UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INDUZIDA POR LUZ
ENTRE O Cr^{+3} E O Gd^{+3} NO $GdAlO_3 : Cr^{+3}$ "

José Leonil Duarte

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química
de São Carlos, Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em Ciências (Física
Aplicada)

Orientador:

Prof. Dr. Jarbas Caiado de Castro Neto

São Carlos
1990

Serviço de Biblioteca e Informação - IFQSC
FÍSICA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE JOSE LEO
NIL QUARTE APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO
CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25 DE JUNHO DE 1990.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Jarbas C. Castro Neto

Prof. Dr. Rene Ayres Carvalho

Prof. Dr. Maria Cristina Terrile

Prof. Dr. Artemio Scalabrín

Prof. Dr. Alvin Kiel

A Sílvia,

ao meu pai

e à memória de minha mãe.

Os meus agradecimentos:

Ao prof. Jarbas Castro pela orientação deste trabalho.

Ao Sílvio pela amizade e pela ajuda indispensável em todo o trabalho de eletrônica e computação.

Ao "seu" Domingos, ao Gilberto, ao Ricardo e ao Paulinho pelo auxílio na montagem dos sistemas experimentais.

Ao Josias pela amizade, pelas discussões e sugestões e pela ajuda nas medidas finais.

Ao Tomáz, à profa. Cristina Terrile e ao prof. Lidério pelas valiosas discussões e sugestões.

Aos funcionários da Oficina de Ótica e da Oficina Mecânica pelo cuidado e presteza na confecção de inúmeras peças e componentes.

Ao Luiz Antonio pela ajuda no início das montagens dos sistemas de luminescência e excitação e nos reparos do laser.

Aos profs. José Pedro Andreeta e Michel Aegerter pelos cristais cedidos.

Aos professores e colegas do grupo de Ótica, a Isabel e ao Tuta pela ajuda e amizade.

Às funcionárias da Biblioteca pela atenção e eficiência.

Ao Samuel e ao Carlos pelos desenhos.

Aos professores, colegas e funcionários do DFCM que colaboraram na realização deste trabalho.

Aos colegas do Departamento de Física da UEL pelo apoio.

A Universidade Estadual de Londrina e a CAPES pelo suporte financeiro.

ÍNDICE

Resumo.....	I
Abstract.....	II
I. INTRODUÇÃO.....	01
II. PROCESSOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA NÃO RADIATIVA.....	05
II.1 Introdução.....	05
II.2 Processos de Transferência de Energia em Sólidos.....	05
II.3 Colisões Inelásticas Induzidas por Laser.....	09
III. TEORIA DO PROCESSO DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA INDUZIDA POR LUZ EM SÓLIDOS.....	16
III.1 Introdução.....	16
III.2 Teoria Geral.....	16
III.2.1 Descrição do Sistema e Cálculo dos Elementos de Matriz.....	16
III.2.2 Seção de Choque de Absorção.....	19
III.2.3 Densidade de Ions Doadores Excitados.....	23
III.3 Aplicação da Teoria do Processo de TEIL ao $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$	27
III.3.1 Descrição Geral do Sistema e do Processo de TEIL.....	27
III.3.2 Análise das Modificações Necessárias na Teoria Geral para Aplicação ao GdAlO_3	28

III.3.3 Densidade de íons Doadores Excitados.....	29
III.3.4 Resumo dos Principais Resultados da Aplicação da Teoria de TEIL ao $GdAlO_3: Cr^{+3}$	31
IV. O ALUMINATO DE GADOLÍNIO E O ALUMINATO DE GADOLÍNIO DOPADO COM CROMO.....	33
IV.1 A Estrutura Cristalina do $GdAlO_3$	33
IV.2 Propriedades Magnéticas e Óticas.....	39
IV.3 Teoria do Campo Cristalino.....	40
IV.4 O íon Gd^{+3}	42
IV.4.1 Os íons de Terras Raras.....	42
IV.4.2 O íon Gd^{+3}	46
IV.4.3 Abertura dos Níveis de Um íon de Terra Rara Submetido a um Campo Cristalino.....	48
IV.4.4 Regras de Seleção.....	52
IV.5 O íon Cr^{+3}	55
IV.5.1 Os íons de Metais de Transição e o íon Cr^{+3}	55
IV.5.2 Estados Eletrônicos dos íons de Metais de Transição.....	56
IV.5.3 Os Níveis de Energia do íon Cr^{+3}	59
V. ESPECTROSCOPIA DO Cr^{+3} E DO Gd^{+3} NO ALUMINATO DE GADOLÍNIO..	64
V.1 Introdução.....	64

V.2	Revisão dos Trabalhos Sobre Espectroscopia Ótica no GdAlO_3	64
V.3	Técnicas e Montagens Experimentais.....	73
V.3.1	Amostras.....	73
V.3.2	Absorção Ótica.....	74
V.3.3	Luminescência.....	75
V.4	Resultados Experimentais Parciais.....	78
V.4.1	Absorção.....	78
V.4.2	Luminescência do GdAlO_3	84
V.4.3	Excitação do GdAlO_3	87
V.4.4	Luminescência do $\text{GdAlO}_3 : \text{Cr}^{+3}$	87
V.4.5	Excitação do $\text{GdAlO}_3 : \text{Cr}^{+3}$	92
VI.	LASERS PULSADOS UTILIZADOS E O SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS.....	97
VI.1	Introdução.....	97
VI.2	O Laser de Nd:YAG e o Sistema de Gerador de Harmônicos.....	97
VI.3	Laser de Corante Pulsado.....	100
VI.4	Medida de Comprimento de Onda.....	103
VI.5	Sistema de Aquisição de Dados.....	103
VII	SISTEMA EXPERIMENTAL MONTADO PARA MEDIDAS DE ABSORÇÃO UTILIZANDO LASER DE CORANTE PULSADO.....	106

VII.1	Introdução.....	107
VII.2	Montagem Experimental.....	107
VII.3	Medidas de Transmissão do CGGO: Er^{+3} e Tentativa de Detecção, por Absorção, da TEIL.....	112
VIII.	SISTEMA MONTADO PARA MEDIDA DE ABSORÇÃO UTILIZANDO LASER DE CORANTE CONTÍNUO.....	120
VIII.1	Introdução.....	120
VIII.2	O Laser de Corante Sintonizável Contínuo.....	120
VIII.3	Descrição da Montagem.....	124
IX	MEDIDA DO TEMPO DE DECAIMENTO DA EXCITAÇÃO NO ULTRAVIOLETA DO GdAlO_3 : Cr^{+3}	129
IX.1	Sistema Experimental.....	129
IX.2	Resultados Obtidos.....	133
X	OBSERVAÇÃO DO EFEITO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INDUZIDA POR LUZ.....	137
X.1	Introdução.....	137
X.2	Montagem Experimental.....	137
X.3	Obtenção do Espectro de TEIL e Análise dos Resultados..	140
XI.	CONCLUSÕES.....	147
	APÊNDICE.....	150
	REFERÊNCIAS.....	158

RESUMO

Nós observamos o processo de "Transferência de Energia Induzida por Luz" entre o Cr^{+3} e o Gd^{+3} no cristal de GdAlO_3 dopado com cromo, o que acreditamos ser a primeira observação clara da ocorrência desse processo em sólidos. Também obtivemos os espectros de absorção, luminescência e excitação dos cristais de GdAlO_3 e $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$ e medimos os tempos de decaimento da excitação do Gd^{+3} no $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$. As montagens experimentais utilizadas para a obtenção dos espectros de transferência de energia induzida, luminescência e excitação bem como a montagem para medida do tempo de vida dos estados excitados foram desenvolvidas por nós.

ABSTRACT

We have observed the "Light Induced Energy Transfer" process between Cr^{+3} and Gd^{+3} in the GdAlO_3 crystal doped with chromium, believed to be the first clear observation of the occurrence of this process in solids.

We have also obtained the absorption, luminescence and excitation spectra of the GdAlO_3 and $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ crystals as well as the decay time of excitation of the Gd^{+3} in the $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$.

The experimental apparatus used to obtain the luminescence, excitation and induced energy transfer spectra and the one used to measure the decay time of the excited states have been developed by us.

I. INTRODUÇÃO

Interações entre íons ou moléculas em sólidos podem dar origem a processos de transições eletrônicas tais como absorção cooperativa, emissão cooperativa ou mecanismos de transferência de energia não radiativa [1-4].

Um sistema geralmente utilizado para o estudo de transferência de energia não radiativa em sólidos é um cristal ou vidro com dois componentes opticamente ativos, geralmente íons de terras raras ou de metais de transição, sendo um chamado de doador (também chamado de sensibilizador) e o outro de aceitador (ou ativador). O doador, quando excitado transfere sua energia para o aceitador, devido ao potencial de interação entre ambos. Esse potencial de interação pode ser inferido de medidas do tempo de decaimento da luminescência do doador na presença do aceitador e na sua ausência [5,6].

Os processos de transferência de energia têm sido objeto de intensa investigação recentemente [1,3], o que tem possibilitado o desenvolvimento de materiais mais eficientes para lasers [7], o aumento da sensibilidade de contadores quânticos de infravermelho (IRQC) [8] e a construção de diodos emissores de luz (LED'S) sintonizáveis em cor na região do visível através do processo de conversão ascendente a partir da radiação infravermelha de lasers semicondutores [9]. Também a aplicação desses processos no desenvolvimento de células solares mais eficientes tem sido investigada [10].

O objetivo principal deste trabalho é estudar um mecanismo de transferência de energia não radiativa entre íons em sólidos diferente dos já observados experimentalmente, os quais serão

discutidos no capítulo II. No processo em estudo, que chamaremos de "Transferência de Energia Induzida por Luz" (TEIL), os estados excitados dos dois íons envolvidos são bem diferentes sendo a energia do estado excitado do íon doador (A) bem menor do que a do estado excitado do íon aceitador (B). Estando inicialmente o íon doador no estado excitado e o aceitador no estado fundamental a transferência de energia de A para B se dá simultaneamente à absorção de um fóton cuja energia é igual à diferença entre a energia do estado excitado do aceitador e a energia cedida pelo doador. Esse processo está esquematizado na figura 1.1.

Fig. 1.1 Esquema do processo de transferência de energia induzida por luz, do íon A para o íon B. a) O sistema está "preparado", com o íon A no estado excitado. b) Situação do sistema após a transferência de energia, em que o íon A está no estado fundamental e o íon B no estado excitado.

Um processo semelhante a esse mas envolvendo átomos e chamado de "Colisões Induzidas por Laser" foi previsto independentemente por Gudzenko e Yakovlenko em 1972 [22] e por Lidow e Harris [23] e observado experimentalmente pela primeira vez em 1976 por Harris et al. [24] em um gás de Ca e Sr.

No caso de íons em sólidos não temos informação de que esse processo tenha sido observado de maneira clara, embora tenha sido previsto teoricamente por Altarelli e Dexter [26 e 27] já em 1970.

O sistema que escolhemos para esse estudo foi o cristal de aluminato de gadolínio (GdAlO_3) dopado com cromo, com o objetivo de obtermos a transferência induzida do Cr^{+3} para o Gd^{+3} . Essa escolha foi feita em função de o estado metaestável do Cr^{+3} possuir um tempo de vida longo (~ 13 ms) e todos os íons Cr^{+3} estarem próximos a íons Gd^{+3} .

Com o objetivo de situarmos o problema dentro do contexto dos processos de transferência de energia e fornecer elementos para a discussão de alguns resultados relatados nos próximos capítulos, fazemos no capítulo II uma revisão dos principais processos de transferência de energia observados e do que já foi feito com relação ao processo de TEIL.

No capítulo III tratamos da teoria do processo de TEIL em sólidos de uma maneira geral e consideramos o caso específico do sistema de níveis do $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$.

Para termos as informações necessárias para realizarmos o experimento de TEIL nesse cristal tivemos que fazer uma série de medidas espectroscópicas, obtendo os espectros de absorção, luminescência e excitação, que são mostrados e discutidos no capítulo V, onde também fazemos um resumo dos trabalhos de espectroscopia ótica desse cristal, encontrados na literatura, mais importantes para este trabalho. Para podermos interpretar os resultados obtidos fazemos no capítulo IV uma revisão dos elementos necessários.

Como os experimentos descritos nos capítulos posteriores têm vários componentes em comum fazemos uma descrição dos mesmos no capítulo VI.

Nos capítulos VII e VIII descrevemos os sistemas experimentais que montamos para as tentativas de detecção do processo de TEIL por absorção utilizando lasers de corante pulsado e contínuo, respectivamente. Com o sistema em que utilizamos o laser pulsado obtivemos indícios de estar ocorrendo o processo.

No capítulo IX mostramos os resultados obtidos das medidas do tempo de decaimento de excitação no ultravioleta, quando excitamos nas linhas do Gd^{+3} e fora delas, e fazemos uma descrição da montagem utilizada.

No capítulo X descrevemos a montagem experimental utilizada para a observação do efeito de TEIL e discutimos o resultado, que mostra de maneira bastante clara a ocorrência do efeito.

No capítulo XI fazemos um resumo dos principais resultados e conclusões.

II. PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NÃO RADIATIVA

II.1 Introdução

Com a finalidade de situar melhor o problema em estudo e fornecer subsídios para a discussão, em capítulos posteriores, dos processos de transferência de energia observados no $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$ faremos neste capítulo uma breve revisão dos principais processos de transferência de energia (e outros processos cooperativos) observados entre íons em sólidos. A seguir, faremos um resumo do processo de colisões induzidas por laser observado em gases, que é análogo ao processo que investigamos, e finalmente discutiremos o que já foi realizado com relação ao processo de transferência de energia induzida por luz em sólidos.

II.2 Processos de Transferência de Energia em Sólidos

Os principais processos de transferência de energia não radiativa e outros processos cooperativos entre íons observados em sólidos são representados na figura 2.1 através de diagramas que serão discutidos a seguir.

Os três primeiros diagramas representam os mecanismos de transferência de energia mais comumente observados e já conhecidos há algum tempo, nos quais há conversão descendente de energia.

No processo de *relaxação cruzada* (também chamado de "self-quenching"), representado na figura 2.1a, o íon doador quando excitado transfere parte de sua energia para o íon aceitador que, estando inicialmente no estado fundamental, faz a

Fig. 2.1 Diagramas dos processos observados, que ocorrem devido à interação entre os íons. a) Relaxação Cruzada; b) Sensibilização da Fluorescência quando B decai radiativamente e "Quenching" da Fluorescência quando B decai não radiativamente; c) Migração de Energia; d) Adição de Fótons por Transferência de Energia (APTE); e) Excitação Cooperativa; f) Absorção Cooperativa; g) Luminescência Cooperativa e h) Luminescência Raman.

transição para um estado intermediário.

O diagrama 2.1b representa tanto o processo de *sensibilização da fluorescência* quanto o de "*quenching*" da *luminescência*, sendo que o primeiro se dá quando a absorção pelo doador resulta na emissão de radiação pelo aceitador e o segundo ocorre quando o íon aceitador decai não radiativamente, fazendo assim com que haja diminuição da fluorescência.

Quando a concentração de íons dopantes é grande em um material, a energia de um íon excitado pode ser transferida não radiativamente para outro íon idêntico e assim sucessivamente, o que faz com que a energia possa migrar dentro do material até atingir um centro de decaimento (impurezas, defeitos, etc.). Esse processo, chamado de *migração de energia*, está representado no diagrama 2.1c.

Os processos de relaxação cruzada e de migração de energia são os principais responsáveis pela diminuição da eficiência quântica da luminescência (razão entre o número de fótons emitidos e o número de íons excitados) quando se aumenta a concentração de íons opticamente ativos, fenômeno esse chamado de "*quenching*" por concentração.

Mais recentemente foram observados processos de transferência de energia em que ocorre conversão ascendente de energia, o que permite a excitação de íons para níveis de energia superiores à energia dos fótons de excitação.

Em 1960 Auzel [11,12] e Ovsyakin e Feofilov [13] observaram, independentemente, o processo de transferência de energia sucessiva de doadores excitados para um íon aceitador, processo esse que Auzel denominou de "*Adição de fótons por transferência de energia*" (APTE). Nesse processo, que está representado no diagrama 2.1d, tem-se inicialmente dois íons do

tipo A no estado excitado a e o íon B no estado fundamental; com a transferência da energia de um dos íons A para o íon B este último faz a transição para o nível b' e com a transferência de energia do segundo íon A o estado final do sistema consiste do íon B no estado b'' e os íons A no estado fundamental. Esse processo mostrou-se bastante eficiente na obtenção da segunda transição.

Outro processo semelhante ao de APTE foi observado em 1967 por Esterowitz et. al [14], no qual só um íon do tipo A participa sendo o nível b' do íon B populado diretamente por absorção de radiação e a transição de b' para b'' feita através da transferência de energia do íon A para o íon B.

Na figura 2.1e está representado o processo de excitação cooperativa (ou sensibilização cooperativa da luminescência) em que dois íons transferem simultaneamente as suas energias para o íon aceitador fazendo com que este último faça a transição do estado fundamental para um estado em que a energia é o dobro da energia de cada um dos íons A excitados. Esse processo foi observado pela primeira vez em 1969 por Livanova et al. [15] em cristais de CaF_2 e SrF_2 dopados com Yb^{+3} (que atua como doador) e Tb^{+3} (aceitador).

Os processos de absorção cooperativa e de luminescência cooperativa, esquematizados nas figuras 2.1f e 2.1g, respectivamente, embora não sejam processos de transferência de energia no sentido em que estamos utilizando aqui são processos cooperativos que como os demais aqui citados só ocorrem devido à interação entre os íons. A absorção cooperativa foi observada pela primeira vez por Varsanyi e Dieke [16] devido aos íons de Pr^{+3} em um cristal de PrCl_3 . O processo de luminescência cooperativa foi observado em 1970 por Nakazawa e Shionoya [17] em YbPO_4 .

No processo de luminescência Raman, representado na figura

2.1h, o íon A excitado transfere parte de sua energia para o íon B que faz a transição do estado fundamental para o estado b sendo a diferença de energia $E_a - E_b$ compensada pela emissão de um fóton com essa energia. Esse processo foi observado pela primeira vez, independentemente, por van der Ziel e Van Uitert [18] e por Feofilov e Trofimov [19].

Os processos de transferência de energia podem ocorrer também de maneira não ressonante envolvendo a absorção ou emissão de fonons.

Os processos discutidos anteriormente permitem entender uma série de outros processos mais complicados que podemos interpretar como combinações dos primeiros, como é o caso da conversão ascendente envolvendo três íons excitados observado por Lee et al. em 1984 [20] e por Lezama et al. [21] em 1985.

II.3 Colisões Inelásticas Induzidas por Laser

Um processo semelhante ao de *Transferência de Energia Induzida por Luz* e denominado de *Colisões Inelásticas Induzidas por Laser* foi observado em gases. Esse processo foi previsto por Gudzenko e Yakovlenko em 1972 [22] e por Harris e Lidow em 1974 [23] e observado experimentalmente pela primeira vez em 1976 por Harris et al. [24].

O efeito observado por Harris e colaboradores é esquematizado de maneira simplificada na figura 2.2 abaixo.

Nesse processo, a energia fornecida ao átomo A por um laser de bombeio é armazenada no estado a (ver figura 2.2a) e quando os 2 átomos se aproximam uma colisão virtual ocorre devido à interação entre os 2 átomos (que pode ser do tipo dipolo-dipolo,

dipolo-quadrupolo, interação de troca, etc.) [24]. O processo é completado pela absorção de um fóton de frequência ω sendo o resultado final mostrado na figura 2.2b onde o átomo A se encontra

Figura 2.2 Esquema simplificado do processo de colisão inelástica induzida por laser.

no estado fundamental e o átomo B no estado excitado b.

Os resultados desse experimento são analisados e comparados com um modelo teórico em um trabalho de Harris e White [25].

Esse experimento foi realizado com átomos de Ca e Sr e pode ser descrito pela equação:

ou através do diagrama de níveis de energia da figura 2.3

Figura 2.3 Diagrama de níveis de energia do processo de colisão induzida por laser observado por Harris et al. [24].

A radiação de comprimento de onda de $4617 \text{ \AA}$ do laser de bombeamento faz com que o átomo de Sr faça a transição do estado fundamental para o nível $5s 5p^1P_1$. Quando um átomo de Sr excitado e um átomo de Ca no estado fundamental se aproximam ocorre uma colisão virtual devido à interação dipolo-dipolo, sendo o processo completado pela absorção de um fóton de $4976,8 \text{ \AA}$ de comprimento de onda, do laser de transferência, o que produz um átomo de Ca no estado excitado ($4p^2^1S_0$) e um átomo de Sr no estado fundamental ($5s^2^1S_0$).

A fluorescência em $5513 \text{ \AA}$ e, consequentemente, a seção de

choque para a colisão induzida, é medida em função da frequência do laser de transferência.

Esse resultado experimental está mostrado na figura 2.4 onde a origem da frequência foi tomada como sendo a diferença das frequências correspondentes às energias dos estados iniciais dos átomos infinitamente separados ($\lambda_{R=\infty} = 4976,8 \text{ \AA}$).

Fig. 2.4 Secção de choque para a colisão induzida em função do comprimento de onda do laser de transferência [24].

II.4 O Processo de Transferência de Energia Induzida por Luz em Sólidos

O processo de TEIL em material sólido, que discutimos rapidamente na introdução e que discutiremos com mais detalhes no capítulo III foi proposto e tratado teoricamente pela primeira vez por Altarelli e Dexter [26-27].

A seguir, discutiremos rapidamente os trabalhos encontrados na literatura, em que são relatados indícios de estar sendo detectado o processo de TEIL.

Bilak et al. [28] sugeriram esse mecanismo para explicar um aumento rápido da fluorescência verde do Tb^{+3} quando um íon doador Yb^{+3} é excitado com radiação de $1,06 \mu m$. No entanto, como afirma Wright [2], em uma discussão sobre esse processo, "o experimento não foi planejado para verificar o mecanismo e não pode ser tomado como evidência experimental para o processo".

No artigo em que van der Ziel e Van Uitert [29] relatam a observação da absorção e emissão cooperativas, envolvendo os íons Cr^{+3} e Eu^{+3} do $EuAlO_9: Cr^{+3}$, para energias correspondentes à soma das energias dos estados 2E do Cr^{+3} e 7F_1 do Eu^{+3} , eles relatam também a observação de uma "fraca absorção na diferença de energia", que atribuíram ao processo em que o íon Cr^{+3} está inicialmente no estado fundamental 4A_2 e o íon Eu^{+3} está em um estado excitado 4F_1 termicamente populado (os estados 4F_1 são: $y-280 \text{ cm}^{-1}$, $z-358 \text{ cm}^{-1}$ e $x-471 \text{ cm}^{-1}$) enquanto que no estado final o íon Cr^{+3} está no estado excitado 2E (R_1 em $13707,5 \text{ cm}^{-1}$ e R_2 em 13744 cm^{-1}) e o Eu^{+3} retornou ao estado fundamental 7F_0 . Eles afirmam ainda que "a absorção ocorre aproximadamente na diferença de energia entre os íons individuais" mas não informam a posição dessas linhas e nem mostram o espectro, sendo mostrado apenas o espectro de absorção relativo ao processo de absorção cooperativa. Na discussão sobre o processo de TEIL, a que nos referimos a pouco, Wright [2] não cita esse trabalho, embora o cite em outra parte do mesmo artigo em que discute outros processos.

