

**Estudo das propriedades ópticas de fibras cristalinas de
CVO:Nd³⁺ e CMO:Nd³⁺/Nb⁵⁺**

Luis Humberto da Cunha Andrade

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

ML

São Carlos – 2003

USP/IFSC/SBI



8-2-001554

Andrade, Luis Humberto da Cunha

“Estudo das propriedades ópticas de fibras cristalinas de CVO:Nd³⁺ e CMO:Nd³⁺/Nb⁵⁺”

Luis Humberto da Cunha Andrade – São Carlos, 2003

**Tese (Doutorado) – Área de Física da Universidade de São Paulo,
2003 - Páginas: 205**

Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

1. Fibras Cristalinas.

I. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LUIS HUBERTO DA CUNHA ANDRADE, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 03-06-2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Maximo Siu Li (Presidente) – IFSC/USP

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro – UNESP

Prof. Dra. Lilia Coronato Courrol – FATEC

Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito – IQ/USP

Prof. Dr. Tomaz Catunda – IFSC/ USP

1 Agradecimentos

Devo agradecer a todos que de maneira direta ou indireta me ajudaram a concluir o presente trabalho, pois sem estas contribuições o presente trabalho não seria concluído. Entre alguns agradeço especialmente:

- ❖ A Deus pela saúde e inspiração de idéias.
- ❖ Aos meus Pais pelo incentivo amizade e investimento em minha carreira acadêmica.
- ❖ A Veridiana Blanco de Molfetta pela paciência, dedicação e companheirismo.
- ❖ Ao Prof. Maximo Siu Li por ter me acompanhado e orientado durante toda minha formação científica.
- ❖ Aos colegas de laboratório e ao grupo de crescimento de cristais por ter fornecido as amostras estudadas no presente trabalho, em especial ao casal Digenes Ardila e Luciara Barbosa.
- ❖ Ao Prof. Dr. Georges Boulon, pela hospitalidade, discussões científicas e ter cedido seu laboratório para realização de grande parte dos resultados presentes.
- ❖ Ao Dr. Yanick Guyot e Dr. Alain Brenier pelas ajuda na realização dos experimentos e pelas valiosas discussões.

I. Resumo

O presente trabalho apresenta um amplo estudo das propriedades espectroscópicas de fibras cristalinas de CMO:NdNbO₄ e CVO:Nd³⁺, visando aplicações como novos meios ativos excitados por laser de diodo. As fibras em estudo, foram crescidas pela técnica de LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) a qual permite uma rápida obtenção de fibras, em dimensões já apropriadas para a confecção de mini lasers, sem a utilização de cadinhos, com excelente qualidade cristalina e baixa perda de material.

Para uma completa caracterização, foram realizados os cálculos de Judd Ofelt, baseando-se nos espectros de absorção óptica, como ferramenta para a calibração e interpretação dos experimentos de luminescência, emissão estimulada (SE), absorção do estado excitado (ESA) obtidos por duas técnicas: (a) pela técnica de bombeio e feixe de prova contínuos em um esquema de dupla modulação e (b) pela técnica de excitação do estado excitado (ESE). Estes resultados mostraram que ambos os materiais possuem baixos valores de seção de choque ESA na principal região de emissão laser de materiais dopados com Nd³⁺ $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (~1070nm).

A presença de bandas largas observadas nos espectros de luminescência e absorção óptica e um número de transições maior do que esperado observado nos espectros de absorção óptica a baixa temperatura, indicaram a provável existência de multisítios em ambos cristais de CVO:Nd³⁺ e CMO:NdNbO₄. Para quantificar e caracterizar os multisítios de Nd³⁺ nas amostras, foram realizados experimentos de excitação óptica, seleção de sítios por excitação laser e luminescência seletiva, demonstrando que a amostra de CVO:Nd³⁺ possui um grande numero de sítios e a amostra de CMO:NdNbO₄ possui sete sítios diferentes, justificando o comportamento de bandas largas observado nos espectros de absorção óptica e luminescência.

