandas correspondentes aos íons Yb^{2+} que permanecem isolados no cristal.

Foi possível atribuir estas novas bandas ao íon Yb^{2+} perturbado pelo íon CN^- , por meio da comparação entre os espectros de cristais de KCl crescidos com dopagem simples de YbCl_3 , e dupla de YbCl_3 e KCN. Observamos que embora a dopagem com KCN introduza na matriz íons OCN^- de forma não intencional, estes íons não são os principais responsáveis pelas novas bandas de absorção e emissão que surgem nos espectros dos cristais de $\text{KCl} + \text{KCN} + \text{YbCl}_3$. Esta afirmação está baseada no fato do cristal de KCl com dopagem dupla de YbCl_3 e KOCN não ter apresentado nenhuma mudança nas bandas de absorção e emissão do íon Yb^{2+} , mesmo após ter sido realizado um envelhecimento da amostra à 473 K por uma semana. Ao contrário do que ocorre na dopagem com KCN, na dopagem feita com KOCN só são introduzidos íons OCN^- na matriz. A comprovação desta afirmação foi obtida por meio do espectro de absorção do cristal no infravermelho, onde só foi observada a absorção dos íons OCN^- .

A análise do comportamento dos espectros de absorção e emissão apresentados pelas amostras de $\text{KCl} + x\%\text{YbCl}_3 + y\%\text{KCN}$ submetidas a diferentes tratamentos térmicos, veio a fortalecer a hipótese de que a interação entre os íons Yb^{2+} e CN^- é responsável pelas novas bandas observadas no cristal. Por outro lado, a grande diferença existente entre os espectros de excitação para a emissão azul do íon Yb^{2+} e para a nova banda larga de emissão em torno de 570 nm, também mostrou que estas emissões possuem diferentes canais de decaimento.

O deslocamento da posição de pico da banda larga de emissão com a variação na concentração das impurezas e no comprimento de onda da excitação, indica a existência de defeitos em diferentes simetrias locais da rede contribuindo para a emissão. Devido ao fato da dopagem múltipla com YbCl_3 e KCN introduzir um grande número de impurezas diferentes no cristal, existe a possibilidade da formação de diversos tipos de aglomerados. Estes diferentes aglomerados envolvendo os íons de impurezas Yb^{2+} , CN^- , OCN^- e a vacância compensadora de carga podem ser responsáveis pelas diferentes simetrias locais da rede. Embora o íon OCN^- não tenha um papel principal na formação dos defeitos que geram as novas bandas de absorção e emissão, a sua proximidade ao defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ pode estar mudando levemente as energias das transições deste.

A observação da emissão vibracional do íon CN^- em torno de $4,8 \mu\text{m}$, obtida por meio da excitação (em $413,1 \text{ nm}$) das novas bandas de absorção, comprova definitivamente a existência de interação com transferência de energia entre os íons Yb^{2+} e CN^- no cristal de KCl. Esta interação ainda não havia sido observada entre íons de terras raras e íons moleculares CN^- . Da mesma forma que no caso do centro $\text{F}_\text{H}(\text{CN}^-)$ o processo de transferência de energia ocorre durante o ciclo óptico, quando a energia eletrônica de excitação do defeito Yb^{2+} é transferida para energia vibracional do defeito CN^- vizinho, com subsequente emissão desse em torno de $4,8 \mu\text{m}$.

O fato da emissão do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ em 570 nm não apresentar uma eficiência quântica constante com a temperatura, pode ser resultado de uma maior transferência de energia de excitação e-v desde o Yb^{2+} para o CN^- vizinho com a diminuição da temperatura. Conforme citado no item 3 do capítulo I, o processo de transferência de energia e-v ocorre durante a emissão eletrônica. Portanto, um aumento na transferência de energia e-v, tem como consequência uma diminuição na emissão eletrônica. Este possível aumento na transferência de energia, está em concordância com o aumento na intensidade da emissão do CN^- com o abaixamento da temperatura. Por outro lado, existe a possibilidade da emissão do CN^- em altas temperaturas estar

sendo inibida pela transferência de energia v-v desde os íons CN^+ acoplados para os íons OCN^+ , que relaxam não radiativamente através de fônons da rede.

Finalmente, resultados inéditos da amplificação da radiação para a emissão visível em torno de 570 nm, revelam a potencialidade do cristal de $\text{KCl} + 0,5\% \text{YbCl}_3 + 1\% \text{KCN}$ para a utilização como meio ativo para laser de estado sólido operando à temperatura ambiente.