Morsink e Wiersma [30] e Morsink et al. [31] relatam um experimento realizado em um cristal de naftaleno e pentaceno em

que atribuíram o resultado à transferência de energia, induzida pelo laser, do pentaceno para o naftaleno.

Os níveis de energia envolvidos são mostrados na figura 2.

Fig.2.5 Esquema de níveis de energia do cristal de naftaleno em pentaceno, onde $\Delta = 14887 \text{ cm}^{-1}$ [30].

Nesse experimento o cristal foi excitado, colinearmente, por 2 lasers de corante, bombeados por um laser de nitrogênio. Um laser de corante bombeia o nível S_1 do pentaceno enquanto o outro é sintonizado na frequência que corresponde à diferença Δ de energia. O espectro foi obtido através da detecção da emissão do naftaleno em função da frequência do segundo laser (na fig.2.5 denotado por $\nu_{\text{transfer.}}$). Esse espectro é mostrado na parte superior da fig.2.6 onde também se vê, em linha tracejada, a curva de densidade de estados calculada por Hong et al. [32] e, na parte inferior dessa figura é mostrado o espectro de absorção.

No nosso entender, como o espectro obtido não coincide com o espectro de absorção (ver discussão sobre a forma de linha do espectro de TEIL na seção III..2.1.) seria necessário a obtenção do espectro de excitação do estado S_1 do naftaleno, para comparação.

Fig.2.6. Parte superior: intensidade do sinal obtido em função da frequência do laser. Parte inferior: espectro de absorção do estado S_1 do naftaleno [31].

III. TEORIA DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INDUZIDA POR LUZ EM SÓLIDOS.

III.1 Introdução

O objetivo deste capítulo é fornecer os elementos fundamentais que possibilitem um melhor entendimento do processo de TEIL e que forneçam subsídios para o planejamento de experimentos e para a análise dos resultados. Trataremos inicialmente o problema de uma maneira geral [27], obtendo as expressões para os parâmetros de interesse, tais como os elementos de matriz do Hamiltoniano de radiação entre os estados inicial e final, a seção de choque de absorção e o coeficiente de absorção para esse processo. A seguir trataremos desse processo no $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$, considerando o sistema de níveis envolvido.

III.2 Teoria Geral

III.2.1 Descrição do Sistema e Cálculo dos Elementos de Matriz

Consideremos o nosso sistema constituído por um meio homogêneo que contém íons de impureza do tipo A, com autofunções $|\alpha\rangle$ e energias E_α , e do tipo B, com autofunções $|\beta\rangle$ e energias E_β , sendo as energias medidas a partir do estado fundamental, de energia zero. Assim representamos um estado genérico do sistema por $|\alpha\beta\rangle$ e o estado fundamental por $|0\ 0\rangle$.

Para tratarmos o processo de TEIL de uma maneira mais geral vamos considerar o caso representado na figura 3.1, em que o íon A transfere parte de sua energia para o íon B, indo do estado $|\alpha\rangle$

para o estado $|a'\rangle$, ao mesmo tempo em que um fóton de energia $\hbar\omega_2 = E_b - (E_a - E_{a'})$ é absorvido fazendo com que o íon B vá do estado $|0\rangle$ para o estado $|b\rangle$.

Figura 3.1 Processo de transferência de energia induzida por luz. a) Estado inicial e b) Estado final, após a transferência de energia e absorção de um fóton de energia $\hbar\omega = E_b - (E_a - E_{a'})$

Assim, o estado inicial do sistema não perturbado é $|a0\rangle$ e o estado final é $|a'b\rangle$.

Considerando agora a interação entre os íons A e B através do Hamiltoniano de interação H_i temos uma correlação entre eles que pode ser expressa como uma mistura de configurações que, pela teoria de perturbação de primeira ordem, nos dá para o estado inicial a seguinte expressão:

$$\psi_i = |a0\rangle + \sum_{\alpha \neq a} \sum_{\beta \neq 0} \frac{\langle \alpha \beta | H_i | a 0 \rangle}{E_a - E_\alpha - E_\beta} |\alpha \beta\rangle \quad (3.1)$$

e, para o estado final:

$$\psi_f = |a' b\rangle + \sum_{\alpha \neq a'} \sum_{\beta \neq b} \frac{\langle \alpha \beta | H_i | a' b \rangle}{E_{a'} - E_{\alpha} + E_b - E_{\beta}} |\alpha \beta\rangle, \quad (3.2)$$

sendo a transição do estado inicial para o estado final realizada através da perturbação do campo de radiação de frequência ω_2 cujo Hamiltoniano é descrito por:

$$H_R = e \vec{E}_{ef}(\omega_2) \cdot (\vec{R}_A + \vec{R}_B) \quad (3.3)$$

onde $\vec{E}_{ef}$ é o campo elétrico efetivo que induz a transição e $\vec{R}_A$ e $\vec{R}_B$ são as somas sobre as coordenadas eletrônicas dos íons A e B, respectivamente. Esse Hamiltoniano pode ser escrito então como

$$H_R = H_R(A) + H_R(B) \quad (3.4)$$

Vamos agora calcular os elementos de matriz de H_R entre os estados inicial e final. Nesse cálculo desprezamos os termos de perturbação em segunda ordem porque sempre existirão os termos de primeira ordem.

Os elementos de matriz entre os primeiros termos das expressões (3.1) e (3.2), $\langle a' b | H_R | a 0 \rangle$, se anularão porque H_R é uma soma de operadores de um elétron e, portanto, não permite que os dois íons façam a transição, simultaneamente. Somente os termos cruzados entre (3.1) e (3.2) contribuirão para os elementos de matriz de H_R . Assim:

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | H_R | \psi_i \rangle &= \sum_{\alpha \neq a, a'} \langle a' | H_R(A) | \alpha \rangle \frac{\langle \alpha b | H_i | a 0 \rangle}{E_a - E_{\alpha} - E_b} + \sum_{\beta \neq 0, b} \langle b | H_R(B) | \beta \rangle \frac{\langle a' \beta | H_i | a 0 \rangle}{E_a - E_{a'} - E_{\beta}} \\ &+ \sum_{\alpha \neq a', a} \frac{\langle a' b | H_i | \alpha 0 \rangle \langle \alpha | H_R(A) | 0 \rangle}{E_{a'} - E_{\alpha} + E_b} + \sum_{\beta \neq b, 0} \frac{\langle a' b | H_i | a \beta \rangle \langle \beta | H_R(B) | 0 \rangle}{E_{a'} - E_a + E_b - E_{\beta}} \end{aligned} \quad (3.5)$$

O primeiro termo aparece da seleção de $\beta=b$ na somatória de ψ_i (3.1) e acopla o estado fundamental a todos os estados intermediários $|\alpha\beta\rangle$, o que é seguido pela transição radiativa em A de $|\alpha\rangle$ para $|a'\rangle$.

O segundo termo surge da seleção de $\alpha = a'$ na somatória em ψ_i que acopla o estado fundamental a todos os estados intermediários $|a'\beta\rangle$ e então ocorre a transição radiativa em B de $|\beta\rangle$ para $|b\rangle$.

O terceiro termo é obtido fazendo $\beta = 0$ na somatória de ψ_f (3.2) que acopla o estado final $|a'b\rangle$ a todos os estados intermediários $|\alpha 0\rangle$ sendo a transição radiativa feita em A de $|a\rangle$ para $|\alpha\rangle$.

No quarto termo temos $\alpha = a$ na somatória de ψ_f , o que acopla o estado final $|a'b\rangle$ aos estados intermediários $|a\beta\rangle$ sendo a transição radiativa feita em B de $|0\rangle$ para $|\beta\rangle$.

III.2.2 Seção de Choque de Absorção

Vamos calcular agora a seção de choque de absorção, para o processo de TEIL, $\sigma(E_2)$, onde $E_2 = \hbar\omega_2$ é a energia de um fóton da radiação que induz a transferência.

A seção de choque de absorção pode ser escrita como

$$\sigma(\nu) = \sigma_0 S(\nu) \quad (3.6)$$

onde $S(\nu)$ é a função forma de linha de absorção normalizada de tal maneira que $\int_0^\infty S(\nu) d\nu = 1$ e σ_0 é a seção de choque de absorção

integrada para todas as frequências,

$$\sigma_0 = \int_0^{\infty} \sigma(\nu) d\nu \quad (3.7)$$

Da referência [44] temos que, para a transição de dipolo elétrico,

$$\int_0^{\infty} \sigma(\nu) d\nu = \frac{4\pi^2 e^2 \omega}{3\hbar c} |\langle f | \vec{R}_A + \vec{R}_B | i \rangle|^2 \left[\frac{E_{ef}}{E_c} \right]^2 \frac{1}{n} \quad (3.8)$$

onde E_{ef}/E_c é a razão entre o campo elétrico efetivo sobre o íon e o campo elétrico no meio e n é o índice de refração do meio. Como geralmente $n(E_2)$ e E_{ef}/E_c são da ordem da unidade podemos escrever, para o nosso caso, que

$$\sigma_0 \simeq \frac{4\pi^2 e^2 \nu_2}{3\hbar c} |\langle f | \vec{R}_A + \vec{R}_B | i \rangle|^2 \quad (3.9)$$

onde ν_2 é a frequência correspondente à diferença de energia entre o estado inicial e final do sistema.

Dessa maneira a expressão para a seção de choque do processo de TEIL fica:

$$\sigma_{TA}(\nu_2) = \frac{4\pi^2 e^2 \nu_2}{3\hbar c} |\langle f | \vec{R}_A + \vec{R}_B | i \rangle|^2 S(\nu_2) \quad (3.10)$$

onde utilizamos o subscrito TA para indicar que se trata da seção de choque para o caso da absorção acompanhada de transferência de energia.

Em termos da energia do fóton da radiação do feixe de transferência, $E_2 = h\nu_2$, a expressão fica:

$$\sigma_{TA}(E_2) = \frac{4\pi^2 e^2 E_2}{3\hbar c} |\langle f | \vec{R}_A + \vec{R}_B | i \rangle|^2 S(E_2), \quad (3.11)$$

onde agora $S(E_2)$, a função forma de linha de absorção, é normalizada de tal modo que

$$\int_0^\infty S(E_2) dE_2 = 1 \quad (3.12)$$

A função $S(E_2)$ depende tanto das propriedades do íon A como do íon B e pode ser expressa como uma integral de convolução da função forma de linha de emissão de A, $S_{a \rightarrow a'}^{em}$, e da função forma de linha de absorção de B, $S_{b \rightarrow b'}^{abs}$; ambas normalizadas, isto é,

$$S(E_2) = \int S_{a \rightarrow a'}^{em}(E) S_{b \rightarrow b'}^{abs}(E_2 + E) dE, \quad (3.13)$$

o que expressa a conservação de energia no processo total de transferência de energia mais absorção.

Como exemplo de análise da forma de linha consideremos o caso em que a curva de emissão de A seja uma função delta, sendo a energia dos fótons emitidos igual a $E_1 = E_a - E_{a'}$. Nesse caso temos, de (3.13) que

$$S(E_2) = S_{b \rightarrow b'}^{abs}(E_2 + E_1), \quad (3.14)$$

isto é, $S(E_2)$ terá a mesma forma de $S_{b \rightarrow b'}^{abs}$ só que será deslocada em energia de um valor $E_1 = E_a - E_{a'}$.

Como o coeficiente de absorção, $\alpha(E)$, é dado pelo produto de seção de choque pela concentração de centros ativos temos que

$$\alpha_{TA}(E_2) = N^* \alpha_{TA}(E_2), \quad (3.16)$$

onde aqui N^* é a densidade de pares que podem contribuir para a absorção.

Para calcularmos N^* devemos primeiramente considerar o número de íons B que interagem com cada íon A excitado (A^*). Como $|\langle f | H_i | i \rangle|^2$ tem uma dependência com a separação r entre os íons do tipo r^{-n} (com $n = 6$ para interação dipolo-dipolo, $n = 8$ para interação dipolo-quadrupolo, etc.) ou do tipo e^{-Cr} (para interação de troca), podemos considerar somente a interação entre os primeiros vizinhos. Assim, N^* será dado pelo produto da densidade de íons A excitados, N_A^* , pela probabilidade de que um íon B no estado fundamental esteja na localização mais próxima possível. Essa probabilidade é dada por $N_B \cdot n_c / N^+$, onde N_B é a densidade de íons B, n_c o número de coordenação e N^+ a densidade de sítios apropriados que B pode ocupar. Assim:

$$N^* = \frac{N_A^* \cdot N_B \cdot n_c}{N^+} \quad (3.17)$$

Assim, substituindo (3.11) e (3.17) em (3.16) temos:

$$\alpha_{TA}(E_2) = \frac{4\pi^2 e^2 E_2}{3hc} |\langle f | \vec{R}_A + \vec{R}_B | i \rangle|^2 \cdot \frac{N_A^* \cdot N_B \cdot n_c}{N^+} S(E_2) \quad (3.18)$$

Outro parâmetro que pode ser importante na análise de alguns casos é o *coeficiente de absorção integrado*, M_{TA} , que é dado pela expressão

$$M_{TA} = \int \alpha_{TA}(E_2) dE_2, \quad (3.19)$$

de onde temos que

$$M_{TA} = \frac{4\pi^2 e^2 \bar{E}_2}{3\hbar c} |\langle f | \vec{R}_A + \vec{R}_B | i \rangle|^2 \frac{N_A^* N_B n_c}{N^+} \quad (3.20)$$

III.2.3 Densidade de íons Doadores Excitados

Neste ponto já se torna necessário tratarmos o sistema e a maneira de se excitar os íons doadores de uma maneira mais específica. Consideraremos somente o caso de excitação radiativa e nesta seção trataremos apenas do caso em que a excitação de A para o estado a é feita diretamente a partir do estado fundamental, deixando para abordar o caso em que essa excitação é feita indiretamente, através do processo de relaxação, na seção III.3 onde trataremos especificamente do sistema $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$.

Consideremos o sistema de 2 níveis mostrado na figura 3.2.

Figura 3.2 Sistema de 2 níveis interagindo com a radiação eletromagnética de energia E_a .

Nessa figura, N_A^0 e N_A^* são as densidades de átomos A nos estados fundamental e excitado, respectivamente, W a probabilidade de transição induzida por unidade de tempo e τ_a o tempo de decaimento espontâneo do nível a.

Como o número total de íons A, nos 2 estados, é constante temos que:

$$N_A^0 + N_A^* = N_A \quad (3.21)$$

Como a taxa de variação de N_A^* com o tempo é igual à diferença entre a taxa de absorção ($W N_A^0$) e as taxas de emissão (tanto a espontânea, N_A^*/τ_a , como a estimulada $W N_A^*$), temos

$$\frac{dN_A^*}{dt} = -W(N_A^* - N_A^0) - \frac{N_A^*}{\tau_a} \quad (3.22)$$

Como no estado estacionário $dN_A^*/dt = 0$ temos, substituindo em (3.22) o valor de N_A^0 obtido de (3.21), que:

$$N_A^* = \frac{N_A W}{(2W + 1/\tau_a)} \quad (3.23)$$

Como W está relacionado com a seção de choque de absorção do íon, σ_a , com a intensidade I_1 e a frequência ω_1 do feixe de bombeamento através da relação

$$W = \frac{\sigma_a(\omega_1) I_1(x)}{\hbar \omega_1} \quad (3.24)$$

onde a dependência de I_1 com x (posição no cristal com relação à superfície em que o feixe incide no mesmo) é dada por $I_1(x) =$

$I_0 e^{-\alpha x}$, a expressão (3.23) fica:

$$N_A^* = N_A \left[\frac{\sigma_a(\hbar\omega_1) I_1(x)}{2I_1(x) \sigma_a(\hbar\omega_1) + \hbar\omega_1/\tau_a} \right] \quad (3.25)$$

O número total de átomos A excitados, por unidade de superfície do feixe de bombeamento, N_A^* , é obtido integrando a expressão (3.25) em x desde $x = 0$ até $x = d$, onde d é a espessura da amostra, isto é:

$$N_A^* = \int_0^d N_A^*(x) dx \quad (3.26)$$

de onde obtemos que

$$N_A^* = \frac{N_A}{2\alpha_1} \ln \left[\frac{2I_1(0) \sigma_a + \hbar\omega_1/\tau_a}{2I_1(0) \sigma_a e^{-\alpha_1 d} + \hbar\omega_1/\tau_a} \right] \quad (3.27)$$

A condição experimental mais favorável para obtermos a transferência de energia induzida por luz é obtida escolhendo-se a densidade N_A e o comprimento da amostra que maximizem N_A^* dado por (3.27), além do que N_A^* , logicamente, aumenta com o aumento da intensidade do feixe de bombeamento I_1 .

Dependendo das condições experimentais podemos ter certas situações limites, que consideraremos a seguir:

a) Se a intensidade do feixe de bombeamento I_1 for suficientemente alta para ocorrer saturação através da amostra, isto é, $2I_1(0)\sigma_a e^{-\alpha_1 d} \gg \hbar\omega_1/\tau_a$, podemos desprezar o termo $\hbar\omega_1/\tau_a$ tanto no numerador como no denominador de (3.27) e teremos:

$$N_A^* \simeq \frac{N_A}{2} d \quad (3.28)$$

e, da mesma maneira, de (3.25) teremos que

$$N_A^* \simeq \frac{N_A}{2} \quad (3.29)$$

b) Na situação oposta à anterior, isto é, se $\hbar\omega_1/\tau_a \gg 2I_1(0)\sigma_a$, podemos desprezar o termo em $I_1(x)$ no denominador de (3.25) e teremos:

$$N_A^* \simeq \frac{N_A \sigma_a \tau_a I_1(x)}{\hbar\omega_1} \quad (3.30)$$

e de (3.27) temos que

$$N_A^* \simeq \frac{N_A}{2\alpha_1} \ln \left[\frac{2I_1(0) \sigma_a \tau_a / \hbar\omega_1 + 1}{2I_1(0) \sigma_a \tau_a e^{-\alpha_1 d} / \hbar\omega_1 + 1} \right] \quad (3.31)$$

de onde expandindo o logaritmo em série de Taylor e considerando apenas o primeiro termo temos:

$$N_A^* \simeq \frac{N_A}{\alpha_1} \frac{I_1(0) \sigma_a \tau_a}{\hbar\omega_1} (1 - e^{-\alpha_1 d}) \quad (3.32)$$

Ainda neste caso, se o coeficiente de absorção α_1 e a espessura da amostra forem tais que $\alpha_1 d \ll 1$ temos:

$$N_A^* \simeq \frac{N_A I_1(0) \sigma_a \tau_a}{\hbar \omega_1} d \quad \text{e} \quad N_A^* = \frac{N_A^*}{d}, \quad (3.33)$$

válida para $\hbar \omega_1 / \tau_a \gg 2I_1(0) \sigma_a$ e $\alpha_1 d \ll 1$

III.3 Aplicação da Teoria do Processo de TEIL ao $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$

Aplicaremos aqui a teoria desenvolvida na seção anterior ao caso do GdAlO_3 dopado com Cr^{+3} , fazendo as necessárias adaptações

III.3.1 Descrição Geral do Sistema e do Processo de TEIL

No caso do $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$ os íons envolvidos diretamente no processo são o Cr^{+3} (que atua como doador) e o Gd^{+3} (aceitador). Na figura 3.3 ilustramos através de diagramas de níveis de energia o processo de TEIL nesse sistema, onde mostramos somente os níveis de energia envolvidos no processo.

Figura 3.3 Processo de TEIL no $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$. a) Preparação do sistema: o íon Cr^{+3} é excitado para a banda 4T_2 , de onde decai não radiativamente para o nível metaestável 2E . b) Estado final do sistema após a transferência de energia e absorção do fóton de frequência ν_2 .

III.3.2 Análise das Modificações Necessárias na Teoria Geral para Aplicação ao $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$

A principal diferença entre o sistema analisado na seção anterior e o sistema $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ se dá com relação ao processo de excitação do íon doador visto que neste último o Cr^{+3} (doador) apresenta 3 níveis de energia. Assim as expressões para o elemento de matriz (3.5), para a seção de choque $\sigma_A(E_2)$ (3.11) e forma de linha (3.13) continuam válidas para este caso.

Com relação à densidade de pares que contribuirão para o processo de TEIL, N^* , temos agora que

$$N^* = N_A \cdot n_c \quad (3.34)$$

onde, como em (3.17), n_c é o número de coordenação e N_A^* a densidade de íons doadores excitados. A expressão para N^* fica assim simplificada por que aqui todas as posições possíveis de serem ocupadas pelos íons B (Gd^{+3}) estão ocupadas visto que o Gd^{+3} faz parte da rede cristalina.

A diferença entre os 2 sistemas se faz sentir na densidade de íons excitados N_A^* em função da intensidade do feixe de bombeamento, I_1 , que calcularemos a seguir.

III.3.3. Densidade de íons Doadores Excitados

Na figura a seguir mostramos o diagrama dos níveis de energia do Cr^{+3} envolvidos no processo, onde denominamos de $\underline{a}_0$ o nível 4A_2 (fundamental), $\underline{a}_1$ a banda intermediária 4T_2 e $\underline{a}$ o nível metaestável 2E

Figura 3.4 Diagrama dos níveis de energia do Cr^{+3} envolvidos no processo de TEIL

Vamos agora calcular a densidade de átomos no estado $\underline{a}$, N_A^* .