Os valores das seções de choque de absorção óptica ($\sigma_{GSA}=4,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para o CVO e $\sigma_{GSA}=5,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para o CMO:NdNbO₄) e de emissão estimulada, para ambos os materiais ($\sigma_e=5,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para o CMO:NdNbO₄ e $13,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para o CVO:Nd³⁺), estão na faixa de importantes meios ativos laser que exibem propriedades multisítios e uma largura de linha de absorção óptica em 810nm ($\Delta\lambda_{GSA}=11 \text{ nm}$ para o CVO e $\Delta\lambda_{GSA}=11,5 \text{ nm}$ para o CMO) maior que muitos importantes meios ativos como

YAG:Nd³⁺ ou GGG:Nd³⁺ colocando-os em vantagem em relação a estes e muitos outros materiais, para excitação com laser de diodo, justificando a importância do trabalho apresentado e o estudo desses materiais.

II. Abstract

The present work release an extensive study of spectroscopic properties on $\text{CaMoO}_4:\text{NdNbO}_4$ and $\text{CVO}:\text{Nd}^{3+}$ single crystal fibers, in searching for new laser materials activated with diode laser. The fibers were grown by LHPG (laser Heated Pedestal Growth) technique that permits a fast production of fibers with appropriate dimension for mini laser construction, without the use of crucible, with excellent crystalline quality and low waste of material.

For a full optical characterization, it was performed the Judd Ofelt analysis based on the measured absorption spectra as a tool for calibration and interpretation of the experiments of luminescence, stimulated emission (SE), excited-state absorption (ESA) using two different techniques: (a) by the double modulate pump and probe continuous wave technique and (b) by the excited-state excitation (ESE) technique. These results show that both materials have low ESA cross-section values in the main expected laser region $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ of Nd^{3+} -doped materials ($\sim 1070\text{nm}$).

The existence of broad bands in the luminescence and optical absorption spectra and a number of transitions more than expected as observed in the low temperature absorption spectra suggest the existence of multisites in both crystals of $\text{CVO}:\text{Nd}^{3+}$ and $\text{CMO}:\text{NdNbO}_4$. In order to quantify and characterize the multisites of Nd^{3+} in the samples, experiments were realized of optical excitation, site selective laser excitation and selective luminescence. These experiments shown that $\text{CVO}:\text{Nd}^{3+}$ has a large number of different sites and the $\text{CMO}:\text{NdNbO}_4$ has seven different sites, justifying the broad band behaviour observed on the luminescence and optical absorption experiments.

The values of absorption cross-sections ($\sigma_{\text{GSA}}=4,1 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ for CVO and $\sigma_{\text{GSA}}=5,5 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ for $\text{CMO}:\text{NdNbO}_4$) and emission cross-sections ($\sigma_e=5,5 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ for the $\text{CMO}:\text{NdNbO}_4$ and $13,3 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ for $\text{CVO}:\text{Nd}^{3+}$) are among important laser materials that have multisites properties and a FWHM of absorption at 810nm ($\Delta\lambda_{\text{GSA}}=11\text{nm}$ for CVO and $\Delta\lambda_{\text{GSA}}=11,5\text{nm}$ for CMO) broader than many other active laser medium like $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ or $\text{GGG}:\text{Nd}^{3+}$ suggesting these materials to be on advantage from many others lasers materials using diode laser excitation, justifying the importance of the present work and the study of these material.