Os resultados apresentados nesta tese foram divulgados na "XII International Conference in Insulating Materials (Nordkirchen - Germany)" realizada em 1992, e na "International Conference on Luminescence (Connecticut - USA)" realizada em 1993. Além disso, dois artigos já foram aceitos para publicação nos periódicos "Journal of Luminescence" e "Physica of Status Solidi", e um terceiro artigo foi submetido a "Applied Physics Letters".

A importância do presente trabalho despertou o interesse do grupo do Prof. Fritz Lütty que já começou a trabalhar com algumas das nossas amostras, bem como com amostras crescidas por eles próprios, nas quais não estão presentes impurezas OCN^+ .

CAPÍTULO V

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a completa caracterização do defeito $\text{Yb}^{2+}/\text{CN}^-$ na matriz de KCl, ainda é necessária a realização de alguns experimentos que serão descritos à seguir.

Como um primeiro passo é sugerida a obtenção de cristais dopados só com as impurezas Yb^{2+} e CN^- . Somente por meio do estudo destes cristais poderemos comprovar se os íons OCN^- exercem alguma influência, mesmo que pequena, sobre as novas bandas observadas nos cristais de $\text{KCl} + x\% \text{YbCl}_3 + y\% \text{KCN}$.

Além disso, seria necessária a caracterização de cristais livres de OCN^- e com baixas concentrações das impurezas Yb^{2+} e CN^- para tentar reduzir os efeitos gerados pela formação de aglomerados. Estes aglomerados podem compreender dois ou mais átomos de Yb^{2+} e CN^- . Com este procedimento também pode ser minimizado o efeito de interações entre vizinhos de maior ordem.

Para uma melhor interpretação do processo de transferência de energia *eletrônica-vibracional* (e-v) desde o defeito Yb^{2+} para o defeito CN^- , seria necessária a realização de medidas da emissão vibracional do íon CN^- à temperatura de Hélio em cristais com baixa concentração de defeitos CN^- . Novamente as amostras devem apresentar somente as impurezas Yb^{2+} e CN^- , uma vez que os íons OCN^- podem causar uma diminuição indesejável na intensidade de emissão dos íons CN^- . A necessidade da utilização de cristais com baixas concentrações de CN^- nestes experimentos foi amplamente discutida no item 3 do capítulo I. A baixa concentração de CN^- diminui os processos de transferência *vibracional-vibracional* (v-v) que resultam em bandas de emissão de defeitos CN^- isolados e de isótopos, superpostas às emissões do defeito CN^- acoplado.

Somente após a obtenção de cristais que preencham estes requisitos, poderá ser feita uma interpretação adequada do espectro de emissão vibracional do defeito CN^- acoplado, e do processo de transferência de energia *eletrônica-vibracional* (e-v). A complementação deste estudo deve ser feita por meio da comparação entre estes espectros de emissão vibracional e espectros de Ressonância Raman.

Um outro ponto, seria a obtenção dos espectros de excitação para a emissão amarela com a utilização de diferentes filtros passa-banda, para tentar explicar o deslocamento da fluorescência com o comprimento de onda da emissão.

Existe ainda a possibilidade de estudar o mesmo defeito em outras matrizes de halogenetos alcalinos.

Para complementar a caracterização do cristal como meio ativo para laser, é sugerida a medição da eficiência quântica da transição, que pode ser feita utilizando a técnica de espectroscopia fotoacústica.

Como um último ponto, não devemos esquecer o grande interesse que existe na utilização destes tipos de centros de defeitos, nos quais existe uma transferência de energia, para a obtenção de lasers vibrônicos. Seria interessante a realização de medidas de ganho para a emissão vibracional do CN^- em torno de $4,8 \mu\text{m}$, a fim de se ter uma idéia da potencialidade laser do cristal nesta região. A oscilação laser nesta transição já foi obtida através da excitação dos centros $\text{F}_\text{H}(\text{CN}^-)$ em algumas matrizes^{14,15}. Portanto a descoberta de um acoplamento mais eficiente pode tornar esta emissão laser mais interessante.