Como a relaxação do estado $\underline{a}_i$ para o estado $\underline{a}$ é muito rápida, comparada com o tempo de vida deste último, τ_a , e o decaimento direto de $\underline{a}_i$ para $\underline{a}_0$ é desprezível podemos considerar que o número de íons no estado $\underline{a}_i$ é praticamente nulo e, assim:

$$N_A = N_A^0 + N_A^* \quad (3.35)$$

e

$$\frac{d N_A^*}{dt} = W_{0i} N_A^0 - \frac{N_A^*}{\tau_a} \quad (3.36)$$

onde W_{0i} é a taxa de transição do estado fundamental para o estado $\underline{a}_i$, que é dada por

$$W_{0i} = \frac{\alpha(\hbar\omega_1) I_1(x)}{\hbar\omega_1}, \quad (3.37)$$

De (3.35) temos que $N_A^0 = N_A - N_A^*$ que, substituído em (3.36) resulta em

$$\frac{dN_A^*}{dt} = W_{0i} N_A - N_A^* [W_{0i} + 1/\tau_a] \quad (3.38)$$

Como no regime estacionário $dN_A^*/dt = 0$ temos que

$$N_A^* = N_A \frac{W_{0i}}{W_{0i} + 1/\tau_a} \quad (3.39)$$

de onde, utilizando a expressão (3.37), obtemos

$$N_A^*(x) = \frac{N_A \alpha(\hbar\omega_1) I_1(x)}{\alpha(\hbar\omega_1) I_1(x) + \hbar\omega_1/\tau_a} \quad (3.40)$$

e o número de átomos A excitados, por unidade de superfície do feixe de bombeamento,

$$N_A^* = \int_0^d N_A^*(x) dx, \text{ fica}$$

$$N_A^* = \frac{N_A}{\alpha_1} \ln \left[\frac{I_1(0) \alpha(\hbar\omega_1) + \hbar\omega_1/\tau_a}{I_1(0) \alpha(\hbar\omega_1) e^{-\alpha_1 d} + \hbar\omega_1/\tau_a} \right] \quad (3.41)$$

III.3.4 Resumo dos Principais Resultados da Aplicação da Teoria de TEIL ao $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$

A expressão para a seção de choque de absorção para a TEIL neste caso é a mesma de (3.11):

$$\sigma_{TA}(E_2) \simeq \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar c} | \langle f | \vec{R}_A + \vec{R}_B | i \rangle |^2 S(E_2)$$

onde $S(E_2)$ é a função forma de linha dada por (3.13):

$$S(E_2) = \int S_{a \rightarrow a'}^{em}(E) S_{b \rightarrow b'}^{ab}(E_2 + E) dE$$

O coeficiente de absorção é dado por

$$\alpha_{TA}(E_2) = N^* \sigma_{TA}(E_2)$$

e o coeficiente de absorção integrado em energia é

$$M_{TA} = \frac{4\pi^2 e^2 E_2}{3\hbar c} |\langle f | \vec{R}_A + \vec{R}_B | i \rangle|^2 N^*$$

sendo que nessas duas últimas expressões N^* é a densidade de pares que podem contribuir para o processo e que é dado por

$$N^* = N_A^* n_c$$

onde n_c é o número de coordenação e N_A^* é a densidade de doadores (Cr^{+3}) excitados que por sua vez é dada por

$$N_A^*(x) = N_A \frac{I_1(x)/I_s}{1 + I_1(x)/I_s}, \quad (3.42)$$

$$\text{onde } I_s = \hbar\omega_1 / \sigma(\hbar\omega_1) \tau_a \quad (3.43)$$

é a intensidade de saturação.

E, finalmente, o número de íons doadores excitados, por unidade de área do feixe de bombeamento, é dado por

$$N_A^* = \frac{N_A}{\alpha_1} \ln \left[\frac{I_1(0)/I_s + 1}{(I_1(0)/I_s) e^{-\alpha_1 d} + 1} \right] \quad (3.44)$$

IV. O ALUMINATO DE GADOLÍNIO E O ALUMINATO DE GADOLÍNIO DOPADO COM CROMO.

IV.1 A Estrutura Cristalina do GdAlO_3

A estrutura cristalina do aluminato de gadolínio é do tipo perovskita. Essa estrutura ocorre para certas substâncias cujas fórmulas são do tipo ABX_3 , onde A e B são cátions, sendo o raio de A maior que o de B, e X é um anion. Na sua forma ideal a estrutura perovskita apresenta o cátion A no centro de um cubo, os cátions B nos vértices e os ânions X nos pontos intermediários das 12 arestas [33], como é mostrado na fig. 4.1a. Os ânions X mais próximos de um determinado cátion B constituem os vértices de um octaedro formado ao redor desse cátion, como mostrado na fig. 4.1b. Assim podemos considerar também o modelo no qual a unidade estrutural básica é formada pelos octaedros, ligados pelos vértices, em torno do cátion A (fig. 4.1c). Na figura 4.1d mostramos o modelo do cristal formado pela justaposição das unidades da fig. 4.1c.

Muitos cristais, contudo, apresentam uma estrutura perovskita distorcida, devido à relação entre os raios iônicos dos íons A e B. Essa distorção é mais facilmente entendida se considerarmos inicialmente a célula unitária ideal como sendo o arranjo dos octaedros da figura 4.1c. Quando os cátions A e B têm raios muito diferentes, os octaedros, cujos eixos são alinhados na perovskita ideal, podem inclinar-se e torcer, diminuindo a simetria em torno de A. Esse é o caso do GdAlO_3 que discutiremos a seguir. Geller e colaboradores [34-36] estudaram a estrutura cristalográfica de uma série de aluminatos de terras raras concluindo que os aluminatos de íons trivalentes de Gd, Sm e Eu são isoestruturais

Fig. 4.1 a) Célula unitária da estrutura perovskita ideal.
 b) Representação do octaedro formado pelos anions X em torno de um cátion B.
 c) Célula unitária representada pelos octaedros de anions X em volta do cation B e d) Representação do cristal através da justaposição das células representadas na figura c). Figura reproduzida da ref. [33].

ao GdFeO_3 , que pertence ao grupo espacial D_{2h}^{16} - Pbnm e que possui quatro unidades perovskitas distorcidas por célula cristalográfica enquanto os aluminatos de íons trivalentes de Nd, Pr e La pertencem ao grupo espacial D_{3d}^5 - $\text{R}\bar{3}\text{m}$ com duas fórmulas unitárias por célula unitária.

Como o GdAlO_3 tem estrutura cristalina muito semelhante ao do GdFeO_3 e este último foi estudado mais intensivamente [35-36] discutiremos primeiramente a estrutura do GdFeO_3 e a seguir daremos os parâmetros do GdAlO_3 .

A fig. 4.2 mostra a célula unitária ortorrômbica do GdFeO_3 ; nessa figura também é mostrada a pseudo-célula perovskita.

Fig. 4.2 Célula unitária ortorrômbica do GdFeO_3 .

Os círculos maiores, com riscas, representam os oxigênios que estão nas 4 posições equivalentes e os demais círculos maiores representam os oxigênios que estão nas 8 posições equivalentes. Figura reproduzida da ref. [36]

Na fig. 4.3a são mostradas as projeções ortogonais de 2 células ortorrômbricas vizinhas no plano (001).

A partir da Fig. 4.3a, rodando-a de 45° e tomando a quarta parte da célula unitária obtemos a fig. 4.3b que mostra a pseudo-célula perovskita distorcida. A fig. 4.3c mostra a quarta parte da célula unitária exatamente abaixo da fig. 4.3a, similarmente projetada.

Assim é possível ver na fig. 4.3b a pseudo - célula perovskita distorcida onde os oxigênios ocupam os centros das faces, os gadolínios os vértices e o ferro o centro do cubo.

O arranjo dos octaedros de oxigênio nesses compostos, visto ao longo do eixo b, é mostrado na fig. 4.4

Fig. 4.4 Vista em perspectiva, ao longo do eixo b, dos octaedros de oxigênio distorcidos do GdFeO_9 . Os oxigênios estão localizados nos vértices dos octaedros distorcidos que, por sua vez, são ligados entre si pelos vértices [36].

Para o GdAlO_9 a situação é idêntica à do GdFeO_9 , com o alumínio substituindo o ferro.

As posições dos íons na célula ortorrômbica do GdAlO_9 , à temperatura de 1,5 K [37], são dadas na tabela 4.1.

	Gd	Al	O _I	O _{II}
x	-0,017	0,5	0,0775	-0.3225
y	0,03425	0,0	0,5125	0,290
z	0,25	0,0	0,25	0,030

Tabela 4.1. Coordenadas dos íons do GdAlO_3 [37], na célula ortorrômbica.

No GdAlO_3 a distorção é menor do que no GdFeO_3 . As constantes de rede do GdAlO_3 e as dimensões da pseudo-célula perovskita são dadas, respectivamente, nas tabelas 4.2 e 4.3.

a(Å)	b(Å)	c(Å)
5,247	5,304	7,447

Tab. 4.2 Parâmetros de rede do GdAlO_3 [37].

a(= c) (Å)	b(Å)	$\beta(^{\circ})$
3,731	3,724	90.6

Tab. 4.3 Dimensões da pseudo- célula perovskita distorcida do GdAlO_3 [37].

Da tabela 4.3 vemos que a distorção da célula perovskita do GdAlO_3 é pequena, e em vários trabalhos é considerado como perfeita, o que é representado na fig. 4.5

Fig. 4.5 Aproximação da pseudo-célula perovskita do GdAlO_3 por uma célula perovskita ideal.

No caso em que o GdAlO_3 é dopado com cromo o Cr^{+3} substitui preferencialmente o Al^{+3} .

IV.2 Propriedades Magnéticas e Óticas [38]

Os trabalhos de Blazey e Rohrer [39] e Cashion et al. [40] indicaram que o GdAlO_3 sofre uma transição de fase magnética à 3,9K apresentando comportamento antiferromagnético em temperaturas inferiores a esse valor.

Embora os primeiros trabalhos sobre o comportamento magnético desse cristal indicassem que o alinhamento magnético se dá na direção do eixo cristalográfico ortorrômbico b, trabalhos mais recentes [41-42], nos quais foram feitas medidas de susceptibilidade magnetoelétrica, demonstraram que o eixo de alinhamento é o eixo a.

O GdAlO_3 é um cristal biaxial com os índices de refração [43] iguais a:

$$n_g = 2,151, \quad n_m = 2,004 \quad \text{e} \quad n_p = 1,991$$

IV.3 Teoria do Campo Cristalino [44-46]

No estudo dos níveis de energia de um íon em um cristal devemos levar em conta a influência que cada elétron sofre de sua vizinhança. No caso de cristais iônicos, em que os elétrons ocupam orbitais que são altamente localizados em torno dos "caroços" dos íons, devemos levar em conta tanto a repulsão dos elétrons pertencentes aos outros íons como a atração dos núcleos desses outros íons. Neste caso podemos levar em conta essa influência considerando que os elétrons do íon em consideração estão sujeitos à ação de um campo cristalino.

Como o campo cristalino tem simetria definida é possível calcular por teoria de grupo o número de níveis de energia que esse íon terá, bem como as propriedades de transformação das autofunções que representam os estados do mesmo.

Assim, um elétron do íon sente a presença de um potencial V que satisfaz a equação de Laplace:

$$\nabla^2 V = 0 \quad (4.1)$$

cuja solução geral é

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{l,m} A_{lm} r^l Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (4.2)$$

onde $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos.

O Hamiltoniano do íon na rede cristalina pode então ser escrito como:

$$H = H_0 + H_c \quad (4.3)$$

$$\text{com } H_c = \sum_{i=1}^n eV(\vec{r}_i) \quad (4.4)$$

representando a interação dos eletrons com o campo cristalino e H_0 é o Hamiltoniano do íon livre, que é dado por

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + H_{so}, \quad (4.5)$$

onde n é o número total de eletrons, Z o número de prótons do íon, $\vec{r}_i$ é o vetor posição do i -ésimo eletron com relação ao núcleo e $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$.

Na expressão (4.5) o primeiro termo representa a energia cinética dos eletrons, o segundo a interação coulombiana de cada eletron com o núcleo, o terceiro a interação coulombiana dos eletrons entre si e o último termo, H_{so} , a interação spin-órbita que é dada por

$$H_{so} = \sum_{i=1}^n \xi(\vec{r}_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (4.6)$$

A maneira de analisarmos como cada um desses termos vai influir nos níveis de energia do íon depende da intensidade

relativa do campo cristalino, da interação spin-órbita e da interação eletrostática. Assim podemos distinguir tres casos:

a) campo cristalino fraco: $H_{so} > H_c$

b) campo cristalino intermediário: $\sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} > H_c > H_{so}$

c) campo cristalino forte: $H_c > \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}}$

A aproximação de campo cristalino fraco se aplica ao caso dos íons de terras raras, no nosso caso o Gd^{+3} , devido ao fato da camada incompleta estar blindada pelas camadas mais externas, como veremos com mais detalhe na próxima seção.

No caso dos metais de transição em geral são aplicadas as aproximações de campo forte ou intermediário.

IV.4 O íon Gd^{+3}

IV. 4.1 Os íons de terras raras

Embora o grupo de terras raras seja constituído pelos grupos das lantanídeos e dos actinídeos, em um sentido mais estrito considera-se esse grupo como sendo constituído pelos 13 elementos com número atômico entre 58 (Ce) e 70 (Yb).

Em compostos ou cristais dopados com terras raras as mesmas geralmente se apresentam como íons trivalentes embora outros estados de oxidação sejam possíveis, como é mostrado na tabela 4.4

Elemento	Z	Oxidações observadas e respectivas configurações
Ce	58	(Ce ⁺² , 4f ²) (Ce ⁺³ , 4f ¹) (Ce ⁺⁴ , 4f ⁰)
Pr	59	(Pr ⁺² , 4f ³) (Pr ⁺³ , 4f ²) (Pr ⁺⁴ , 4f ¹)
Nd	60	(Nd ⁺² , 4f ⁴) (Nd ⁺³ , 4f ³)
Pm	61	(Pm ⁺³ , 4f ⁴)
Sm	62	(Sm ⁺² , 4f ⁶) (Sm ⁺³ , 4f ⁵)
Eu	63	(Eu ⁺² , 4f ⁷) (Eu ⁺³ , 4f ⁶)
Gd	64	(Gd ⁺² , 4f ⁸) (Gd ⁺³ , 4f ⁷)
Tb	65	(Tb ⁺² , 4f ⁹) (Tb ⁺³ , 4f ⁸) (Tb ⁺⁴ , 4f ⁷)
Dy	66	(Dy ⁺² , 4f ¹⁰) (Dy ⁺³ , 4f ⁹)
Ho	67	(Ho ⁺² , 4f ¹¹) (Ho ⁺³ , 4f ¹⁰)
Er	68	(Er ⁺² , 4f ¹²) (Er ⁺³ , 4f ¹¹)
Tm	69	(Tm ⁺² , 4f ¹³) (Tm ⁺³ , 4f ¹²)
Yb	70	(Yb ⁺² , 4f ¹⁴) (Yb ⁺³ , 4f ¹³)

Tabela 4.4. Estados de oxidação das terras raras e suas respectivas configurações.[46]

Os íons trivalentes desses elementos se apresentam com a configuração eletrônica [Xe]⁵⁴4fⁿ, onde [Xe] indica a configuração eletrônica do xenônio, ou, de uma maneira mais ilustrativa: [Pd]⁴⁶ 4fⁿ 5s² 5p⁶, onde a camada 4f é mais interna e é blindada pelas camadas 5s e 5p.

Quando temos um íon de terra rara trivalente em um cristal o fato da camada 4f estar blindada faz com que o movimento orbital desses eletrons não seja muito afetado pelo campo eletrostático dos íons na sua vizinhança, o que é um dos fatores mais importantes para que as linhas de absorção desses íons se apresentem como linhas estreitas.

Essa blindagem faz com que o efeito da interação spin-órbita sobre os níveis de energia seja maior do que o efeito do campo cristalino. A abertura em multipletos ^{2s+1}L_J devida à interação spin-órbita se dá com separações da ordem de 10³cm⁻¹, enquanto a

abertura em componentes Stark desses multipletos, devido ao campo cristalino, se dá com separações de 10^2 cm^{-1} [47], como ilustrado na fig. 4.6.

Fig. 4.6. Esquema das aberturas dos níveis de energia dos íons de terras raras devidas às interações eletrostática, spin-órbita e de campo cristalino.

Um trabalho clássico sobre os íons de terras raras é o de Dieke e Pandey [48] em que são estudados muitos dos níveis dos íons trivalentes de terras raras em LaCl_3 .

Com exceção do Tb^{+3} , que apresenta níveis de energia relacionados com a configuração $4f^{n-1}5d$ a partir de 38.000 cm^{-1} , os níveis de energia dos íons trivalentes de terras raras abaixo de 50.000 cm^{-1} estão relacionados com a configuração $4f^n$ e, portanto, as transições entre níveis dessa faixa de energia se dão

dentro da mesma configuração. Como as transições dipolares elétricas só são permitidas entre estados que têm paridades diferentes (regra de Laporte) elas deveriam ser proibidas nessas condições. No entanto, em cristais em que o sítio onde está o íon não possui centro de inversão o campo cristalino pode misturar estados de paridades opostas e, assim, as transições dipolares elétricas passam a ser permitidas. Mesmo quando os íons de terras raras parecem ocupar um sítio com simetria de inversão as transições são frequentemente do tipo dipolar elétrica, o que indica uma tendência do íon de terra rara distorcer sua vizinhança e remover a simetria de inversão [49]. A "força do oscilador" da transição dipolar elétrica entre os estados a e b da configuração $4f^n$ é dada por

$$S_{DE}(ab) = \sum_{a,b} |\langle b | \vec{D} | a \rangle|^2 \quad (4.7)$$

onde $\vec{D}$ é o operador momento de dipolo elétrico. Se um termo ímpar do campo cristalino mistura estados de paridades opostas e permite o processo de transição dipolar elétrica então a expressão acima fica:

$$\sum_{\beta} \frac{\langle b | V_{\text{ímpar}} | \beta \rangle \langle \beta | \vec{D} | a \rangle}{E_b - E_{\beta}} \quad (4.8)$$

onde β representa todos os estados de paridade oposta, misturados por $V_{\text{ímpar}}$. Judd [50] e Ofelt [51], que trabalharam independentemente neste problema, introduziram uma simplificação bastante útil que consiste em considerar os mesmos denominadores de energia em (4.8) para todos os estados β .

O método de Judd-Ofelt permite obter algumas regras gerais

para as transições dipolares elétricas [49]:

1) $\Delta J < 6$

2) Para íon de terra rara com um número par de elétrons:

a) $J = 0 \rightarrow J' = 0$ é proibida

b) $J = 0 \rightarrow J'$ ímpar é proibida

c) $J = 0 \rightarrow J' = 2, 4, 6$ são fortes

d) $J = 1 \rightarrow J' = 2$ deve aparecer somente na polarização σ .

A mistura de J pelo campo cristalino deve relaxar um pouco essas regras de seleção.

Para as transições dipolares magnéticas obtém-se a regra geral:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{com } 0 \rightarrow 0 \text{ proibida}),$$

que também pode ser relaxada pela mistura de J.

Como a influência do campo cristalino é pequena as transições entre os estados da configuração $4f^n$ são pouco eficientes, sendo a "força do oscilador" tipicamente da ordem de 10^{-6} e consequentemente os tempos de vida são longos, variando entre 1 μs e 10 ms. Na ausência de transições não radiativas o tempo de vida longo do nível faz com que a energia fique armazenada por um intervalo de tempo grande, favorecendo assim a transferência de energia entre os íons.

IV. 4.2 O íon Gd^{+3}

A primeira interpretação satisfatória do espectro ótico do

Gd^{+3} em cristais foi dada por Dieke e Leopold em 1957, para o $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ [52]. Hellwege e colaboradores [53] estenderam esse estudo obtendo os grupos de linhas 6P , 6I e 6D . Em 1967 Piksis et al. [54] estudaram o espectro do Gd^{+3} em $LaCl_3$ e recentemente Nunes et al. [55] identificaram as linhas de absorção das transições do estado fundamental $^8S_{7/2}$ para os estados $^6P_{7/2}$ a $^6I_{17/2}$, por absorção de dois fótons.

O íon Gd^{+3} é o único íon trivalente de terra rara que só apresenta níveis de energia no ultravioleta sendo que o seu estado excitado de energia mais baixa, o $^6P_{7/2}$, situa-se em torno de 315 nm ($\sim 32.000 \text{ cm}^{-1}$).

O estado fundamental do Gd^{+3} , $^8S_{7/2}$, é degenerado em energia, pelo menos para resoluções menores que $0,1 \text{ cm}^{-1}$ [56].

Na fig. 4.7 temos o diagrama de níveis de energia da configuração $4f^7$, para as energias mais baixas, obtido das refs. [52-54 e 56], no qual indicamos os níveis que fluorescem e os que têm decaimento, assistido por fonons, para níveis de energia mais baixos. As linhas verticais onduladas indicam o decaimento assistido por fonons e as linhas retas indicam a fluorescência.

O Gd^{+3} apresenta o menor acoplamento com a rede de todos os íons de terras raras, não sendo observadas estruturas vibrônicas superpostas a suas linhas de absorção ou emissão [56].

Segundo o trabalho de Dieke e Hall [57] o tempo de relaxação do estado $^6P_{7/2}$ é de 8 ms para o $GdCl_3 \cdot H_2O$, o que é da mesma ordem de magnitude do tempo de vida natural, τ_0 , calculado a partir das "forças de oscilador", f , das linhas de absorção individuais. Esse tempo de decaimento é pouco influenciado pela interação com a rede cristalina. Essa fraca interação com a rede é notada também no fato de as linhas serem estreitas mesmo à temperatura ambiente, sendo o Gd^{+3} o íon que possui o menor

alargamento de linha devido à temperatura [58].

FIG. 4.7 Diagrama dos níveis de energia do Gd^{3+} . Ver texto.

IV. 4.3 Abertura dos níveis de um íon de terra rara submetido a um campo cristalino [59-60-46]. Aplicação ao Gd^{3+} submetido a um campo cristalino de simetria Cs.

O grupo de operações que deixam o Hamiltoniano do íon livre

(H_0) invariante é o grupo completo de rotações, que consiste de todas as rotações próprias e impróprias, e que chamaremos de G .

Quando o íon está em um cristal ele fica sujeito ao campo cristalino que destrói a isotropia do espaço livre e então o grupo de simetria completo é reduzido para algum grupo finito G' . Essa redução do grupo faz com que as representações originais irredutíveis do grupo de rotação completo sejam redutíveis no subgrupo G' . Essa redução na dimensionalidade das representações irredutíveis do grupo G faz com que a degenerescência associada com esse grupo seja parcialmente levantada. Dessa maneira os níveis de energia do íon livre são abertos pelo campo cristalino, sendo o grau de degenerescência residual determinado pela simetria do grupo, o que pode ser calculado por teoria de grupo.

No caso em consideração (íon de terra em um campo cristalino) o campo cristalino é fraco comparado com o acoplamento spin-órbita e então o momento angular total J é um bom número quântico, o que permite restringir os cálculos a um único multiplete $^{2S+1}L_J$ de cada vez. Denotaremos a representação desse estado, que tem degenerescência $2J+1$, por D_J .

A representação D_J se decompõe em representações irredutíveis do grupo de operações de simetria, Γ_i , que deixam o Hamiltoniano do campo cristalino inalterado, o que pode ser resumido na expressão

$$D_J = \sum_i a_i \Gamma_i, \quad (4.9)$$

que nos dá a informação do número de níveis em que o nível de energia com essa representação se abrirá. A dimensão de Γ_i nos fornece a degenerescência residual dos níveis de energia e a_i é o número de vezes que a representação Γ_i aparece.

O coeficiente a_i é dado pela expressão

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_R \chi_i^*(R) \chi_j(R), \quad (4.10)$$

onde:

g é o número de elementos do grupo,

$\chi_i(R)$ é o caráter da representação Γ_i , para a operação R e

$\chi_j(R)$ é o caráter da representação D_j , para a operação R .

$$\chi_j(R) \text{ é dado por [59]: } \chi_j(R) = \frac{\sin (J+1/2)\theta}{\sin (\theta/2)} \quad (4.11)$$

para rotações próprias, onde R é uma rotação de um ângulo θ em torno do eixo de simetria. Para rotações impróprias (rotação própria seguida de inversão) o caráter é o mesmo da rotação própria se a representação for par com relação à inversão ou terá o sinal trocado se a representação for ímpar com relação à inversão.

A decomposição das representações D_j em representações do grupo de simetria local do campo cristalino é bastante facilitada se fizermos uso das tabelas de compatibilidade do grupo rotacional completo para os 32 grupos pontuais (Ver, por exemplo, ref. [61]) pois essas tabelas já nos dão diretamente como cada representação D_j se decompõe nas representações de cada grupo pontual.

Agora devemos considerar duas situações:

a) J é inteiro. Nesse caso o procedimento para determinarmos como os níveis se abrem na presença do campo cristalino pode ser tanto o de utilizarmos as eqs. (4.9) a (4.11) como o de utilizarmos a tabela de compatibilidade do grupo rotacional completo, sendo que em ambos os casos utilizamos as tabelas de

caracteres do grupo normal.

b) J semi-inteiro. Neste caso, que é o que nos interessa porque os estados do Gd^{+3} têm J semi-inteiro, procedemos como no item anterior, mas utilizando as tabelas de caracteres do grupo duplo [59].

O sítio ocupado pelo Gd^{+3} no $GdAlO_3$ tem simetria C_3 [62].

O procedimento que adotamos para calcular a abertura dos níveis de energia do Gd^{+3} é o de fazermos os cálculos, como acima para J semi-inteiro, para o grupo O_h , que tem a mais alta simetria, e a seguir ir decompondo as representações desse grupo de simetria nas representações de grupos de menor simetria até chegarmos ao grupo C_3 , o que é feito através da utilização das tabelas de compatibilidade entre os grupos.

Na tabela 4.5 mostramos o efeito da redução da simetria O_h para a simetria C_3 .

D_J	O_h	C_3
$D_{1/2}$	$E_{1/2}$	$B' + B''$
$D_{3/2}$	$G_{3/2}$	$2 (B' + B'')$
$D_{5/2}$	$E_{5/2} + G_{3/2}$	$3 (B' + B'')$
$D_{7/2}$	$E_{1/2} + E_{5/2} + G_{3/2}$	$4 (B' + B'')$
$D_{9/2}$	$E_{1/2} + 2G_{3/2}$	$5 (B' + B'')$
$D_{11/2}$	$E_{1/2} + E_{5/2} + 2G_{3/2}$	$6 (B' + B'')$
$D_{13/2}$	$E_{1/2} + 2E_{5/2} + 2G_{3/2}$	$7 (B' + B'')$

Tabela 4.5 Tabela de correlação dos estados D_J com os estados do grupo C_3

Associado a esses resultados devemos levar em conta o que nos diz o teorema de Kramers: Todos os níveis de energia de um

sistema que contém um número ímpar de elétrons devem ser pelo menos duplamente degenerado, independentemente de quão baixa seja a simetria [63]. Como os níveis B' e B'' têm origem no mesmo estado, para satisfazer o teorema de Kramers eles devem ser degenerados e, assim, os níveis $^{2s+1}L_J$ se abrirão em $J+1/2$ níveis, sendo cada um duplamente degenerado.

Por exemplo, o nível $^6P_{3/2}$ se abrirá em 2:

O único nível que não se abre dessa maneira é o fundamental, $^8S_{7/2}$, que, tendo $L=0$ não interage, em primeira aproximação, com o campo elétrico cristalino e assim não tem a sua degenerescência levantada, pelo menos para resoluções de até $0,1\text{cm}^{-1}$ [56]

IV. 4.4 Regras de Seleção

A taxa de probabilidade de transição entre o estado inicial $|i\rangle$ e o estado final $|f\rangle$ devida a uma perturbação H' é dada pela "Regra de Ouro de Fermi":

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_f) |\langle f | H' | i \rangle|^2$$

onde $\rho(E_f)$ é a densidade, em energia, de estados finais.

Assim, as regras de seleção para a transição do estado $|i\rangle$

para o estado $|f\rangle$ são as regras que nos informam se o elemento de matriz $\langle f | H' | i \rangle = \int \varphi_f^* H' \varphi_i dv$ se anula ou não.

Do teorema da ortogonalidade das funções base [64] que diz que duas funções que pertencem a diferentes representações irredutíveis são ortogonais e considerando que φ_f , H' e φ_i se transformam, respectivamente, segundo as representações irredutíveis Γ_f , $\Gamma_{H'}$ e Γ_i de um grupo G' temos que o elemento de matriz $\langle f | H' | i \rangle$ deve se anular a menos que a representação do estado final, Γ_f , esteja contida no produto $\Gamma_{H'} \times \Gamma_i$.

Para as transições dipolares elétricas, $H' = e\vec{r} \cdot \vec{E}$ e como $\vec{E}$ é determinado externamente pela radiação que induz a transição, a taxa de probabilidade de transição dipolar elétrica é proporcional a

$$|\langle f | \vec{\epsilon}_\alpha \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \quad (4.13)$$

onde $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$ e $\vec{\epsilon}_\alpha$ é o vetor polarização.

Portanto, as componentes do operador dipolo elétrico se transformam como as componentes x , y ou z e, conseqüentemente, as representações dos operadores dipolo elétrico são as mesmas que as de x , y ou z o que facilita os cálculos porque isso é tabelado junto às tabelas de caracteres.

Assim, utilizando o que foi discutido acima e de posse da tabela de caracteres e funções base e da tabela de multiplicação para o grupo C_s (tab. 4.6) podemos encontrar as regras de seleção para transições dipolares elétricas para esse grupo.

Da tabela de caracteres e funções base para o grupo C_s (por exemplo, a tabela 9 da ref. [61] temos que as coordenadas x e y transformam de acordo com a representação A' e a coordenada z

A'	A''	B'	B''	
A'	A''	B'	B''	A'
	A'	B''	B'	A''
		A''	A'	B'
			A''	B''

Tabela 4.6 Tabela de multiplicação para o grupo C_s (tab. 10 da ref. [61]).

transforma de acordo com a representação A'' . Assim temos que para o campo elétrico polarizado na direção x ou y o operador momento de dipolo elétrico transforma de acordo com a representação A' e usando a tabela de multiplicação temos que os produtos possíveis de $\Gamma_{H'} \times \Gamma_i$, sendo $\Gamma_{H'} = A'$, são:

$$A' \cdot B' = B'$$

$$A' \cdot B'' = B''$$

De onde se conclui que as transições permitidas por dipolo elétrico para $\vec{E}$ na direção x ou y são:

$$B' \rightarrow B' \quad \text{ou} \quad B'' \rightarrow B''$$

Para $\vec{E}$ na direção z o operador de dipolo elétrico se transforma de acordo com a representação A'' e assim os produtos $\Gamma_{H'} \times \Gamma_i$ possíveis são:

$$A'' \times B' = B''$$

$$A'' \times B'' = B'$$

e, portanto, as transições permitidas para $\vec{E}$ na direção de z são:

$$B' \rightarrow B'' \quad e \quad B'' \rightarrow B'$$

Como os níveis relativos a B' e B'' são degenerados temos que todas as transições entre os níveis do Gd^{+3} são permitidas para essa simetria, com a polarização em qualquer direção.

IV.5 O íon Cr^{+3}

IV. 5.1 Os íons de metais de transição e o íon Cr^{+3} [65]

O cromo pertence à serie de metais de transição do grupo do ferro, que é constituída pelos elementos de número atômico desde $Z= 21$ (Sc) até $Z= 30$ (Zn), que têm configuração eletrônica do tipo

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n 4s^m = [Ar]^{18} 3d^n 4s^m,$$

com $m = 1,2$ e $n = 1,2,\dots,10$

Os íons trivalentes, do Ti ($Z=22$) ao Zn ($Z=30$), têm configuração eletrônica do tipo

$$[Ar]^{18} 3d^n, \text{ com } n = 1 \text{ até } 9,$$

sendo a camada 3d incompleta a camada mais externa. Assim, quando um íon desse tipo está em um cristal, os elétrons da camada 3d são fortemente afetados pelo campo cristalino.

O cromo ($Z=24$) no estado trivalente, Cr^{+3} , tem a configuração $[Ar]^{18} 3d^3$.

IV. 5.2 Estados eletrônicos dos íons de metais de transição [65,44]

A camada mais externa incompleta ($3d^n$) dos íons de metais de transição pode dar origem a uma série de estados próximos em energia sendo que a separação entre o estado fundamental e vários outros estados eletrônicos correspondem à energias de fótons na região visível. Como para transições entre esses estados os estados inicial e final têm a mesma configuração, essas transições são proibidas. Contudo, quando esse íon faz parte de um cristal a sua vizinhança pode afetá-lo de maneira a relaxar essa regra de seleção.

No caso do íon livre as interações elétricas entre os elétrons da camada $3d$ resultam na formação de estados eletrônicos que são representados por $2s+1L$, onde L é o momento angular orbital e S é o momento angular total de spin. Quando esse íon está em um cristal o campo cristalino faz com que esses níveis se "abram" em subníveis.

Ao redor do íon de metal de transição os arranjos mais comuns dos íons negativos são o octaédrico, mostrado na fig. 4.8a e o tetraédrico, mostrado na fig. 4.8b. No primeiro caso, o íon de metal de transição está no centro de seis ânions igualmente espaçados e situados nas posições $+x$, $+y$ e $+z$, o que produz um campo elétrico de simetria octaédrica na posição do íon. No segundo caso os ânions estão nos vértices de um tetraedo, o que produz um campo elétrico de simetria tetraédrica na posição do íon de metal de transição [65].

Figura 4.8 a) Arranjo octaédrico b) Arranjo tetraédrico

O arranjo mais comum é o octaédrico embora raramente a simetria seja perfeitamente octaédrica, ocorrendo deformações que resultam em uma simetria total trigonal, tetragonal ou rômbrica. Apesar dessas distorções a predominância da simetria do campo é octaédrica sendo a componente não octaédrica muito menor. Assim, em primeira aproximação podemos interpretar a forma geral do espectro com base em um campo cristalino octaédrico e a estrutura fina com base nos desvios da simetria octaédrica perfeita.

Para um íon com um único elétron 3d, como é o caso do Ti^{+3} , o estado 3d tem uma degenerescência de ordem 5 já que existem 5 orbitais Y_2^m com a mesma energia. Quando esse íon está em um campo de simetria octaédrica, 3 desses orbitais (d_{xy} , d_{yz} e d_{zx}) têm seus lóbulos na direção da bissetriz das linhas que unem os ânions opostos da fig 4.8a, e são chamados de orbitais t_{2g} . O orbital $d_{z^2-r^2}$ tem os lóbulos apontados para os ânions ao longo das direções $\pm z$ e nos orbitais $d_{x^2-y^2}$ os lóbulos estão apontando para os ânions nas direções $\pm x$ e $\pm y$. Os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e $d_{z^2-r^2}$, que são degenerados em energia, são chamados de orbitais e_g .

Os orbitais e_g têm energia maior que os orbitais t_{2g} e a separação entre esses níveis é denominada de $10 Dq$ sendo o

parâmetro Dq uma medida da intensidade do campo octaédrico [65].

Assim, o efeito de um campo octaédrico sobre o estado degenerado $3d$ é abrí-lo em dois, e_g e t_{2g} .

Quando existe mais de um elétron $3d$ devemos considerar tanto o efeito do campo cristalino como a interação eletrostática entre esses elétrons. O Hamiltoniano do íon pode ser expresso da seguinte forma:

$$H = H_0 + V_{e-e} + V_{oct}^C + V_{s-o} + V_{\text{não-oct}}^C$$

onde H_0 engloba a energia cinética dos elétrons e a interação coulombiana dos elétrons com o núcleo, V_{e-e} é a energia de interação elétron-elétron, que ordena os elétrons nos estados $2s+1L$. V_{oct}^C é a energia devida à interação dos elétrons com o campo octaédrico, que separa os orbitais individuais $3d$ em t_{2g} e e_g . V_{s-o} dá o acoplamento spin-órbita e $V_{\text{não-oct}}^C$ está relacionado com o efeito da distorção do campo octaédrico. V_{e-e} e V_{oct}^C são os termos predominantes e têm magnitudes comparáveis entre si [65].

A descrição do estado do sistema quando se despreza a interação spin-órbita e a simetria é considerada perfeitamente octaédrica é dada em termos dos níveis $\underline{2s+1\Gamma}$, onde Γ indica a representação do grupo octaédrico. Nesse caso S é um bom número quântico e somente as transições de dipolo magnético e quadrupolo elétrico podem ocorrer, sendo as regras de seleção, aproximadamente válidas, dadas por:

$$\Delta S = 0 \quad \text{e} \quad \Gamma_i \times \Gamma_f \text{ deve conter } \Gamma$$

onde Γ_i e Γ_f são, respectivamente, as representações dos estados

inicial e final e Γ a representação à qual o operador transição pertence.

As transições de dipolo elétrico dentro da configuração $3d^n$ podem ocorrer através da perturbação da vizinhança do íon. Nesses casos a simetria cristalina no sítio do íon de metal de transição é octaédrica distorcida, o que deixa S ainda como um bom número quântico, o que não acontece quando se considera a interação spin-órbita. Se a perturbação da distorção cristalina é maior do que a interação spin-órbita S ainda pode ser considerado como um bom número quântico e a regra de seleção, aproximadamente válida, é $\Delta S = 0$ [44].

IV. 5.3 Os níveis de energia do íon Cr^{+3}

Os níveis de energia do íon Cr^{+3} já foram bastante estudados em vários cristais, principalmente no rubi devido à sua aplicação como meio ativo de laser.

Dois dos primeiros e mais importantes trabalhos sobre os níveis de energia do íon Cr^{+3} em cristais são os trabalhos de Tanabe e Sugano de 1954 [66,67] em que foram calculados os níveis de energia do Cr^{+3} em presença de um campo cristalino octaédrico.

Na fig. 4.9 vemos o diagrama de energia de Tanabe e Sugano [67] para as energias dos vários estados do íon em função da intensidade do campo cristalino octaédrico.

Em 1958 Sugano e Tanabe [68] estudaram os níveis de energia do rubi considerando o íon Cr^{+3} em um campo cristalino octaédrico com distorção trigonal e interação spin-órbita.

Fig. 4.9 Níveis da configuração $3d^3$. Os níveis de energia do íon livre são mostrados à esquerda. No gráfico à direita é mostrado a abertura dos níveis em função da energia do campo cristalino. A linha vertical tracejada corresponde ao caso do Cr^{+3} no rubi [67].

Esses trabalhos tiveram grande sucesso na interpretação dos espectros óticos do rubi obtidos experimentalmente e predisseram a existência de vários estados dubletos com configuração t_2^2e na região de 29.000 a 52.000 cm^{-1} , que são difíceis de observar experimentalmente por absorção a partir do estado fundamental por terem a transição proibida por regra de spin ($\Delta S = 0$).

Vários desses estados dubletos foram observados, por Kushida [69], através da absorção a partir do estado excitado mais baixo, 2E , em um experimento em que esse nível é saturado por uma fonte

de luz intensa, possibilitando assim as transições desse estado para outros estados dubletos, que passam agora a ser permitidas pela regra de seleção de spin. Nesse trabalho Kushida faz um diagrama dos níveis de energia do Cr^{+3} no rubi reunindo resultados de vários trabalhos, que reproduzimos na fig. 4.10 e que nos serão úteis na análise dos espectros do $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$, visto que não temos informações sobre os estados dubletos do Cr^{+3} neste cristal, na região de aproximadamente 25000 a 40000 cm^{-1} , que nos interessa por ser a região dos níveis do Gd^{+3} .

DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA DO RUBI

Fig. 4.10 Diagrama de níveis de energia do Cr^{+3} no rubi, obtido da ref. [69]

O espectro de absorção mais evidente do rubi na região do visível consiste de 2 bandas, centradas em $\sim 18.000 \text{ cm}^{-1}$, transição ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_2(t_2^2e)$, e em $\sim 25.000 \text{ cm}^{-1}$, transição ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_1(t_2^2e)$. Pela ação de uma distorção trigonal e da interação spin-órbita o estado dubleto ${}^2E(t_2^3)$ se abre em 2 e os estados dubletos ${}^2T_1(t_2^3)$ e ${}^2T_2(t_2^3)$ se abrem em 3. As linhas de absorção devidas às transições entre o estado fundamental e esses estados são chamados, respectivamente de R, R' e B.

As linhas R e R' também são observadas no espectro de emissão, com eficiência quântica próxima de um, quando a excitação é feita nas bandas ${}^4T_2(t_2^2e)$ e ${}^4T_1(t_2^2e)$. Os níveis dubletos com configuração t_2^2e , preditos por Sugano e Tanabe [66-67], estão indicados na figura por linhas pontilhadas nas posições de energia calculadas por Sugano e Peter [70]. Nessa região também aparece uma banda de absorção larga em 39.000 cm^{-1} que é atribuída a uma transição de 2 elétrons: ${}^4A_2(t_2^3) \rightarrow {}^4T_1(t_2 e^2)$ [71].

Em um trabalho posterior, Fairbank e colaboradores [72] realizaram outro experimento, semelhante ao de Kushida, em que a absorção do rubi também é estudada a partir do nível 2E , mas com maior sensibilidade, e atribuíram aos níveis de energia dos estados dubletos com configuração t_2^2e os valores que são dados na tabela 4.7

Estado	Valor observado do nível de energia (cm ⁻¹)
² A ₁ (t ₂ ² e)	29.400
² T ₂ (t ₂ ² e)	32.500
² T ₁ (t ₂ ² e)	32.550
² E (t ₂ ² e)	--
² T ₁ (t ₂ ² e)	37.000
² T ₂ (t ₂ ² e)	41.100
² A ₂ (t ₂ ² e)	41.900

TABELA 4.7 Valores dos níveis de energia dos estados dubletos com configuração t₂²e observados, segundo a ref. [72].

V. ESPECTROSCOPIA DO Cr^{+3} E DO Gd^{+3} NO ALUMINATO DE GADOLÍNIO

V.1 Introdução

Para planejarmos o experimento de transferência de energia induzida por luz entre o Cr^{+3} e o Gd^{+3} no $\text{GdAlO}_3 : \text{Cr}^{+3}$ necessitamos das informações espectroscópicas sobre o Cr^{+3} e o Gd^{+3} nesse cristal, o que não é totalmente obtido na literatura.

Neste capítulo faremos primeiramente um resumo sobre o que encontramos na literatura sobre a espectroscopia ótica desse cristal e a seguir relataremos os resultados das medidas complementares necessárias que efetuamos e descreveremos os sistemas que montamos para obtê-las.

V.2 Revisão dos Trabalhos Sobre Espectroscopia ótica no GdAlO_3

O fato do aluminato de gadolínio não apresentar absorção na região espectral do visível associado ao fato de que quando dopado com impurezas de terras raras ou de metais de transição do grupo do ferro essas impurezas substituem, respectivamente, o Gd^{+3} ou Al^{+3} , fazem com que cristais de GdAlO_3 dopados com esses tipos de íons sejam candidatos a meios ativos de laser. Em vista disso Arsenev e colaboradores estudaram a absorção, luminescência e emissão induzida de cristais de GdAlO_3 dopados com Nd^{+3} , Er^{+3} , Tm^{+3} e Ho^{+3} [73-76] e também estudaram a absorção desse cristal dopado com metais de transição do grupo do ferro [77].

Visando o controle da formação e a destruição de defeitos pontuais produzidos durante o crescimento, a fim de obter cristais de melhor qualidade ótica, Arsenev e colaboradores [78] estudaram a formação desses defeitos no GdAlO_3 .

A seguir faremos uma breve revisão dos resultados desse estudo sobre os defeitos pontuais e dos trabalhos mais importantes para o nosso caso sobre a espectroscopia ótica do Gd^{+3} e do Cr^{+3} no GdAlO_3 , encontrados na literatura.

a) Defeitos Pontuais:

Arsenev e colaboradores [78] relataram que nos cristais crescidos por eles, dependendo das condições do tratamento térmico imediatamente após a cristalização, a cor dos cristais puros variava do marrom escuro ao incolor. Otimizando as condições do tratamento térmico para aliviar as tensões térmicas e remover os defeitos produzidos eles concluíram que as melhores condições para obter cristais de boa qualidade ótica são: pressão = 10^{-4} Torr e temperatura = 900°C , durante uma hora.

Para obter maiores informações sobre os defeitos que aparecem nos cristais eles estudaram também o efeito da radiação γ do Co^{60} , à temperatura ambiente, sobre o espectro de absorção do GdAlO_3 , cujos resultados são resumidos na fig. 5.1. Comparando esses resultados com os espectros de absorção obtidos para diferentes tratamentos térmicos eles concluíram que os defeitos resultantes das condições inadequadas de crescimento e os resultantes da radiação ionizante eram idênticos, de onde inferiram que em ambos os casos o aparecimento de centros de cor pode ser relacionado com a formação de defeitos do tipo ionização.

Fig. 5.1 Gráfico do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para diferentes doses de radiação γ no GdAlO_3 [78].

1) Tratado termicamente; 2) 1 Mrad; 3) 3 Mrad;
4) 100 Mrad

b) Espectroscopia do Gd^{+3}

Pouquíssimo trabalho de espectroscopia ótica do Gd^{+3} no GdAlO_3 foi realizado até agora.

Mesmo nos casos em que o objetivo é analisar os efeitos da transição de fase magnética sobre as propriedades físicas dos íons os estudos têm sido feitos utilizando amostras dopadas com íons trivalentes de terras raras ou com íons de metais de transição do grupo do ferro, sendo uma exceção o trabalho de Salem et al. [79] em que foi estudada a dinâmica de fluorescência do Gd^{+3} no GdAlO_3 , tanto acima como abaixo de T_N , excitando o Gd^{+3} através de um

laser de corante pulsado.

Recentemente, Nunes et al. [55] mediram as linhas de absorção do Gd^{+3} no $GdAlO_3$ entre 315 e 274 nm, por absorção de 2 fótons.

c) Espectroscopia do Cr^{+3} no $GdAlO_3:Cr^{+3}$

Blazey e Burns [80] obtiveram o espectro de luminescência do estado metaestável 2E (transição $^2E \rightarrow ^4A_2$) do Cr^{+3} , que consiste de quatro picos parcialmente resolvidos em torno de 730 nm e interpretaram esse resultado considerando uma interação magnética tipo Heisenberg entre o Cr^{+3} e os Gd^{+3} vizinhos e interação magnética entre os Gd^{+3} .