Referências

- 1- Tsuboi, T.; Witzke, H.; McClure, D. S.; *Journal of Luminescence* **24/25**, 305 (1981).
- 2- Bland, S. W.; Smith, M. J.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 1525 (1985).
- 3- Tsuboi, T.; McClure, D. S.; Wong, W. C.; *Phys. Rev. B* **48**, 1, 62 (1993).
- 4- Piper, T. S.; Brown, J. P.; McClure, D. S.; *J. of Chemical Physics* **46**, 4, 1353 (1967).
- 5- Rubio, J. O.; *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 1, 101 (1991).
- 6- Wagner, M.; Bron, W. E.; *Phys. Rev. B* **139**, 1 A, 223 (1965).
- 7- Witzke, H.; McClure, D. S.; "*Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions*", editado por Williams, F. E. (Plenum Press, N.Y.), 598 (1973).
- 8- Seward, W. D.; Narayanamurti, V.; *Phys. Rev. B* **148**, 1, 463 (1966).
- 9- Luty, F.; *Phys. Rev. B* **10**, 3677 (1974).
- 10- Wilk, S. R.; Luty, F.; *Phys. Stat. Sol. (b)* **146**, 303 (1988).
- 11- Castro, J. C. N.; *Tese de Mestrado*, IFQSC-USP (1977).
- 12- Yang, Y.; Luty, F.; *Phys. Rev. Lett.* **51**, 5, 419 (1983).
- 13- Rong, F.; Yang, Y.; Luty, F.; *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat* **18**, 1 (1989).
- 14- Gellermann, W.; Yang, Y.; Luty, F.; *Optics Communications* **57**, 196 (1986).
- 15- Gellermann, W.; Luty, F.; *Optics Communications* **72**, 214 (1989).
- 16- Morse, P. M.; *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- 17- Yang, Y.; von der Osten, W.; Luty, F.; *Phys. Rev. B* **32**, 4, 2724 (1985).
- 18- Luty, F.; comunicação pessoal
- 19- Tsen, K. T.; Halama, G.; *Phys. Rev. B* **36**, 9247 (1987).
- 20- Dierolf, V.; Luty, F.; *Proc. of the XII International Conference on Defects in Insulating Materials* **1**, Nordkirchen - Germany, 559(1992).
- 21- Naber, A.; Fischer, F.; *Rad. Eff. and Def. in Sol.* **119-120**, 553 (1991).
- 22- Dierolf, V.; Luty, F.; *Reviews of Solid State Science* **4**, 2&3, 479 (1990).
- 23- von der Osten, W.; Luty, F.; *Phys. Rev. B* **35**, 14, 7684 (1987).

- 24- Yasuoka, F. M. N.; Castro, J. C.; Nunes, L. A. O.; *Phys. Rev. B* **43**, 9295 (1991).
- 25- Naber, A.; *Proc. of the XII International Conference on Defects in Insulating Materials 1*, Nordkirchen - Germany, 545 (1992).
- 26- Shaklee, K. L.; Leheny, R. F.; *Appl. Phys. Lett.* **18**, 475 (1971).
- 27- Lengyel, B. A.; "*Lasers*", editado por Wiley (N.Y.), (1971).
- 28- Montereali R, Cremona, M.; M.; Scavarda do Carmo, L. C.; *Proc. of the XII International Conference on Defects in Insulating Materials 1*, Nordkirchen-Germany, 176 (1992).
- 29- Müller, M.; Fabris, J. L.; Hernandez, A. C.; Siu Li, M.; *J. of Luminescence* (aceito).
- 30- Müller, M.; Fabris, J. L.; Hernandez, A. C.; Siu Li, M.; *Phys. Stat. Sol.* (aceito).
- 31- Müller, M.; Fabris, J. L.; Hernandez, A. C.; Siu Li, M.; *Applied Phys. Lett.* (submetido).
- 32- Schettino, V.; Hisatsune, I. C.; *J. of Chem. Phys* **52**, 9 (1970).
- 33- Oliveira, L.; *Tese de Mestrado*, IFQSC - USP (1989).
- 34- Martel, G. G.; *Tese de Mestrado*, IFQSC - USP (1986).
- 35- Blasse, G.; *J. of Luminescence*, 766 (1970).
- 36- Lüty, F.; *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat* **12**, 343 (1985).
- 37- Walling, J. C.; Peterson, O. G.; Jenssen, H. P.; Morris, R. C.; O'Dell, E. W.; *IEEE J. of Quantum Electron.* **QE-16**, 1302 (1980).
- 38- Kulinsky, T.; Kaczmarek, F.; Ludwiczak, M.; Blaszczyk, Z.; *Opt. Commun.* **35**, 120 (1980).
- 39- Di Bartolo, B.; "*Spectroscopy of Solid - State Laser Type Materials*" (Plenum Press, New York), cap. 2 (1985).