Murphy e Ohlman [81] e Ohlman et al. [43] obtiveram os espectros de luminescência (figs. 5.2 e 5.3) e absorção (fig. 5.4) do Cr^{+3} , em função da temperatura, e interpretaram os desdobramentos dos estados 2E e 4A_2 do Cr^{+3} utilizando um modelo que considera a interação isotrópica do Cr^{+3} com os oito Gd^{+3} da vizinhança. Nesse modelo foram desprezadas as interações $Gd^{+3}-Gd^{+3}$, as interações entre o Cr^{+3} e cada um dos 8 Gd^{+3} foram consideradas iguais e o campo cristalino no sítio do Cr^{+3} foi considerado cúbico.

O nível fundamental 4A_2 se desdobra em quatro e o nível 2E em dois. O espectro de luminescência a baixas temperaturas consiste de quatro linhas que foram atribuídas à transição do nível 2E mais baixo para os 4 subníveis do estado 4A_2 .

Fig. 5.2 Espectros de fluorescência do $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$ (0,2%) a 77 K e a 4,2 K obtido da ref. [81]

Fig. 5.3 Espectros de fluorescência do $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$ (0,2%). ref. [81]

Fig. 5.4 Espectros de absorção e fluorescência do $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ (0,2%) a 2,2 K. Ref. [81]

Basso [38] e Aegerter et al. [82] obtiveram medidas detalhadas de absorção, excitação, luminescência e tempo de vida do Cr^{+3} , em função da temperatura, cujos resultados mais importantes para o nosso trabalho serão mostrados a seguir. Na fig. 5.5 reproduzimos o espectro de absorção obtido por eles à temperatura de 9 K.

Na fig. 5.6 reproduzimos o espectro de absorção, ampliado, das transições $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$ e $^4A_2 \rightarrow ^2E$ no qual também é mostrado o espectro de emissão. A transição $^4A_2 \rightarrow ^2T_1$ a 9 K consiste de 2 picos localizados em 691,5 nm e 697,0 nm.

Fig. 5.5. Espectro de absorção do $\text{GdAlO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ (0,1%) a 9 K, onde foi subtraída a banda de fundo. Fig. retirada da ref. [82]

Fig. 5.6 Espectros de absorção da transição ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_1$ à esquerda e ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ à direita (linhas cheias). Em linha tracejada é mostrado o espectro de emissão na transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$. T = 9 K. Ref. [82]

Os espectros de absorção obtidos com a luz se propagando ao longo do eixo c e o campo elétrico polarizado ao longo dos eixos a e b são mostrados na fig. 5.7.

Fig. 5.7 Espectro de absorção da transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$, obtido com luz polarizada. A luz se propaga ao longo do eixo c e o vetor E é polarizado ao longo dos eixos a e b , respectivamente. ref [82].

Os espectros de emissão obtidos abaixo da temperatura de Neel são mostrados na fig. 5.8. Os espectros de emissão foram obtidos excitando o Cr^{+3} no centro da banda de absorção ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ($\sim 5500 \text{ \AA}$), sendo utilizado para isso uma lâmpada de xenônio.

As medidas do tempo de decaimento do nível 2E mostraram que acima de T_N esse tempo permanece aproximadamente constante ($\tau = 15 \text{ ns}$) diminuindo 20% entre 4.2 e 330 K e abaixo de T_N ele

diminui com a temperatura.

Fig. 5.8 Espectros de emissão medidos na fase antiferromagnética. Ref. [82]

Nos modelos das referências [80] e [81] as separações e as formas das linhas de luminescência do Cr^{+3} , para temperaturas acima de T_N , são explicadas como sendo induzidas pelos campos de todos os possíveis arranjos dos spins dos 8 íons Gd^{+3} próximos ao Cr^{+3} , o que conduz a um valor para a constante de acoplamento de troca, em valor absoluto, de $|J| = 2,1 \text{ cm}^{-1}$, entre o spin de um Gd^{+3} e o spin do Cr^{+3} no estado fundamental. Como esse valor de J é muito maior do que a interação de troca antiferromagnética $\text{Gd}-\text{Gd}$, $I = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ [83], abaixo de T_N os spins dos gadolínios vizinhos deveriam se alinhar na direção dos spins

do Cr^{+3} induzindo então um aumento na separação das linhas de fluorescência, o que contradiz os resultados experimentais. Essa inconsistência levou Helman e Baltensperger [84] a proporem o efeito Frank-Condon Magnético, para o qual a diferença de energia entre as linhas de absorção e de emissão é devida principalmente à relaxação de spin do conjunto dos 8 gadolínios, o que ocorre devido à constante de acoplamento de troca entre o Cr^{+3} e os Gd^{+3} ser menor quando o Cr^{+3} está no estado ^2E do que quando está no estado fundamental $^4\text{A}_2$. Medidas das energias das linhas de absorção e emissão em função do campo magnético aplicado [85] confirmaram esse conceito.

V.3 Técnicas e Montagens Experimentais

V.3.1 Amostras

Nos experimentos que discutiremos a seguir utilizamos três amostras: uma de GdAlO_3 e duas de GdAlO_3 dopado com Cr^{+3} (~ 0,1%). Esses cristais foram crescidos pelos professores José Pedro Andreeta e Hans J. Scheel nos laboratórios da IBM em Zurique, estando o processo de crescimento descrito nas refs. [86-89].

As amostras de GdAlO_3 : Cr^{+3} utilizadas foram: uma amostra fina de dimensões 0,75 x 4x11 mm (amostra 2) e outra maior de 3,8 x 7,5 x 7,8 mm (amostra 1). A amostra fina foi utilizada apenas na obtenção dos espectros de absorção.

V.3.2. Absorção Ótica

Obtivemos os espectros de absorção ótica convencional utilizando um espectrofotômetro Cary- 17. Esse espectrofotômetro opera com 2 feixes e cobre a região do ultravioleta (até $50\,000\text{ cm}^{-1}$) ao infravermelho próximo.

V.3.3. Luminescência

A espectroscopia de luminescência consiste em excitarmos o material a ser estudado, com radiação de comprimento de onda fixo, em uma linha ou banda de absorção e analisarmos a radiação emitida.

A montagem que utilizamos para a obtenção dos espectros de luminescência está esquematizada na fig. 5.9.

Nessa montagem utilizamos uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (para termos linhas largas) de 200 W de potência, montada em suporte da Bausch & Lomb (modelo SP-200) o qual já possui uma lente de quartzo.

A luz emitida pela lâmpada (Lp) é focalizada na entrada de um monocromador Bausch & Lomb de 15 cm de comprimento, com grade de difração de 1200 linhas/mm (MI). Entre a lâmpada e o monocromador colocamos um filtro (F) que deixa passar uma banda larga centrada no comprimento de onda desejado.

A luz que sai do monocromador pequeno é então focalizada sobre a amostra (X), sendo a luz emitida pelo cristal coletada por um sistema de lentes que a focaliza na fenda de entrada de um monocromador (M2) de 0,5 m. do tipo Ebert (modelo 82-020 da Jarrel Ash) equipado com grade de difração de 1180 linhas/mm, apropriada para operação na região espectral de 190 a 910 nm. A grade de

MONTAGEM PARA MEDIDA DE LUMINESCÊNCIA

Figura 5.9. Montagem utilizada para obtenção dos espectros de luminescência.

difração desse monocromador pode ser girada tanto manualmente como através de um motor próprio. A dispersão linear recíproca desse monocromador com a grade utilizada é de 16 Å/mm, e a resolução com que obtivemos os espectros de luminescência foi de 0,4 nm. Para eliminarmos a luz espalhada da lâmpada e outros feixes espúrios colocamos na entrada do monocromador filtros óticos coloridos "passa-alta", sendo utilizado para a região de 300 a 700 nm o filtro WG-335 e para comprimentos de onda maiores o filtro RG-665.

Na saída desse segundo monocromador a luz é coletada por mais uma lente e detectada pela fotomultiplicadora (ITT-FI 130) que é alimentada por uma fonte de alta tensão (HV) que fornece de -200 V a -2200 V (modelo 244 da Keithley Instruments).

O sinal da fotomultiplicadora passa por um amplificador síncrono "Lock-In" (LI), que amplifica somente o sinal que tem a frequência do "chopper" (CH), que é colocado entre a lâmpada e o cristal. O "Lock-In" utilizado foi o modelo 124A da PAR com pré-amplificador PAR modelo 116.

O sinal do amplificador é então registrado, em função do comprimento de onda, através de um registrador Rikadenki (modelo B 316 X- A).

V.3.4 Excitação

A espectroscopia de excitação consiste em se detectar a intensidade da radiação emitida pela amostra, em uma região espectral fixa, em função do comprimento de onda da radiação incidente, que deve ser sintonizada de maneira a varrer a região espectral de absorção. Isso fornece um espectro semelhante ao de

absorção quando a eficiência quântica é a mesma para todos os estados excitados.

Para a obtenção dos espectros de excitação montamos o sistema esquematizado na fig. 5.10.

MONTAGEM PARA MEDIDAS DE EXCITAÇÃO

Fig. 5.10 Sistema experimental montado para obtenção dos espectros de excitação. Descrição no texto.

Os principais elementos da montagem experimental para medidas de excitação são: uma lâmpada de xenônio de 150 W (Lp), um monocromador tipo Ebert de 0,25 m. fabricado pela Jarrel Ash, modelo 82-410 (M), uma pá girante ("chopper"-CH), uma fotomultiplicadora (FM), um amplificador síncrono "Lock-In" (LI) e um registrador (R). A fotomultiplicadora e o seu sistema de alimentação (HV), o "Lock-In", o "chopper" e o registrador são os mesmos que foram utilizados na montagem de luminescência. A grade de difração utilizada nesse monocromador para a região do

ultravioleta tem 2360 linhas/mm. Como utilizamos essa grade de difração associada a fendas de entrada e de saída do monocromador de, respectivamente, 50 e 25 μm , a resolução obtida é de 1,3 Å.

Nesse sistema, a radiação emitida pela lâmpada é focalizada, por um conjunto de lentes, sobre a entrada do monocromador de onde, após ser selecionada em comprimento de onda, é focalizada sobre a amostra. A radiação emitida pelo cristal é focalizada sobre a entrada da fotomultiplicadora, na frente da qual é colocada um filtro ótico que seleciona a região espectral desejada. O sinal da fotomultiplicadora é amplificado pelo "Lock-In" e graficado em função do comprimento de onda através do registrador.

Os espectros obtidos não foram normalizados com relação à curva de intensidade da emissão da lâmpada e nem com relação às curvas de resposta da rede de difração e da fotomultiplicadora, em função do comprimento de onda. Como a emissão da lâmpada é o fator que apresenta a maior variação com o comprimento de onda, reproduzimos na figura 5.11 o seu espectro de emissão, para que possamos comparar as intensidades da luz emitida pela amostra para diferentes regiões de excitação.

Fig. 5.11 Espectro de emissão da lâmpada de xenônio.

V.4 Resultados Experimentais Parciais.

V.4.1 Absorção

Os espectros de absorção do Gd^{+3} foram obtidos tanto do cristal de $GdAlO_3$ puro como da amostra de $GdAlO_3:Cr^{+3}$ fina (amostra 2).

Devido à amostra sem dopagem ser espessa (~ 2 mm de espessura) só conseguimos obter bons espectros de absorção na região entre 315 e 300 nm. Como os espectros de absorção da amostra 2, nessa região, não apresentaram diferença com relação aos da amostra de $GdAlO_3$ quanto à posição, largura e intensidade relativa das linhas apresentaremos a seguir somente os espectros obtidos com a amostra de $GdAlO_3:Cr^{+3}$ de 0,75 mm de espessura (amostra 2).

Na fig. 5.12 mostramos o espectro de absorção do Gd^{+3} no $GdAlO_3:Cr^{+3}$ na região de 320 a 280 nm. Na região de 320 a 300 nm vemos claramente a abertura dos níveis 6P_J em $(J+1/2)$ subníveis, em acordo com o que foi discutido na seção IV.4.3.: ${}^6P_{7/2}$ (314,1; 313,3; 313,0 e 312,7 nm), ${}^6P_{5/2}$ (308,0; 307,5 e 307,2 nm) e ${}^6P_{3/2}$ (302,5 e 302,0 nm). Na região de 284 a 280 nm vemos somente 3 linhas mas, expandindo esse espectro, como na fig. 5.13, vemos que a linha de menor comprimento de onda da fig. 5.12 na verdade é constituída por 2 linhas parcialmente resolvidas, separadas de aproximadamente 0,7 Å. Esse grupo de linhas é atribuído ao multiplete ${}^6I_{7/2}$: 280,7; 280,4 e 280,1 nm (2 linhas).

Figura 5.12 Espectro de absorção do $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ na região de 320 a 280 nm.

Fig. 5.13 Espectro de absorção do $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ entre 281 e 279 nm.

Na região de 279 a 272 nm tivemos dificuldades em colocar todas as linhas de absorção do Gd^{+3} na mesma escala devido ao fato de haver linhas de absorção muito intensas. Assim, daremos aqui somente a posição das linhas observadas, que correspondem às transições para os estados $^6\text{I}_J$, com J entre $^9/2$ e $^{17}/2$: 278,0; 277,5; 277,1; 276,2; 275,9; 275,4; 275,2; 275,0; 274,7; 274,4;

Figura 5.14 Espectro de absorção do $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ na região de 258 a 244 nm.

Figura 5.15 Espectro de absorção do $\text{GaAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ entre 650 e 340 nm.

274,0; 273,7 e 272,5 nm. Várias dessas linhas são compostas por mais de uma linha, sendo a resolução necessária para resolvê-las maior do que a que dispunhamos: $\Delta\lambda = 0,1$ nm.

Na figura 5.14 mostramos o espectro obtido entre 258 e 244 nm, onde se vê dois grupos de linhas bem separados. O grupo de linhas em torno de 254 nm: 254,6; 254,4; 254,1; 254,0 e 253,6 nm associamos, pelo número de linhas, ao estado $^6D_{5/2}$, o que está em concordância com o diagrama da fig. 4.7. O grupo de linhas entre 249 e 245 nm está associado aos multipletos 6D_J , com $J = 1/2, 7/2, 3/2$ e $5/2$.

Para a amostra de $GdAlO_3$ puro não foi detectada nenhuma banda ou linha de absorção para comprimentos de onda maiores que 314 nm a não ser o prolongamento da banda, sem estruturas, sobre a qual estão todas as linhas do Gd^{+3} observadas.

Na fig. 5.15 mostramos o espectro de absorção do $GdAlO_3$; Cr^{+3} entre 650 e 340 nm onde se vê as bandas de absorção devidas às transições entre os estados $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ e $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$, superpostas à continuação da banda de absorção do ultravioleta.

V.4.2 Luminescência do $GdAlO_3$

Na obtenção destes espectros excitamos a amostra de $GdAlO_3$ com a radiação emitida pela lâmpada com máximo em 313,2 nm e com largura espectral de 3,5 nm, o que abrange as quatro linhas $^6P_{7/2}$. Também fizemos tentativas de observar a emissão do nível $^6P_{7/2}$ diretamente para o estado fundamental excitando o Gd^{+3} através da linha de 280,4 nm da lâmpada, no que não obtivemos êxito.

Na fig. 5.16 mostramos o espectro de emissão do GdAlO_3 , obtido nas condições relatadas, onde podemos ver que a emissão se dá ao longo de uma banda bastante larga começando em 360 nm e se estendendo até aproximadamente 740 nm.

Atribuímos o decaimento da excitação do Gd^{+3} através dessa banda à transferência de energia do Gd^{+3} para o centro de cor estudado na ref. [78] e que é formado no processo de crescimento do cristal, como discutimos na seção V.2.a.

A emissão intensa através dessa banda juntamente com o fato de não termos observado o decaimento direto do nível $^6\text{P}_{7/2}$ do Gd^{+3} para o estado fundamental nos levam a crer que a transferência de energia do Gd^{+3} para o centro de cor é bastante eficiente. Assim, o processo que supomos estar ocorrendo é aquele em que a energia fornecida a um Gd^{+3} na excitação migra através da sub-rede de gadolínios até atingir um gadolínio próximo a um centro de cor quando então ocorre a transferência de energia do gadolínio para o centro de cor, o que é seguido da emissão por esse centro.

Essa suposição é coerente com os resultados obtidos por Blasse e colaboradores [90] em uma série de trabalhos sobre novos materiais luminescentes de alta eficiência nos quais a migração de energia Gd^{+3} - Gd^{+3} tem um importante papel. Os materiais estudados por eles têm composição do tipo $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{X}_n$: S,A onde X é um ânion ou um grupo aniônico, S o sensibilizador (doador) e A o ativador (aceitador) e o processo pode ser representado por:

Para concentrações x de Gd^{+3} acima de um certo valor a excitação de S é seguida por emissão somente de A, indicando que a

Figura 5.16 Emissão do GdAlO₃ excitado nas linhas $^6P_{7/2}$ do Gd⁺³.

transferência de S para A, através da migração $Gd^{+3}-Gd^{+3}$, é muito eficiente a partir de determinada concentração de gadolínios, isto é, na situação em que os gadolínios estão próximos o suficiente para poder haver migração de energia, que é o que acontece no $GdAlO_3$ já que o Gd^{+3} faz parte da composição do cristal.

V.4.3. Excitação do $GdAlO_3$

Os espectros de excitação do $GdAlO_3$ foram obtidos com a montagem descrita na secção V.3.4., onde utilizamos, na entrada da fotomultiplicadora, um filtro ótico colorido, de banda larga, que deixa passar a luz emitida pela amostra na região do máximo de emissão (~ 520 nm).

Na fig. 5.17 mostramos o espectro de excitação do $GdAlO_3$ obtido variando o comprimento de onda de excitação entre 320 e 260 nm. Esse espectro é muito parecido com o espectro de absorção e dele podemos concluir que a emissão através do centro de cor é muito mais eficiente quando excitamos a amostra nas linhas do Gd^{+3} do que quando excitamos na banda larga de absorção do ultravioleta, visto que neste espectro a relação entre a intensidade das linhas do Gd^{+3} e a da banda de absorção é muito maior do que a mesma relação no espectro de absorção.

V.4.4. Luminescência do $GdAlO_3: Cr^{+3}$

Os espectros de luminescência do $GdAlO_3: Cr^{+3}$ foram obtidos com o cristal maior (amostra 1) e nas mesmas condições que o espectro do $GdAlO_3$ puro, inclusive a excitação sendo feita em

Figura 5.17 Espectro de excitação do GaAlO₃.

torno de 312,2 nm.

Na fig. 5.18 temos o espectro de emissão do Gd^{+3} no $GdAlO_3: Cr^{+3}$ entre 300 e 690 nm que mostra o decaimento através do centro de cor, como no caso do $GdAlO_3$ puro.

A continuação do espectro de luminescência para comprimentos de onda maiores, fig. 5.19, mostra que o decaimento da excitação do Gd^{+3} ocorre também através do Cr^{+3} sendo a emissão radiativa efetuada através das transições ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ (na região de 730 nm) e ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$ (com máximo próximo a 700 nm), como ocorre quando o Cr^{+3} é excitado diretamente através das bandas 4T_2 e 4T_1 .

Os espectros das figuras 5.18 e 5.19 não estão na mesma escala sendo que, na mesma escala, o valor máximo de intensidade da emissão do estado 2E é 3 vezes o valor máximo da intensidade de emissão pelo centro de cor (em 530 nm). Para a obtenção do espectro da fig. 5.19 tivemos que reajustar a fase do "Lock - In" devido à diferença entre os tempos de decaimento do Cr^{+3} e do centro de cor.

O aparecimento da emissão devida à transição ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$, que não ocorre à baixas temperaturas, é devido à população térmica do nível 2T_1 a partir do nível 2E , sendo que a população do nível 2T_1 à temperatura ambiente, calculada pela distribuição de Boltzmann, é 500 vezes maior que a população à temperatura de 77 K.

Assim, desses espectros concluímos que no $GdAlO_3: Cr^{+3}$ o Gd^{+3} , quando excitado, decai por 2 caminhos diferentes, através da transferência de energia para o centro de cor, como discutido na seção V.4.2, e através da transferência de energia para o Cr^{+3} . Supomos que, como resultado dessa transferência de energia do Gd^{+3} para o Cr^{+3} , o Cr^{+3} é excitado para a banda 2T_2 (t_2^2e), centrada

Figura 5.18 Espectro de emissão do $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$, na região de 350 a 690 nm,
quando excitado nas linhas $^6\text{P}_{7/2}$ do Gd^{+3}

em 32.500 cm^{-1} (ver fig. 4.10 e tabela 4.7) e a partir desse estado ocorre o decaimento não radiativo, através das bandas intermediárias, para o estado metaestável 2E , como ocorre quando excitamos nas bandas 4T_1 e 4T_2 . A transferência de energia do Gd^{+3} para o Cr^{+3} deve ser precedida da migração de energia pela sub-rede de gadolínios, como discutido na seção V.4.2.

Figura 5.19 Espectro de emissão do $GdAlO_3:Cr^{+3}$, na região de 690 a 770 nm, quando excitado nas linhas $^6P_{7/2}$ do Gd^{+3} .

V.4.5. Excitação do $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$

Devido ao fato de estar havendo concorrência entre os dois mecanismos de decaimento dos estados excitados do Gd^{+3} no $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$, transferência de energia para o centro de cor e transferência de energia para o Cr^{+3} , a intensidade de radiação emitida pelo centro de cor diminui muito, com relação ao GdAlO_3 puro, dificultando assim a obtenção do espectro de excitação observado nessa região. Assim, obtivemos o espectro de excitação detectando somente a radiação emitida na região de comprimento de onda maior que 700 nm (região de emissão do Cr^{+3}), variando o comprimento de onda da radiação de excitação entre 320 e 250 nm (região das linhas do Gd^{+3}) e entre 650 e 350 nm (região de absorção pelo Cr^{+3}).

Na fig. 5.20 mostramos o espectro de excitação obtido variando o comprimento de onda da radiação de excitação entre 320 e 250 nm.

Nas figs. 5.21 e 5.22 estão os espectros obtidos em condições semelhantes às da fig. 5.20, mas em escala ampliada, nas regiões de 315 a 300 nm e 285 a 250 nm, respectivamente.

Nesses espectros podemos ver um grande aumento da emissão pelo Cr^{+3} quando excitamos qualquer linha do Gd^{+3} entre 320 e 270 nm, indicando que a transferência de energia do Gd^{+3} para o Cr^{+3} ocorre quando excitamos qualquer uma dessas linhas e é bastante eficiente.

Na fig. 5.23 mostramos o espectro de excitação do Cr^{+3} , excitado entre 650 e 350 nm. Aqui observa-se que, ao contrário da absorção, a excitação é mais efetiva na banda 4T_2 .

Figura 5.20 Espectro de excitação das linhas do Gd^{+3} no $\text{GdAlO}_3 : \text{Cr}^{+3}$ obtido através da detecção da emissão do Cr^{+3} .

Figura 5.21 Espectro de excitação das linhas do Gd^{+3} no $GdAlO_3:Cr^{+3}$, entre 315 e 300 nm, obtido através da detecção da emissão do Cr^{+3} .

Figura 5.22 Espectro de excitação das linhas do Gd^{+3} no $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$, entre 285 e 250 nm, obtido através da detecção da emissão do Cr^{+3} .

Figura 5.23 Espectro de excitação do Cr^{+3} , detectado em torno de 730 nm.

VI. LASERS PULSADOS UTILIZADOS E O SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS.

VI.1 Introdução

Em várias montagens, que serão descritas em capítulos posteriores, utilizamos alguns sistemas que são comuns a todas elas como o laser de Nd:YAG, o laser de corante pulsado e o sistema de aquisição de dados. Em vista disso faremos neste capítulo uma descrição de cada um desses sistemas. Como o laser de corante contínuo só foi utilizado em uma montagem específica deixamos para descrevê-lo juntamente com essa montagem, no capítulo VIII.

VI.2 O Laser de Nd: YAG e o Sistema de Gerador de Harmônicos

Para bombear o laser de corante pulsado utilizamos um laser de Nd: YAG fabricado pela Quanta Ray, modelo DCR-1A.

Esse laser tem como meio ativo um monocristal de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dopado com Nd^{+3} e emite radiação laser em 1064,1 nm. Ele opera em modo pulsado com potência de pico da ordem de 10^2 MW e duração do pulso de ~8 ns.

O esquema da cavidade ótica é mostrado na figura 6.1 onde se vê os dois estágios: o oscilador, que é propriamente o laser, e o amplificador.

O oscilador é constituído basicamente por um bastão cilíndrico de Nd: YAG, duas lâmpadas de xenônio, dois espelhos totalmente refletores, sendo um côncavo (o traseiro) e o outro convexo (o de saída), um "Q-Switch" e um polarizador.

As lâmpadas e o bastão de Nd: YAG são colocados dentro de uma cavidade metálica, com revestimento interno de ouro,

Figura 6.1 Cavidade ótica do Laser de Nd:YAG

construída de tal maneira que a luz emitida pelas duas lâmpadas seja focalizada sobre o bastão.

A função do sistema constituído pelo "Q-Switch" e pelo polarizador é atuar como um chaveador ótico que faz com que a cavidade ótica só fique desbloqueada por um período curto de tempo quando a população máxima do nível excitado do Nd^{+3} tiver sido alcançada, para um pulso da lâmpada.

Os dois espelhos fecham a cavidade ressonante, que é do tipo instável, sendo que o feixe laser sai pelas laterais do espelho de saída, o que faz com que a seção transversal desse feixe tenha a forma de um disco com um furo no meio, como é mostrado na figura.

O amplificador é constituído por um sistema de lâmpadas e bastão de Nd: YAG idêntico ao do oscilador sendo aqui a desexcitação feita de maneira estimulada pelo feixe de laser proveniente do oscilador.

Como esse laser opera somente no comprimento de onda de 1064,1 nm faz-se necessário a utilização de um sistema de gerador de harmônicos que permita a obtenção de harmônicos dessa frequência para que possamos bombear lasers de corante, que operam em regiões de frequências menores que a de excitação.

Vários cristais apresentam a propriedade de gerar harmônicos. No nosso caso utilizamos um sistema da própria Quanta-Ray, que possui três cristais de KDP que quando combinados permitem a geração de luz nas frequências de 532, 355 e 266 nm. Como os feixes saem na mesma direção torna-se necessário também a utilização de um sistema de prismas que separa os diferentes comprimentos de onda.

VI.3 Laser de Corante Pulsado

A grande vantagem dos lasers de corante sobre os lasers a gás e de estado sólido é que eles podem ser sintonizados dentro de uma faixa espectral larga, com potências de saída altas. Utilizando o laser de Nd: YAG e o sistema de gerador de harmônicos descritos na secção anterior, podemos, variando o corante, cobrir toda a região espectral do visível e infravermelho próximo até aproximadamente 900 nm.

Na figura 6.2 mostramos um esquema do oscilador do laser de corante utilizado, que foi totalmente construído no laboratório do grupo de ótica, com excessão, obviamente, da grade de difração [91].

O bombeamento desse laser é feito utilizando-se um dos harmônicos do laser de Nd: YAG (532 nm ou 355 nm) que incide ao longo do tubo de vidro (ou quartzo, no caso da radiação de bombeio ser ultravioleta), na região central da cubeta, na direção perpendicular ao plano do papel. Esse feixe, antes de incidir sobre a cubeta, é expandido por uma lente divergente e a seguir focalizado por uma lente cilíndrica.

Pela cubeta circula o corante, sendo a circulação feita através de uma bomba de aço inoxidável fabricada pela Tuthill Pump Company. Na figura, a entrada e a saída de corante, na cubeta, estão indicadas pelas setas.

A cavidade ótica desse laser é fechada na parte posterior por um espelho totalmente refletor (que pode ser substituído por mais uma grade de difração quando se deseja uma maior resolução) e na saída por uma cunha de vidro BK-7, que reflete aproximadamente 5% da radiação; a forma em cunha do espelho de saída tem por objetivo evitar a reflexão da segunda superfície, o que pode

LASER DE CORANTE

Figura 6.2 Oscilador do laser de corante pulsado.

causar interferência dos dois feixes.

Entre a cubeta e a grade de difração é colocado um sistema constituído por um conjunto de prismas, posicionados em ângulo de Brewster, que tem por função expandir o feixe de luz emitido pelo corante para que o mesmo atinja o maior número possível de linhas da grade de difração, aumentando assim a resolução espectral e também evitando que a grade seja danificada.

O feixe expandido é então difratado pela grade de difração e somente a luz com comprimento de onda que corresponder à incidência normal ao espelho será refletida por ele fazendo o caminho reverso e provocando a emissão estimulada do corante nesse comprimento de onda.

A sintonia do laser é efetuada girando-se o espelho totalmente refletor em torno de um eixo perpendicular ao plano da figura, o que é feito através de um micrômetro que é acoplado a um motor de passo.

O feixe emitido por esse laser é amplificado ao passar pelo amplificador, que é simplesmente uma segunda cubeta, idêntica à do oscilador e que é bombeada pelo mesmo laser de excitação, cujo feixe é separado em dois por um divisor de feixes, sendo aproximadamente 30% do feixe utilizado para excitar o oscilador e o restante utilizado para excitar o amplificador. O bombeamento do amplificador é feito com um atraso, aumentando-se o caminho ótico do feixe de excitação, de tal maneira que o feixe proveniente do oscilador encontre o corante do amplificador com a população invertida, ocorrendo assim a emissão estimulada e, conseqüentemente, a amplificação. A potência maior de excitação do amplificador faz com que ele opere saturado, o que reduz bastante a flutuação de intensidade da radiação emitida.

VI.4 Medida do Comprimento de Onda

Nas montagens que iremos descrever nos próximos capítulos a medida do comprimento de onda do laser de corante é feita desviando-se o feixe desse laser, na saída do amplificador, para um monocromador. O desvio é feito através de um espelho colado a um suporte que permite posicioná-lo de tal maneira que ele intercepte ou não o feixe, sem perda do alinhamento.

O monocromador utilizado é do tipo Ebert de 0,5 m. (modelo 82-020 da Jarrel Ash), com grade de difração de 1180 linhas/mm para operação na região de 2000 a 9000 Å. Nessas montagens as fendas do monocromador foram utilizadas com 40 μm de abertura, o que proporciona uma resolução de ~ 1 Å.

Nas medidas em que é feita a varredura do comprimento de onda do laser sobre uma determinada região espectral medimos somente os comprimentos de onda no início e no fim do espectro, considerando que a variação do comprimento de onda é a mesma para cada deslocamento do motor de passo. Essa aproximação é boa no nosso caso porque variamos o comprimento de onda em regiões espectrais estreitas.

VI.5 Sistema de Aquisição de Dados

Embora para cada experimento com laser o sistema de aquisição tenha sido utilizado de uma maneira específica, daremos aqui uma descrição geral do sistema utilizado [92].

Na figura 6.3 mostramos um esquema do sistema de aquisição de dados no caso mais geral que é aquele em que utilizamos dois fotodetectores e o sinal é pulsado.

Figura 6.3 Sistema de aquisição de dados

O sinal pulsado de cada um dos detectores passa por um integrador de "gate" (modelo 4130 da Evans Associated), que integra o sinal entre os tempos t_1 e t_2 (ver figura 6.3), depois do tempo t_d em que o laser de Nd: YAG é disparado. Esses tempos são ajustados no gerador de "delay" (modelo 4141-1 da Evans Associated), que é disparado pelo "trigger do laser". Quando o gerador de aviso indica que o intervalo de tempo ajustado no gerador de "delay" já foi completado o sinal analógico do integrador de "gate" é convertido em digital pelo conversor analógico/digital (indicado na figura por A/D, modelo AD-574 da Analog Devices) sendo armazenado na memória do microcomputador e o integrador é descarregado ("reset"), ficando pronto para aquisição de novo dado.

O conversor A/D utilizado tem quatro entradas, das quais utilizamos duas no sistema para medida de absorção com laser de corante pulsado, que será discutido no capítulo VII. Para as medidas de excitação do experimento do capítulo X utilizamos apenas um integrador de "gate" e, conseqüentemente, apenas uma entrada do conversor A/D, sendo que nesse experimento utilizamos uma fotomultiplicadora no lugar do fotodiodo.

Na montagem em que o sinal é contínuo, capítulo VIII, o sistema de aquisição de dados fica simplificado sendo utilizado somente a parte que se encontra dentro do retângulo tracejado na figura 6.3.

O microcomputador utilizado é da linha IBM PC-XT.

VII. SISTEMA EXPERIMENTAL MONTADO PARA MEDIDAS DE ABSORÇÃO UTILIZANDO LASER DE CORANTE PULSADO.

VII.1 Introdução

O objetivo deste experimento é observar, através de medidas de transmissão, a absorção devida à transferência de energia induzida por luz (TEIL) nas frequências correspondentes à diferença de energia entre o primeiro estado excitado do Cr^{+3} (^2E) e os estados excitados do Gd^{+3} .

A opção por se tentar observar o processo de TEIL por absorção foi feita em função dos resultados dos espectros de luminescência do $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$ que indicaram que quando o íon Gd^{+3} é excitado ele decai preferencialmente pelo nível ^2E (~726 nm) do Cr^{+3} , dificultando assim a observação por luminescência, que seria fácil se o Gd^{+3} decaísse diretamente para o estado fundamental e, portanto, emitisse radiação na região do ultravioleta ou se decaísse preferencialmente pelo centro de cor. Associado a isto temos o fato de que o Gd^{+3} excitado pelo processo de TEIL estará próximo a um íon Cr^{+3} visto que o Gd^{+3} foi excitado através dele e, dessa maneira, a desexcitação do Gd^{+3} através da transferência de energia para o Cr^{+3} deve ser mais efetiva do que quando excitamos o Gd^{+3} diretamente (com radiação ultravioleta) porque neste último caso estamos excitando mais gadolínios que estão distantes dos cromos do que gadolínios que estão perto já que a concentração de Cr^{+3} é baixa (~0.1%).

Em vista disso construímos um sistema que permite obter o espectro de transmissão do cristal utilizando um laser de corante sintonizável pulsado, ao mesmo tempo em que o nível ^2E do Cr^{+3} é populado. A população do nível ^2E é feita através do decaimento

Figura 7.1 Montagem utilizada na tentativa de observação do processo de TEIL por absorção, utilizando laser pulsado.

Coumarin 440 (C-440), que cobrem, respectivamente, as regiões de 470 a 446 nm e 458 a 429 nm. Como essas regiões estão na faixa do azul do espectro visível chamaremos o feixe do laser de corante de azul, na figura.

A rede de difração utilizada nessas regiões é de fabricação da Jobin-Yvon e tem 2400 linhas/milímetro.

Com esses corantes trabalhamos com uma potência de saída do laser de corante de aproximadamente 60 KW (potência de pico) e largura de linha de 0,01 nm.

O laser de argônio utilizado foi o modelo 2020-05 da Spectra Physics que tem uma potência máxima de 2,0 W na linha de 514,5 nm e de 5,0 W em todas as linhas.

O feixe do laser de Ar^+ , operando na linha de 514,5 nm é chamado, na figura, de verde.

O feixe do laser azul é amplificado ao passar pelo A.L.C. (amplificador do laser de corante) e a seguir é dividido em dois ao passar pelo separador de feixe SF2, sendo que uma parte (~ 10%) é desviada para o fotodetector FD2 para servir de referência e o restante segue em frente até o filtro SF3 (que reflete o feixe azul e transmite o feixe verde do laser de argônio), onde é refletido na mesma direção do laser de argônio.

O separador de feixe SF2 é simplesmente uma lâmina de vidro com um filme antirefletor na superfície posterior, colocado a 45° com relação ao feixe azul.

Os fotodetectores FD2 e FD1 são idênticos (fotodiodo UDT PIN 040 A) e têm uma boa resposta na região espectral de interesse, além de serem rápidos. A montagem dos fotodetectores foi feita por nós. Em frente aos fotodetectores colocamos lâminas finas de vidro com as superfícies foscas para que os feixes fossem espalhados uniformemente sobre as superfícies ativas dos mesmos.

Essas lâminas também permitem que ajustemos as intensidades de luz do laser que chegam aos detectores de tal maneira que possamos trabalhar na faixa de intensidade que eles operam bem e termos os dois sinais aproximadamente iguais.

O filtro SF3, de material dielétrico, foi feito especialmente para esta montagem e a 45° na polarização S, visto que os 2 lasers utilizados têm polarização vertical, ele transmite 82% do feixe verde (Ar^+) e reflete 99% do azul em 464 nm e em 440 nm reflete $\sim 100\%$ sendo a variação da refletividade entre esses comprimentos de onda bem suave. Assim é possível unir os 2 feixes fazendo com que eles saiam colineares depois de terem passado por SF3. O suporte de SF3 tem ajuste tanto na horizontal como na vertical, bem como os suportes dos espelhos E2 utilizados para direcionar o feixe do laser de argônio. O suporte do espelho E2 mais próximo de SF3 foi montado sobre um estágio de translação que permite o seu deslocamento na direção indicada na figura, para facilitar o posicionamento relativo dos feixes.

A focalização do feixe azul é feita através da lente L1 ($f=60$ cm). A focalização do feixe verde é feita através de 2 lentes, L2 ($f=20$ cm) e L3 ($f=10$ cm) sendo que o suporte da lente L2 é montado sobre um estágio de translação que permite aproximar ou afastar essa lente de L3, para permitir o ajuste do foco dos 2 lasers.

Os 2 feixes sobrepostos incidem sobre o cristal, que está dentro de um criostato, sendo os feixes transmitidos separados novamente através do filtro SF4, que é idêntico ao SF3 e, assim, transmite quase todo o verde e reflete o feixe azul que vai incidir no fotodetector FD1. Para barrar a fração do feixe do laser de Ar^+ que é refletido utilizamos filtros passa-baixo, de filme dielétrico, que reflete, cada um, 98% do feixe verde e

transmite ~ 85% do feixe azul em torno de 450 nm. Esses filtros (F) foram utilizados também na frente do detector FD2 para normalização do sinal, tendo sido utilizados 2 deles em frente de cada um dos fotodetectores. Os filtros foram colocados dentro de tubos metálicos, pintados de preto, de 20 cm de comprimento, com arruelas internas de 1 cm de diâmetro interno, com a finalidade de eliminar a luz espalhada, fazendo com que incida sobre os fotodetectores somente a luz do laser.

Os sinais pulsados dos 2 fotodetectores são convertidos em sinais digitais, como descrito na secção VI. 5, e armazenados na memória do microcomputador.

O programa de computador utilizado neste experimento executa, basicamente, a seguinte sequência: armazena os sinais do detector 1 e do detector 2, sendo a seguir dividido o sinal de 1 (I) pelo sinal de 2 (I₀). Esse processo é repetido NM vezes, sendo a seguir feita a média aritmética sobre esses valores e o resultado armazenado na memória do microcomputador e graficado como um ponto no vídeo; os valores médios dos sinais I e I₀ também são armazenados. Depois de graficado o ponto e o dado armazenado o controlador do motor de passo é acionado e o motor de passo roda um número NS de passos, após o que o sistema espera durante um intervalo de tempo, que deve ser fornecido ao programa, para evitar problemas de vibração no sistema ótico e interferência do sinal do controlador do motor de passo na medida. Feito isso, todo o processo é repetido até se completar o número NP de pontos.

Os valores de NM, número de valores medidos sobre os quais é feita a medida para um ponto, NS, número de passos, e NP, número de pontos, devem ser fornecidos para cada aquisição, sendo que a escolha de NS e NP é feita de modo a abranger o intervalo espectral de interesse, com a resolução necessária.

Além de graficar os valores médios de I/I_0 em função do comprimento de onda temos no programa as opções de graficar somente I médio (sinal do detector 1, da amostra), somente I_0 médio (sinal do detector 2, da referência), I e I_0 no mesmo gráfico e $\ln(I/I_0)$, todos em função do comprimento de onda.

Em todas as medidas o comprimento de onda foi ajustado para o valor desejado no início e checado o valor final, desviando-se o feixe do laser de corante para o monocromador.

VII.3 Medidas de Transmissão do CGGO: Er^{+3} e Tentativa de Detecção, por Absorção, da Transferência de Energia Induzida por Luz.

Como teste da montagem descrita na seção anterior obtivemos os espectros de transmissão de um cristal de CGGO ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) dopado com Er^{+3} (~ 1%) com espessura de 1,0 mm. Esses espectros foram obtidos utilizando tanto essa montagem como o espectrofotômetro Cary-17, para comparação. Nos espectros obtidos com o Cary-17 utilizamos a resolução máxima, velocidade de varredura de 0,005 nm/s e constante de tempo igual a 1 s. O corante utilizado no laser sintonizável foi a Coumarin 440, dissolvida em metanol.

Nas figuras 7.2 e 7.3 são mostrados os espectros de transmissão do CGGO: Er^{+3} obtidos, respectivamente, com a nossa montagem e com o espectrofotômetro Cary-17, na região de 452,6 nm a 447,8 nm. Comparando essas duas figuras vemos que todos os picos de absorção que aparecem no espectro do Cary também são observados na figura 7.2 sendo que a linha de absorção em 449,0 nm, que não é resolvida no espectro obtido com o Cary, aparece bem definida no

Figura 7.2 Espectro de transmissão de CGGO:Er³⁺, obtido com laser pulsado.

Figura 7.3 Espectro de transmissão do CGGO: Er³⁺ obtido com o espectrofotômetro Cary - 17.

Figura 7.4 Espectro de transmissão do CGGO: Er⁺³, obtido com laser pulsado

Figura 7.5 Espectro de transmissão do CGGO: Er³⁺ obtido com o espectrofotômetro Cary-17

com os 2 lasers, o espectro correspondente sem o laser de argônio, sendo o primeiro espectro dividido pelo segundo, ponto a ponto.

Na figura 7.6 temos o espectro, já dividido, de transmissão em função do comprimento de onda do laser de corante. Os comprimentos de onda assinalados na figura são os correspondentes à diferença de energia entre o pico central do nível 2E (a largura desse nível é de 80 cm^{-1} , o que equivale na região de 457 nm a 1,7 nm) e os níveis $^6I_{7/2}$ do Gd^{+3} (280.7, 280.4 e 280.1 nm) e estão situados justamente na única região desse espectro em que há uma variação mais abrupta da transmissão, o que nos dá indícios de que a transferência de energia induzida está ocorrendo. A curva mais suave, sobre a qual estão esses vales, está relacionada com a transição $^2E \rightarrow ^2T_1$ (t_2^2e). A curva tracejada foi desenhada apenas para facilitar a visualização do sinal nessa região.

Figura 7.6 Espectro de transmissão do $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ obtido com laser de corante, ao mesmo tempo em que o cristal era excitado com laser de Ar^+

VIII. SISTEMA MONTADO PARA MEDIDA DE ABSORÇÃO UTILIZANDO LASER DE CORANTE CONTÍNUO

VIII.1 Introdução

Como vimos no capítulo anterior, o sinal que obtivemos com laser pulsado como possível evidência de estar ocorrendo a transferência de energia induzida estava no limite de detecção da nossa montagem. Assim optamos por montar um sistema semelhante ao anterior, utilizando agora um laser de corante contínuo, o qual não apresenta os problemas de flutuação de intensidade que o laser pulsado apresenta.

Visto que não dispunhamos dos elementos óticos do laser de corante contínuo para operar no azul, sendo bombeado no ultra-violeta, ficamos limitados a trabalhar na região correspondente à diferença de energia entre o nível 2E do Cr^{+3} e os níveis $^6P_{7/2}$ do Gd^{+3} (314.1, 313.3, 313.0 e 312.7 nm).

Embora não tenha sido possível detectar o efeito com essa montagem achamos interessante descrevê-la.

VIII.2 O Laser de Corante Sintonizável Contínuo

O laser de corante contínuo que utilizamos foi o modelo 375 da Spectra Physics, o qual foi bombeado por um laser de argônio modelo CR-8 da Coherent Radiation operando em todas as linhas.

Esse laser de corante [94] opera com um sistema de jato de corante que dispensa o uso de células. A circulação do corante é

feita através de uma bomba, feita de aço inox, e de mangueiras de teflon, sendo que na extremidade de uma das mangueiras é colocado um tubo fino de inox com a extremidade achatada (nozzle) que faz com que o corante seja esguichado na forma de uma lâmina, sendo esse jato de corante o meio ativo do laser. Em frente ao "nozzle" tem-se uma mangueira mais larga que recebe o jato e conduz o corante para o recipiente, de onde é bombeado novamente para o "nozzle".

Na figura 8.1 mostramos um esquema do sistema ótico do laser de corante contínuo. O feixe do laser de bombeamento (Ar^+) é focalizado pelo espelho de entrada (que tem raio de curvatura de 5 cm) sobre o jato de corante.

A cavidade ótica é constituída por três espelhos: o espelho traseiro e o espelho colimador, que são idênticos e têm raio de curvatura de 5 cm, e o espelho de saída, que é plano e transmite ~ 2% da radiação.

A fluorescência emitida pelo corante é focalizada pelo espelho traseiro sobre o jato de corante e passa através dele várias vezes, por ser refletida para frente e para trás pelos espelhos que formam a cavidade ótica. Essa luz, ao passar pelo jato, provoca a emissão estimulada das moléculas excitadas do corante, havendo assim emissão laser.

A sintonia desse laser é feita por uma cunha de sintonia, que pode ser associada também a um "etalon" de sintonia fina para diminuir a largura de linha. Na nossa montagem utilizamos somente a cunha.

Na figura 8.2 temos um esquema da cunha de sintonia que é basicamente um "Fabry-Perot etalon" cuja separação entre as superfícies espelhadas depende da posição da cunha, com relação ao feixe, na direção perpendicular ao feixe.

Figura 8.1 Sistema óptico do laser de corante contínuo

A cunha é construída depositando-se um filme parcialmente refletor sobre um substrato e sobre o qual é adicionado um filme que varia de espessura de uma extremidade a outra da placa, formando uma camada em forma de cunha, em cima da qual é depositado um segundo filme parcialmente refletor. Assim, deslocando-se a cunha na direção indicada na figura varia-se a distância entre as superfícies parcialmente refletoras e, conseqüentemente, varia-se o comprimento de onda que é transmitido ($\nu = nc/2L$, onde ν é a frequência ótica, L o espaçamento entre as superfícies refletoras, c a velocidade da luz e n é um número inteiro).

Figura 8.2 Cunha de sintonia.

A sintonia do laser é feita girando-se um parafuso que desloca a cunha perpendicularmente ao feixe. A esse parafuso acoplamos um motor de passo que é controlado pelo microcomputador.

O corante utilizado foi a Rodamina 560 que opera bem na região de 548 nm a 595 nm e foi utilizada na região de 548 a 557 nm.

Na figura 8.3 vemos a curva de emissão do laser de corante obtida incidindo o feixe na entrada do monocromador e com o fotodetector na saída do mesmo. Nesse espectro o monocromador foi mantido em um comprimento de onda fixo (552,5 nm) e a emissão do laser sintonizada entre 548,0 e 560,0 nm. Desse espectro vemos que a largura de linha do laser é de 0,3 nm.

VIII.3 DESCRIÇÃO DA MONTAGEM

Na figura 8.4 mostramos o esquema do sistema montado para a tentativa de medida de transferência de energia induzida, por absorção, utilizando o laser de corante contínuo, cujos componentes são os seguintes:

Ar⁺(1) é o laser de argônio modelo 2020-05 da Spectra Physics

O laser indicado por Ar⁺(2) é o modelo CR-8 Coherent Radiation que, operando em todas as linhas, tem uma potência máxima de 8 W

LC é o laser de corante descrito na seção anterior

M- Motor de passo

CH- Pá girante ("Chopper")

B- Divisor de feixe para o laser de corante

L- Lentes

F2- Filtro de filme dielétrico que opera como espelho na região de operação da Rodamina 560 (Rodamina 110) e transmite 80% do feixe do laser de argônio, a 45°. Esse filtro foi produzido na oficina de ótica do IFQSC especialmente para essa montagem.

Figura 8.3 Emissão do laser de corante sintonizável contínuo.

Figura 8.4 Esquema da montagem para medida de transferência de energia induzida utilizando laser de corrente contínuo

C- Tubo com discos internos furados utilizado para evitar que a luz espalhada chegasse ao fotodetector.

AA e AB - Fotodetectores UDT modelo PIN- 040 A

LOCK-IN - Amplificador síncrono "Lock-In" da PAR, modelo 124- A

SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS- Nesta montagem o sistema de aquisição de dados é mais simples do que no caso em que foi utilizado o laser pulsado, sendo o esquema desse sistema reduzido à parte que se encontra dentro do retângulo tracejado da figura 6.3. Neste caso utilizamos só uma entrada do conversor analógico/digital que recebe o sinal analógico proveniente do "Lock-In" e o transforma em sinal digital para ser processado pelo microcomputador.

Nesta montagem o laser de Ar^+ (2) é usado para excitar o laser de corante contínuo. O feixe do laser de corante contínuo é separado em dois pelo separador de feixe B, sendo uma parte desviada para o detector AA e a outra segue em frente, sendo posicionada de tal maneira que fique colinear ao feixe do laser de Ar^+ (1), que opera na linha de 514,5 nm.

O alinhamento relativo dos dois feixes é feito através do ajuste do posicionamento do espelho colocado na frente do laser de Ar^+ (1) e os 2 feixes assim alinhados atravessam o cristal, que fica dentro do criostato e é mantido à temperatura de nitrogênio líquido, sendo a seguir separados novamente pelos filtros F2 e F1 e assim o feixe do laser de corante, já separado do argônio atinge o detector AB.

Devido à diferença de potência do laser de Ar^+ (~ 1,5 W) e do laser de corante (~ 10 mW) utilizamos, na prática, em lugar do filtro F2 mostrado na figura, depois do cristal, 3 desses filtros colocados em série e todos eles formando um ângulo de 45° com

relação aos feixes. Para completá-la a filtragem do feixe do laser de argônio utilizamos um filtro OG- 530 de 2 mm de espessura (que transmite 4% em 515 nm e 91% em 550 nm) na frente do detector AB; um outro filtro idêntico a esse foi colocado em frente ao detector AA, para compensação.

Os sinais dos 2 detectores, modulados pelo "chopper", são amplificados e subtraídos um do outro pelo "Lock-In", utilizando-se o modo de operação A-B do aparelho.

Com auxílio dos divisores de tensão colocados na saída dos fotodetectores podemos fazer o ajuste fino das intensidades dos sinais de saída dos 2 detectores de modo a fazer com que o sinal AA-AB seja nulo fora da região de absorção e dessa maneira forneça sinal positivo quando houver absorção.

O sistema todo é operado pelo microcomputador que aciona o controlador do motor de passo, faz a aquisição de dados para cada comprimento de onda, efetuando a média sobre determinado número de aquisições, e grafica o sinal obtido em função do comprimento de onda.

IX MEDIDAS DO TEMPO DE DECAIMENTO DA EXCITAÇÃO NO ULTRAVIOLETA DO $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$

IX.1 Sistema Experimental

Com o objetivo de estudar a evolução temporal do sinal de fluorescência dos centros pelos quais o Gd^{+3} decai depois de excitado montamos o sistema esquematizado na figura 9.1.

Como todos os níveis dos estados excitados do Gd^{+3} se situam no ultravioleta (com comprimentos de onda inferiores a 315 nm) e não existem lasers de corante sintonizáveis nessa região tivemos que dobrar a frequência de um laser de corante pulsado, utilizando um cristal gerador de segundo harmônico, para excitar esses estados.

Nessa montagem utilizamos o segundo harmônico do laser de Nd: YAG (532 nm) para excitar o laser de corante. O corante utilizado foi o DCM, dissolvido em metanol, que opera bem na região em torno de 630 nm onde trabalhamos com uma potência de pico de 1,4 MW.

O laser de corante e o seu amplificador são os descritos na seção VI.3, SF é o divisor de feixes para 532 nm, E1- espelho dielétrico para 532 nm, E e E2- espelhos dielétricos para a região em torno de 630 nm e M é o espelho móvel utilizado para desviar o feixe do laser de corante para o monocromador.

O cristal gerador de segundo harmônico (GSH) utilizado para dobrar a frequência do laser de corante foi o KDP (KH_2PO_4) "R6G" modelo 542-120 da Interactive Radiation, INC., que é cortado em ângulo apropriado para casamento de fase na região de 565 a 660 nm, gerando o segundo harmônico na região de 282 a 330 nm.

Figura 9.1 Montagem utilizada para medida do tempo de vida do estado excitado.

Como o ângulo de incidência do feixe do laser sobre o cristal GSH, para que se tenha eficiência máxima na geração de segundo harmônico, para cada comprimento de onda, é bastante crítico, construímos um sistema no qual o suporte do cristal é fixado sobre uma base giratória que tem um braço cuja extremidade é deslocada por um parafuso micrométrico permitindo assim posicionar, com facilidade, o cristal no ângulo em que a eficiência é máxima.

Na saída do cristal GSH utilizamos um filtro UG-11 (F1) para barrar a radiação que não é convertida em segundo harmônico, deixando passar somente o ultravioleta.

Dessa maneira conseguimos obter radiação pulsada sintonizável na região de absorção dos níveis $^6P_{7/2}$ do Gd^{+3} , com largura de linha inferior à largura de linha desses níveis.

A radiação sintonizada no comprimento de onda desejado é focalizada pela lente L1 sobre o cristal de $GdAlO_3:Cr^{+3}$ sendo a emissão coletada, perpendicularmente à incidência, pela lente L2 que focaliza a luz sobre a fotomultiplicadora, depois dela ser filtrada pelo conjunto dos filtros F2.

Através da escolha dos filtros F2 pudemos observar o decaimento do sinal, em função do tempo, da fluorescência no azul e na região de comprimentos de onda superiores a 700 nm.

Para observação na região do azul utilizamos uma combinação de filtros, tanto de interferência como de vidros coloridos, que transmite somente na região de 440 a 520 nm.

Para observação na região de comprimentos de onda superiores a 700 nm utilizamos filtros de interferência (Passa-alto 425), para eliminar a radiação ultra-violeta espalhada, associados a filtros RG-665 e RG-715 da Schott.

O sinal da fotomultiplicadora (ITT-FI130) é amplificado por

um amplificador de banda larga da PAR, modelo 115, sendo a evolução temporal do sinal mostrada na tela de um osciloscópio rápido, de memória, que permite "congelar" a imagem de um único pulso. O osciloscópio utilizado foi o modelo 7633 da Tektronix, cuja varredura foi sincronizada com o disparo do laser.

Para obtermos uma resposta mais rápida da fotomultiplicadora foi necessário acoplar à saída da mesma uma carga resistiva apropriada para utilização com os demais componentes.

O tempo de resposta do sistema pode ser avaliado pela análise da figura 9.2 onde se vê a fotografia da tela do osciloscópio mostrando a resposta do sistema na detecção do pulso do laser, que tem ~ 8 ns de duração. Neste caso vemos que o "tempo de subida" (tempo em que o sinal varia de 10% a 90% de seu valor máximo) é de ~ 25 ns.

Fig. 9.2 Fotografia da tela do osciloscópio mostrando a resposta do sistema na detecção do pulso do laser

IX.2 Resultados Obtidos

Com a montagem descrita na seção anterior sintonizamos o laser e o gerador de segundo harmônico para obter a curva de decaimento da fluorescência quando excitamos nas linhas $^6P_{7/2}$ do Gd^{+3} e quando excitamos na banda de absorção sobre a qual estão essas linhas. Estudamos esse decaimento observando tanto a emissão no azul (devida ao centro de cor) como em comprimentos de onda maiores que 700 nm (região de emissão da transição $^2E \rightarrow ^4A_2$ do Cr^{+3}), que são os 2 caminhos principais pelos quais o Gd^{+3} decai, como concluímos do espectro de luminescência.

Nas figuras 9.3 e 9.4 temos as fotografias da tela do osciloscópio mostrando a evolução temporal da fluorescência no azul quando excitamos, respectivamente, fora da linha do Gd^{+3} e na linha do mesmo. As duas fotografias foram obtidas exatamente nas mesmas condições, tendo sido feito somente o deslocamento de comprimento de onda necessário para sintonizarmos ou não a linha do Gd^{+3} . Comparando as 2 figuras vemos que a emissão pelo centro de cor quando sintonizamos na linha de absorção do Gd^{+3} é reduzida por um fator de pelo menos 10 vezes, indicando que quando excitamos o Gd^{+3} a excitação é transferida preferencialmente para outro centro de decaimento, que é o Cr^{+3} , como sabemos pelos espectros de excitação e luminescência e pelo que discutiremos na análise das figuras 9.5 e 9.6. Essa observação foi repetida para as 4 linhas do estado $^6P_{7/2}$ do Gd^{+3} .

A curva da figura 9.3 foi ajustada por uma curva de decaimento exponencial ($I = I_0 e^{-t/\tau}$) de onde obtivemos o tempo de vida do estado excitado do centro de cor, que é de 1 μs .

Das figuras 9.3 e 9.4 podemos inferir como seria o espectro

Figura 9.3 Evolução temporal da fluorescência do centro de cor após a excitação do cristal na banda de absorção, próximo às linhas do Gd^{+3}

Figura 9.4 Evolução temporal da fluorescência do centro de cor após a excitação do cristal na primeira linha de absorção no nível $^6P_{7/2}$ do Gd^{+3}

Figura 9.5 Evolução temporal da fluorescência na região de comprimento de onda maior que 700 nm, após excitação, próximo às linhas do Gd^{+3}

Figura 9.6 Evolução temporal da fluorescência na região de comprimento de onda maior que 700 nm, após excitação da primeira linha de absorção do nível $6P_{7/2}$ do Gd^{+3} .

de excitação do GdAlO_3 : Cr^{+3} quando se observa somente a radiação emitida pelo centro de cor que, ao contrário do observado no GdAlO_3 sem Cr^{+3} , deve mostrar uma diminuição na emissão quando os estados excitados do Gd^{+3} são atingidos.

Nas figuras 9.5 e 9.6 temos a evolução temporal da fluorescência observada na região de comprimento de onda maior que 700 nm (que é a região em que ocorre a emissão do Cr^{+3}) quando excitamos, respectivamente, fora da linha e na linha do Gd^{+3} . As 2 fotografias foram obtidas nas mesmas condições.

Na figura 9.5 nota-se o aparecimento de 2 componentes distintas, sendo uma rápida e a outra lenta. A componente lenta quando vista na escala temporal apropriada apresenta um tempo de decaimento da ordem de 10 ms que é o tempo de vida do estado excitado ^2E do Cr^{+3} . A componente rápida interpretamos como sendo devida à parte final da curva de emissão do centro de cor que está na região em que o conjunto de filtros transmite.

A fotografia da figura 9.6 mostra que quando excitamos na linha do Gd^{+3} há uma redução drástica no decaimento pelo centro de cor nessa região ($\lambda > 700$ nm) e um aumento grande na emissão do nível ^2E do Cr^{+3} , indicando que o decaimento pelo Cr^{+3} se faz preferencialmente pela transferência de energia do Gd^{+3} para ele, o que está em acordo com os resultados dos espectros de excitação que obtivemos observando na mesma região e indica que há uma forte interação entre o Gd^{+3} e o Cr^{+3} nos estados excitados.

X. OBSERVAÇÃO DO EFEITO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INDUZIDA POR LUZ

X.1 Introdução

Embora o Gd^{+3} excitado pelo processo de TEIL deva decair preferencialmente pelo Cr^{+3} como discutido na introdução do cap. VII, e que foi reforçado pelos resultados do cap. IX, existe uma probabilidade desse íon Gd^{+3} transferir a sua energia para outro íon Gd^{+3} vizinho e então ocorrer a migração de energia entre esses íons até se atingir um outro centro de decaimento que pode ser tanto um centro de cor como um íon Cr^{+3} .

Como as tentativas de detecção da TEIL por absorção mostraram que a sensibilidade do nosso sistema não era suficiente para demonstrar de maneira conclusiva que o efeito estava ocorrendo, montamos um outro sistema para tentarmos detectá-lo através da observação da emissão do centro de cor na região de energia superior à energia tanto do laser de excitação do Cr^{+3} como do laser de transferência. Apesar de que uma fração pequena de íons Gd^{+3} deva decair através do centro de cor temos aqui um aumento muito grande da sensibilidade de detecção visto que estaremos detectando a emissão em uma região que está fora da região de emissão do laser e de qualquer emissão devida à excitação por um único fóton.

X.2 Montagem Experimental

Na fig. 10.1 mostramos o esquema do sistema montado com o intuito de observar a TEIL através da emissão do centro de cor.

Figura 10.1 Montagem experimental para observação da transferência de energia induzida por luz utilizando a técnica de excitação.

Nessa montagem o segundo harmônico do laser de Nd: YAG (532 nm) é utilizado para bombear o laser de corante e o seu amplificador, como descrito na seção VI.3. E₁ é um espelho dielétrico apropriado para 532 nm e E₂ e E₃, também de material dielétrico, são utilizados para a região de 550 a 560 nm. E₄ é o espelho móvel utilizado para a medida do comprimento de onda do laser (ver seção VI. 4).

O corante utilizado foi a Rodamina 575 dissolvida em metanol, com a qual o laser de corante operou bem na região de 551 a 570 nm. A dificuldade de se trabalhar na região de comprimento de onda inferior a 550 nm se deve à proximidade do comprimento de onda do feixe de bombeamento.

O laser de Ar⁺ utilizado é o modelo 2020-05 da Spectra Physics, que tem uma potência máxima de 2,0 W na linha de 514,5 nm. O feixe desse laser é posicionado pelos espelhos E₄ e E₅ para ficar paralelo ao feixe do laser de corante, o que faz com que os 2 feixes se superponham no foco da lente L₃, que tem uma distância focal de 60 cm. Esse alinhamento é feito através dos suportes dos espelhos E₃, E₄ e E₅ que têm ajuste na vertical e na horizontal, sendo que o suporte do espelho E₅ é preso a um estágio de translação que permite o seu deslocamento na direção indicada na figura.

As lentes L₁ e L₂ (cujas distâncias focais são de 20 e 10 cm, respectivamente) são utilizadas para fazer com que o foco dos 2 lasers sejam coincidentes, visto que a divergência dos 2 feixes são diferentes.

O cristal, mantido dentro de um criostato com janelas óticas, é colocado na região de superposição dos 2 feixes.

A lente L₄ focaliza a fluorescência do cristal sobre a entrada da fotomultiplicadora, na frente da qual colocamos um

conjunto de filtros óticos que transmite somente na região espectral desejada.

O sinal da fotomultiplicadora (ITT-FI130) passa por um amplificador de sinais rápidos (Timing Filter Amplifier, modelo 454 da ORTEC), que opera na faixa de aproximadamente 5 ns a 5 μ s, e a seguir pelo pré-amplificador de um "Box Car Integrator", que é um amplificador de banda larga.

O sinal amplificado é integrado e convertido em digital (ver seção VI.5) e armazenado na memória do microcomputador. O programa utilizado neste experimento faz com que o microcomputador adquira um número NM de valores para cada comprimento de onda e faça a média aritmética sobre esses valores; sendo o resultado armazenado na sua memória e graficado em função do comprimento de onda na tela do vídeo, após o que o controlador do motor de passo é acionado rodando o motor de um número NS de passos. Esse processo é repetido até se completar o número NP de pontos. Os valores de NM, NS e NP devem ser fornecidos para cada aquisição sendo que a escolha do número de passos entre um ponto e outro (NS) e o número de pontos (NP) é feita de modo a se cobrir a região espectral de interesse, com a resolução desejada.

X.3 Obtenção do Espectro de TEIL e Análise dos Resultados

Através da associação de 3 filtros coloridos (SKF-7 mais 2 filtros passa banda centrados em 410 nm) obtivemos um filtro que transmite somente na região de 410 a 470 nm, região essa que abrange uma parte da curva de emissão do centro de cor e corresponde à energias superiores às dos fótons tanto do laser de

Ar^+ (514,5 nm) como do laser de corante.

Utilizando a montagem descrita na seção anterior com esse filtro na entrada da fotomultiplicadora só podemos detectar a fluorescência do centro de cor devida a mecanismos que levem o sistema a um estado de energia maior que a energia do estado excitado ^2E do Cr^{+3} e maior que a energia dos fótons de cada um dos lasers utilizados, o que só pode ser atingido pela absorção de dois ou mais fótons ou do efeito cooperativo entre íons no estado excitado.

Assim, obtivemos os espectros de excitação do $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$ focalizando os 2 lasers sobre o mesmo ponto do cristal e variando o comprimento de onda do laser de corante em torno da região correspondente à diferença de energia entre os níveis ^2E do Cr^{+3} e do primeiro nível $^6\text{P}_{7/2}$ do Gd^{+3} (314,1 nm). Não foi possível estender a região de operação para atingir as outras linhas devido à baixa eficiência do laser de corante para comprimentos de onda menores que 551 nm. Uma grande vantagem de utilizar esse primeiro nível é o seu distanciamento dos demais, visto que ele está separado do próximo nível $^6\text{P}_{7/2}$ de maior energia, de 81 cm^{-1} , o que corresponde a 2,5 nm na região de 554 nm, do laser de corante.

Na figura 10.2 vemos o espectro obtido, à temperatura de 89 K, com o laser de corante cobrindo a região de 551,4 a 555,9 nm. Nesse espectro anotamos a posição, em cm^{-1} , de cada pico de emissão e abaixo de cada um desses valores, entre parênteses, a diferença entre essa energia e a energia do primeiro nível $^6\text{P}_{7/2}$ (31837 cm^{-1}) do Gd^{+3} .

Na fig. 10.3 mostramos, para comparação, o espectro de luminescência do $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$ a 77 K, obtido da referência [81], correspondente à transição $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ do Cr^{+3} , onde também anotamos os valores das posições dos picos de emissão, em cm^{-1} .

Figura 10.2 Espectro de transferência de energia induzida por luz.
O comprimento de onda é referente ao laser de corante.

Figura 10.3 Espectro de luminescência do nível metaestável 2E do Cr^{+3} em GdAlO_3 , obtido da ref. [81].

Comparando as duas figuras vemos que os picos de emissão da fig. 10.2 correspondem, dentro do erro experimental, à diferença entre a energia do primeiro nível ${}^6P_{7/2}$ do Gd^{+3} e as energias dos picos de emissão do Cr^{+3} , mostrados na fig. 10.3. Podemos interpretar isso, em termos da conservação de energia, como demonstração de que está ocorrendo absorção dos fótons do laser de corante que têm energia igual à diferença entre a energia do nível ${}^6P_{7/2}$ do Gd^{+3} e a energia cedida pelo Cr^{+3} , por transferência de energia não radiativa, nas transições ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Essa interpretação está esquematizada nos diagramas de níveis de energia da fig. 10.4, onde representamos a transferência de energia pelas setas tracejadas e a absorção de fóton pelas setas contínuas.

Podemos também analisar o espectro obtido através da expressão obtida no capítulo 3 para a forma de linha de absorção esperada para o processo de TEIL, eq. 3.13 :

$$S(E_2) = \int S_{a \rightarrow a'}^{em}(E) S_{0 \rightarrow b}^{abs}(E_2 + E) dE ,$$

onde $S_{a \rightarrow a'}^{em}$ é a função forma de linha para a emissão do Cr^{+3} e $S_{0 \rightarrow b}^{abs}$ é a função forma de linha de absorção do Gd^{+3} para o primeiro nível ${}^6P_{7/2}$. Como esse nível é muito mais estreito do que a banda de emissão do Cr^{+3} podemos considerá-lo como uma função delta, $S(E) = \delta(E - E_f)$, onde E_f é a energia desse nível. Assim:

$$S(E_2) = \int S_{a \rightarrow a'}^{em}(E) \delta(E_2 + E - E_f) dE$$

Fazendo $E' = E_2 + E$ na integral temos que

$$S(E_2) = \int S_{a \rightarrow a'}^{em}(E' - E_2) \delta(E' - E_f) dE' ,$$

Fig. 10.4 Representação do processo de transferência de energia induzida por luz no sistema $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$. As transições 1, 2, 3 e 4 do nível ${}^2\text{E}$ do Cr^{+3} para os subníveis do estado fundamental ${}^4\text{A}_2$ se dão por transferência de de energia não radiativa para o Gd^{+3} , acompanhadas das das absorções dos fótons I, II, III e IV, respectivamente.

de onde temos que

$$S(E_2) = S_{\alpha \rightarrow \alpha'}^{\text{em}}(E_f - E_2)$$

isto é, a curva de absorção (ou excitação) esperada neste caso é a curva que se obtém graficando-se a curva de emissão do Cr^{+3} , $S_{\text{em}}^{\text{em}}(E)$, contra $(E_f - E)$. Comparando as figuras 10.2 e 10.3 vemos que a figura 10.2 representa bem essa função, não só com relação aos valores de energia em que a intensidade tem seus máximos mas também pela forma geral do espectro.

Só foi possível obter esse espectro utilizando os 2 lasers. Na ausência do feixe do laser de argônio esse espectro não aparece.

Assim, podemos afirmar que observamos o processo de TEIL no $\text{GdAlO}_3: \text{Cr}^{+3}$ de uma maneira bastante clara.

XI. CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi a observação do processo de transferência de energia induzida por luz entre o Cr^{+3} e o Gd^{+3} no GdAlO_3 . Para termos os elementos necessários à realização desse experimento obtivemos os espectros de absorção, luminescência e excitação dos cristais de GdAlO_3 e $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ e medimos a evolução temporal do sinal de luminescência dos centros pelos quais o Gd^{+3} decai. A seguir faremos um resumo dos principais resultados obtidos.

Através dos espectros de absorção pudemos identificar todas as linhas do Gd^{+3} correspondentes às transições do estado fundamental ($^8\text{S}_{7/2}$) para os estados $^6\text{P}_{7/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$ e $^6\text{P}_{3/2}$, entre 315 e 300 nm, bem como para os estados $^6\text{I}_{7/2}$ e $^6\text{D}_{5/2}$ nas regiões em torno de 280 e 254 nm, respectivamente, estando o número de linhas observadas em concordância com o previsto por teoria de grupo. Também observamos um número grande de linhas entre 278,0 e 272,5 nm, que estão relacionadas com as transições para os estados $^6\text{I}_J$, com J entre 9/2 e 17/2, e entre 249 e 245 nm, relacionadas com as transições $^6\text{D}_J$, para J= 1/2 a 7/2, sendo que grande parte dessas linhas não puderam ser resolvidas por ser necessário uma resolução maior do que 0,1 nm.

Os espectros de luminescência do GdAlO_3 mostraram que há um "quenching" da emissão do Gd^{+3} nesse cristal, sendo o decaimento do estado excitado desse íon feito através da transferência de energia para um centro de cor que emite em uma região espectral bastante larga que vai desde 360 nm até aproximadamente 740 nm. Em vista da intensidade da emissão pelo centro de cor e pelo fato de não termos detectado a emissão do Gd^{+3} para o estado fundamental acreditamos que a transferência de energia de um Gd^{+3} excitado

para um centro de cor seja precedida pela migração de energia através da sub-rede de gadolínios. No caso do GdAlO_3 : Cr^{+3} os espectros de luminescência mostram que o Gd^{+3} decai tanto através do centro de cor como pelo Cr^{+3} , o que também deve ser precedido pela migração de energia entre os Gd^{+3} .

Dos espectros de excitação podemos concluir que a emissão através do centro de cor é mais efetiva quando excitamos a amostra nas linhas do Gd^{+3} do que quando excitamos na banda larga do ultravioleta, sobre a qual estão sobrepostas as linhas do Gd^{+3} .

Os espectros de excitação do GdAlO_3 : Cr^{+3} obtidos através da observação da emissão do Cr^{+3} mostram que a emissão pelo Cr^{+3} é muito mais efetiva quando excitamos o cristal nas linhas do Gd^{+3} do que quando excitamos na banda larga na região do ultravioleta, sendo o espectro bastante parecido com o espectro de excitação do cristal sem cromo, detectado na região de emissão do centro de cor.

As medidas da evolução temporal da emissão seguida à excitação do Gd^{+3} fornecem informações adicionais às dos espectros de luminescência e excitação pelo fato de o estado excitado do centro de cor ter um tempo de vida muito menor do que o do estado ^2E do Cr^{+3} , o que permite distinguir temporalmente o decaimento pelos dois caminhos. Dessas medidas concluímos que a transferência de energia do Gd^{+3} para o Cr^{+3} é muito mais efetiva do que para o centro de cor.

Com o sistema montado para medidas de absorção utilizando laser pulsado obtivemos indícios de estar ocorrendo o processo de TEIL envolvendo as transições $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ do Cr^{+3} e $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{7/2}$ do Gd^{+3} .

O principal resultado deste trabalho foi a observação do processo de transferência de energia induzida por luz (TEIL) entre

o Cr^{+3} e o Gd^{+3} no GdAlO_9 .

O espectro de TEIL foi obtido através da detecção da intensidade de emissão pelo centro de cor em função da frequência do laser de corante pulsado, cuja varredura em frequência foi feita na região correspondente à diferença de energia entre o estado excitado ^2E do Cr^{+3} e o primeiro nível do estado $^6\text{P}_{7/2}$ do Gd^{+3} , o que foi feito com o nível ^2E do Cr^{+3} já populado através do bombeamento contínuo da banda $^4\text{T}_2$ por um laser de argônio. Esse espectro apresentou a mesma forma do espectro de luminescência do estado ^2E do Cr^{+3} , mas deslocado para a região correspondente à diferença de energia entre os estados excitados dos dois íons, sendo que as frequências dos picos do espectro de TEIL coincidem perfeitamente bem, dentro do erro experimental, com a diferença entre a frequência de absorção do primeiro nível $^6\text{P}_{7/2}$ e as frequências dos máximos do espectro de emissão do Cr^{+3} , o que mostra estar ocorrendo o processo de transferência de energia acompanhada da absorção de um fóton.

O que evidencia bastante a ocorrência do processo é o fato de que o aparecimento de várias linhas no espectro de luminescência do Cr^{+3} é devido à abertura do nível fundamental $^4\text{A}_2$ e não do estado excitado ^2E desse íon. Assim, mesmo que admitíssemos a hipótese de haver algum nível de energia estreito do Cr^{+3} na mesma posição do nível do Gd^{+3} o espectro de absorção do estado excitado ^2E para esse outro estado não deveria ter a forma observada no espectro de TEIL. Dessa maneira, concluímos ter observado o processo de transferência de energia induzida por luz entre o Cr^{+3} e o Gd^{+3} de uma forma bastante conclusiva.

APÊNDICE - Trabalho apresentado na XII International Conference on
Quantum Electronics-"IQEC-90", Anaheim,CA,USA, 21-5/5/90

LIGHT INDUCED ENERGY TRANSFER BETWEEN
 Cr^{+3} AND Gd^{+3} IN CHROMIUM DOPED GdAlO_3

J.L. Duarte and J.C. Castro

Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo
P.O. Box 369, São Carlos, SP, 13560 - Brasil, Phone (162) 71-2012

ABSTRACT

We present in this paper what we think is the first clear observation of light induced energy transfer in solid state physics. We performed the experiment in chromium doped GdAlO_3 . The process observed consists of excitation of Cr^{+3} ions and induces an energy transfer simultaneously by the interaction of the Cr^{+3} ion with a Gd^{+3} ion and absorption of a photon with energy equals to the difference of energy of the excited states of the two ions.

LIGHT INDUCED ENERGY TRANSFER BETWEEN Cr^{+3} AND Gd^{+3} IN CROMIUM DOPED GdAlO_3

J.L. Duarte and J.C. Castro, Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, P.O. Box 369, São Carlos, SP, 13560 - Brasil, Phone (162) 71-2012

In the past 20 years many processes have been employed to excite electronic states in atoms or ions in solids. Among those processes, one of particular interest studied here is a transfer of energy between two different species of atoms, interacting and simultaneously absorbing light. This process in atomic physics, referred as Laser Induced Collision, was proposed theoretically^(1,2) and experimentally observed⁽³⁾ last decade.

In solid state physics the process of simultaneously absorption of light and energy transfer was theoretically studied by Altarelli and Dexter⁽⁴⁾. The experimental observation of this phenomena in solid state are, to our knowledge, either indirect⁽⁵⁾ or in a complex system⁽⁶⁾.

We present here what we think is the first unambiguous observation of the light induced energy transfer in solids. Our experiment is done in chromium doped GdAlO_3 . The chromium ion in this crystal is triple ionized and replaces the Aluminium of the lattice. The energy transfer takes place between the Cr^{+3} ion and Gd^{+3} ions of the lattice. The energy levels of interest to this work in both Cr^{+3} and Gd^{+3} are presented in Figure 1. The Cr^{+3} metastable ^2E state is excited by the green line (514 nm) of an Argon laser ν_1 through an intermediary state $^4\text{T}_2$. The metastable state has a very long life time (11 msec). In Fig. 1a we represent the excitation process of the Cr^{+3} ion. The laser induced energy transfer phenomena occurs when a laser of frequency ν_2 which is equal to the difference of energy between the Gd^{+3} energy level ($^6\text{P}_{7/2}$) and the Cr^{+3} energy level (^2E).

The excitation status of both ions before and after the energy transfer and the photon energy involved in the process are shown in Fig. 1a and 1b respectively.

In Fig. 2 we show the experimental set up employed in the experiment. A commercial Argon laser and a home-made pulsed dye laser pumped by a commercial Nd:YAG laser are focused by a single lens in the sample of $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$. To probe the excitation of the

Gd^{+3} we detect the blue luminescence of the crystal due to the decay of the ${}^6\text{P}_{7/2}$ state of the Gd^{+3} . This luminescence is detected by a photomultiplier and is proportional to the laser induced energy transfer (LIET). It is amplified and feed in grating integrator and then in a PC-XT based data acquisition system.

In Fig. 3 we reproduce the luminescence spectrum of the ${}^2\text{E}$ state of the Cr^{+3} ions around 726 nm ($\sim 13,700 \text{ cm}^{-1}$). The structure of this level is known to be done by the magnetic Franck Condon effect⁽⁷⁾. In Fig. 4 we present the laser induced energy transfer signal we observed. The shape of spectrum is very similar to the luminescence signal but at completely different wavelength. Subtracting the laser energy of the peaks from the Gd^{+3} energy level ${}^6\text{P}_{7/2}$ ($31,811 \text{ cm}^{-1}$) we obtain (number in parenthesis in Fig. 4) wavelength very close to the correspondent peak in the luminescence spectrum shown in Fig. 3. Therefore the signal can be unambiguously assigned to the phenomena we described.

The intensity and chromium concentration dependence of the signal are in study presently.

REFERENCES

1. L.I. Gudzenko and S.I. Yavovlenko, Sov. Phys. JETP **35**, 877 (1972).
2. S.E. Harris and D.B. Lidow, Phys. Rev. Lett. **33**, 674 (1974), **34**, 172 E (1975).
3. S.E. Harris, R.W. Falcarre, W.R. Green, D.B. Lidow, J.C. White and J.F. Young, in "Proceedings of the International Conference on Tunable Lasers and Applications", ed. by A. Mooradian, T. Jaeger and P. Stokseth, Springer Verlag, Berlin (1976).
4. M. Altarelli and D.L. Dexter, Phys. Rev. B **7**, 5335 (1973).
5. J.P. van der Ziel and L.G. Van Uitert, Phys. Rev. B **8**, 1889 (1973).
6. J.B.W. Morsink, J.A.C. Rullmann and D.A. Wiersma, J. Lum. **24/25**, 767 (1981).
7. M. Matsuoka, M.A. Aegerter, M.C. Terrile, H. Panepucci, J.S. Helman, H.J. Scheel, Phys. Rev. Lett. **50**, 204 (1983).

FIGURE CAPTIONS

FIG. 1 - Energy levels of interest and photon involved in the process of light induced energy transfer between Cr^{+3} and Gd^{+3} in GdAlO_3 . (a) Status of the system after excitation of Cr^{+3} metastable state, but before energy transfer. The energy of the chromium ^2E excited state is approximately $13,700 \text{ cm}^{-1}$ and the energy of the $^6\text{P}_{7/2}$ excited state of Gd^{+3} is $31,810 \text{ cm}^{-1}$. (b) Status of the system after energy transfer.

FIG. 2 - Experimental set-up.

FIG. 3 - Luminescence spectrum of the Cr^{+3} metastable state ^2E in GdAlO_3 (from ref. 7).

FIG. 4 - Light induced energy transfer spectrum. The shape of the spectrum is very similar to Fig. 3 but at different wavelength. The numbers in parenthesis are explained in the text.

Due to the presence of the $4f$ electrons, the $4f$ electrons are shielded from the ligand field.

Fig 1

REFERÊNCIAS

- [1] Cone, R.L. e Meltzer, R.S., em *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, vol.21: *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, ed. por Agranovitch, V.M. e Maradudin, A. A. (North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1987), pag. 544.
- [2] Wright, J.C., em *Topics in Applied Physics*, Vol.15: *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases*, ed. por Fong, F.K. (Springer-Verlag, Berlin, 1976), pag. 239
- [3] *Laser Spectroscopy of Solids*, ed. por Yen, W.M. e Selzer, P.M. (Springer-Verlag, Berlin, 1981)
- [4] Riseberg, L.A. e Weber, M.J., em *Progress in Optics*, vol.14, ed. por Wolf, E. (North-Holland, New York, 1976), pag. 91.
- [5] id. ibidem ref. [3], cap.3.
- [6] Vial, J.C. e Buisson, R., *J. Physique-Lett.* 43, L-745 (1982)
- [7] Prokhorov, A.M., *Sov. Phys. Usp.* 29, 3 (1986)
- [8] Auzel, F.E., Santa Cruz, P.A. e de Sá, G.F., *Rev. Phys. Appl.*, 20, 273 (1985)

- [9] De Sá, G.F. e Santa Cruz, P.A., *Ciência Hoje* 38, 35 (1987)

- [10] Parent, C.; Lurin, C.; Le Flem, G. and Hagenmuller, P., *J. Lumin.* 36, 49 (1986).

- [11] Auzel, F.E., *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 262, 1016 (1966)

- [12] Auzel, F.E., *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 263, 819 (1966)

- [13] Ovsyakin, V.V. e Feofilov, P.P., *Sov. Phys. JETP Lett.* 4, 317 (1966)

- [14] Esterowitz, L.; Noonan, J. e Bahler, J., *Appl. Phys. Lett.* 10, 126 (1967)

- [15] Livanova, L.D.; Saitkulov, I.G. e Stolov, A.L., *Sov. Phys. Solid State* 11, 750 (1969)

- [16] Varsanyi, F. e Dieke, G.H., *Phys. Rev. Lett* 7, 442 (1961)

- [17] Nakazawa, E. e Shionoya S., *Phys. Rev. Lett.* 25, 1710 (1970)

- [18] van der Ziel, J.P. e Van Uitert, L.G., *Phys. Rev. Lett.* 21, 1334 (1968)

- [19]. Feofilov, P.P. e Trofimov, A.K., *Opt. Spectrosc.* 27, 291 (1969)

- [20] Lee, L.S.; Rand, S.C. e Schawlow, A.L., Phys. Rev. B. 29, 6901 (1984)
- [21] Lezama, A.; Oriá, M.; Leite, J.R.R. e Araújo, C.B., Phys. Rev. B 32, 7139 (1985)
- [22] Gudzenko, L.I. e Yakovlenko, S.I, Sov. Phys. JETP 35, 877 (1972)
- [23] Harris, S.E. e Lidow, D.B., Phys. Rev. Lett. 33, 674 (1974); Phys. Rev. Lett. 34, 172 (E) (1975)
- [24] Harris, S.E.; Falcone, R.W.; Green, W.R.; Lidow, D.B.; White, J.C. and Young, J.F., em "Tunable Lasers and Applications", ed. por Mooradian, A.; Jaeger, T. and Stokesth, P. (Springer-Verlag, New York, 1976) e Falcone, R.W.; Green, W.R.; White, J.C.; Young, J.F. e Harris, S.E., Phys. Rev. A 15, 1333 (1977).
- [25] Harris, S.E.; White, J.C., IEE J. Quantum Electron. QE-13, 972 (1977)
- [26] Altarelli, M. e Dexter, D.L., Opt. Commum. 2, 36 (1970)
- [27] Altarelli, M. e Dexter, D.L., Phys. Rev. B 7, 5335 (1973)
- [28] Bilak, V.I.; Zuerev, G.M.; Karapetyan, G.O.; Onishanko, A.M., Sov. Phys. JETP Lett. 14, 199 (1971)

- [29] van der Ziel, J.P. e Van Uitert., Phys. Rev. B 8, 1989 (1973)
- [30] Morsink, J.B.W. e Wiersma, D.A., J. Chem. Phys. 74, 4734 (1981)
- [31] Morsink, J.B.W., Rulmann, J.A.C. e Wiersma, D.A., J. Lum. 24/25, 767 (1981)
- [32] Hong, H.K. e Kopelman, R., J. Chem. Phys. 55, 724 (1971)
- [33] Hazen, R.M., Scientific American, June, 52 (1988)
- [34] Geller, S. e Bala, V.B., Acta Cryst. 9, 1019 (1956)
- [35] Geller, S., J. Chem. Phys. 24, 1236 (1956)
- [36] Geller, S., e Wood, E.A., Acta Cryst. 9, 563 (1956)
- [37] Quézel, S.; Rossat-Mignod, J. e Tchiou, F., Solid State Comm. 42,, 103 (1982)
- [38] Basso, H.C., Tese de Mestrado, IFQSC-USP, São Carlos (1980)
- [39] Blazey, K.W. e Rohrer, H., Phys. Rev. 173, 574 (1968)
- [40] Cashion, J.D. ; Cooke, A.H.; Hawkes, J.F.B.; Leask, M.J.M.; Thorp, T.L. e Wells, M.R., J. Appl. Phys. 39, 1360 (1968)

- [41] Cooke, A.H.; England, N.J.; Preston, N.F.; Swithenby, S.J. e Wells, M.R.; Solid State Commun. 18, 545 (1976)

- [42] Hornreich, R.M.; Scheel, H.J. e Sharon, Phys. Rev. B, 16, 1112 (1977)

- [43] Ohlmann, R.C.; Mazelsky, R. e Murphy, J., Technical Report of Westinghouse Research Laboratories, pag.2, 1º de dezembro de 1967

- [44] Di Bartolo, B., Optical Interactions in Solids (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968)

- [45] Di Bartolo, B., em: Optical Properties of Ions in Solids, cap.2, ed. por Di Bartolo, B. (Plenum Press, New York, 1975)

- [46] Chang, W.S.C., Principles of Ions in Solids, (Addison-Wesley, Massachussets, 1969)

- [47] Riseberg, L.A. e Weber, M.J. em Progress in Optics, ed. por Wolf, E., Vol. 14, pag. 100 (North-Holland, New York, 1976)

- [48] Dieke, G.H. e Pandey, B., Spectroscopy of Trivalent Rare Earths, Proceedings of the Symposium on Optical Masers (B.P.I. Press, New York, 1963)

- [49] Imbush, G.F. e Kopelman, R. em Laser Spectroscopy of Solids, cap.1, ed. por Yen, W.M. e Selzer, P.M. (Springer Verlag, Berlin, 1981)

- [50] Judd, B.R., Phys. Rev. 127, 750 (1962)
- [51] Ofelt, G.S., J. Chem. Phys. 37, 511 (1962)
- [52] Dieke, G.H. e Leopold, L., J. Opt. Soc. Am. 47, 944 (1957)
- [53] Hellwege, K. G., Hüfner, S. e Schimdt, H., Z. Physik 172, 460 (1963).
- [54] Piksis, A.H.; Dieke, G.H. e Crosswhite, H.M., J. Chem. Phys. 47, 5083 (1967)
- [55] Nunes, L.A.O., Tese de Doutorado, IFQSC-USP, São Carlos (1988). Nunes L.A.O., Pádua, S.J.N. e Castro, J.C., Phys. Rev. B 41, feb. (1990)
- [56] Dieke, G.H., Spectra and Energy Levels of Rare Earths Ions in Crystals, pag. 249 (John Wiley, New York, 1968)
- [57] Dieke, G.H. e Hall, L.A., J. Chem. Phys. 27, 465 (1957)
- [58] id. ibidem ref. [56], pag. 347
- [59] Tinkham, M., Group Theory and Quantum Mechanic, cap. 4 (McGraw-Hill, 1964)
- [60] id. ibidem ref. [44], cap. 7
- [61] Koster, Properties of the Thirty-two Poing Groups, 3^o ed., (M.I.T. Press, Massachusets, 1969)

- [62] Bagnato, V.S., Tese de Mestrado, IFQSC-USP, São Carlos (1983)
- [63] id. ibidem ref. [59], cap. 5
- [64] id. ibidem ref. [59], cap. 3
- [65] Imbush, G.F. em Luminescence of Inorganic Solids, cap. 4, ed. por Di Bartolo, B. (Plenum Press, New York, 1978)
- [66] Tanabe, Y. e Sugano, S., J. Phys. Soc. Japan, 9, 753 (1954)
- [67] Tanabe, Y. e Sugano, S., J. Phys. Soc. Japan, 9, 766 (1954)
- [68] Sugano, S. e Tanabe, Y., J. Phys. Soc. Japan, 13, 880 (1958)
- [69] Kushida, T., J. Phys. Soc. Japan, 21, 1331 (1966)
- [70] Sugano, S. e Peter, M., Phys. Rev. 122, 381 (1961)
- [71] Maclure, D.S., J. Chem. Phys. 36, 2757 (1963)
- [72] Fairbank Jr., W.M.; Klauminzer, G.K. e Schawlow, A.L., Phys. Rev. B 11, 60 (1975)
- [73] Arsenev, P.A. e Bienert, K.E., Phys. Stat. Sol. (a) 9, k53 (1972)

- [74] Arsenev, P.A. e Bienert, K.E., Phys. Stat. Sol. (a) 10, k85
(1972)
- [75] Arsenev, P.A. e Bienert, K.E., Phys. Stat. Sol. (a) 13, k125
(1972)
- [76] Arsenev, P.A. e Bienert, K.E., Phys. Stat. Sol. (a) 13, k129
(1972)
- [77] Antonov, V.A. e Arsenev, P.A., Phys. Stat. Sol. (a) 20, k157
(1973)
- [78] Antonov, V.A.; Arsenev, P.A.; Linda, I.G. e Farshtendiker,
V.L., Phys. Stat. Sol. (a) 15, k63 (1973)
- [79] Salem, Y.; Joubert, M.F; Linares, C. e Jacquier, B., J.
Lumin. 40/41, 694 (1988)
- [80] Blazey, K.W. e Burns, G., Proc. Phys. Soc. 91, 640 (1967)
- [81] Murphy, J. e Ohlmann, R.C., em Optical Properties of Ions in
Crystals, ed. por Crosswhite, H.M. e Moos, H.W. (Interscience
Publishers, New York, 1967)
- [82] Aegerter, M.A.; Basso, H.C. e Scheel, H.J., em Proceedings
of the International Conference on Lasers, New Orleans,
1980, p. 383 (S.T.S. Press, McLean, Va., 1981).
- [83] Blazey, K.W., Rohrer, H. e Webster, R., Phys. Rev. B 4, 2287
(1971)