Índice

1	Agradecimentos	1
2	Introdução	16
3	A Técnica de LHPG(Laser Heated Pedestal Growth)	20
3.1	Vantagens da Utilização da Técnica de LHPG	21
3.2	Sistema de Crescimento	22
3.2.1	O Processo de Crescimento	24
3.3	Fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ dopadas com Nd^{3+}(CVO:Nd^{3+})	26
3.3.1	Características estruturais do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (CVO)	27
3.3.2	Crescimento e formação de fase cristalina	30
3.3.3	Preparação das Preformas para as fibras de CVO: Nd^{3+}	32
3.3.4	Manipulação das fibras de CVO: Nd^{3+}	34
3.4	Fibras de CaMoO_4 dopadas com NdNbO_4 (CMO:NdNbO_4)	38
3.4.1	Características estruturais do CaMoO_4 (CMO)	39
3.4.2	Crescimento e formação do Cristal de CMO: NdNbO_4	43
3.4.3	Preparação das preformas do CMO: NdNbO_4	45
3.4.4	Manipulação das fibras de CMO	46
4	Absorção Óptica	47
4.1	Bases Teóricas sobre Absorção óptica	48
4.2	Teoria de Judd-Ofelt	51
4.3	Aplicação da Teoria de Judd-Ofelt	54
5	Experimentos	60
5.1	EDX das amostras	61
5.2	Caracterização Óptica	62
5.2.1	Absorção Óptica	63
5.2.2	Luminescência	65
5.2.2.1	Montagem experimental	65
5.2.3	Tempo de Vida	70
5.2.4	Absorção do estado excitado e emissão estimulada	72
5.2.4.1	Bombeio e feixe de provas contínuos em um esquema de dupla modulação	73
5.2.4.2	Absorção do estado excitado pela técnica de excitação do estado excitado	85
5.3	Espectroscopia multisítios	90
5.3.1	Excitação óptica	91
5.3.2	Seleção de sítios por excitação laser	93
5.3.3	Luminescência seletiva a 15K	94
6	Resultados	96
6.1	Amostras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ com Nd^{3+}	97
6.1.1	EDX das amostras de CVO com Nd^{3+}	98

6.1.2	Absorção óptica das amostras de CVO:Nd ³⁺	101
6.1.3	Análise de Judd-Ofelt para as amostras de CVO:Nd ³⁺	108
6.1.4	Luminescência das amostras de CVO:Nd ³⁺	112
6.1.5	Tempo de vida das amostras de CVO:Nd ³⁺	116
6.1.6	Absorção do estado excitado e emissão estimulada do CVO:Nd ³⁺	119
6.1.6.1	Bombeio e feixe de prova contínuos em um esquema de dupla modulação.	119
6.1.6.2	Absorção do estado excitado pela técnica de excitação do estado excitado.	122
6.1.7	Espectroscopia multisítios das amostras de CVO:Nd ³⁺	124
6.1.7.1	Excitação Óptica	124
6.1.7.2	Luminescência seletiva a 15K	126
6.2	Amostras de CMO:NdNbO₄	127
6.2.1	EDX das amostras de CMO:NdNbO ₄	128
6.2.2	Absorção óptica das amostras de CMO:NdNbO ₄	130
6.2.3	Análise de Judd-Ofelt	134
6.2.4	Luminescência no infravermelho do CMO:NdNbO ₄	139
6.2.5	Luminescência Visível do CMO:NdNbO ₄	143
6.2.6	Tempo de Vida	145
6.2.7	Absorção do Estado Excitado e Emissão Estimulada do CMO:NdNbO ₄	148
6.2.7.1	Bombeio e feixe de prova contínuos em um esquema de dupla modulação.	148
6.2.7.2	Absorção do Estado Excitado pela Técnica de Excitação do Estado Excitado.	150
6.2.8	Espectroscopia multisítios das amostras de CMO:NdNbO ₄	152
6.2.8.1	Excitação óptica	152
6.2.8.2	Seleção de Sítios por Excitação Laser	154
6.2.8.3	Luminescência Seletiva a 15K.	156
7	Conclusão	164
8	Sugestões para Trabalhos Futuros	167
9	Apêndice	169
9.1	Programa para o cálculo de Judd Ofelt usando Maple VII	170
	Referências	201

Índice de Figuras:

Figura 1 Esquema do equipamento para o crescimento de fibras pelo processo de LHPG.....	22
Figura 2 Perfil do laser de CO ₂ após ser expandido pelo conjunto de espelhos cônicos.....	24
Figura 3 Esquema inicial imediatamente antes do crescimento. A zona fundida é formada pela focalização do laser de CO ₂ sobre a preforma nutrieute (a), A preforma semente desce até que toque a zona fundida (b), O processo de crescimento se inicia, puxando a semente com uma velocidade V _p e alimentando a zona fundida, subindo a preforma nutrieute com uma velocidade V _a (c).	25
Figura 4 Representação da estrutura dos cristais Ba ₃ (VO ₄) ₂ (esquerda) e Ca ₃ (VO ₄) ₂ (direita). As ligações Ba-O e Ca-O são mostradas de forma explícita apenas para as ligações equivalentes nos dois cristais enquanto as ligações V-O no tetraedro VO ₄ são mostradas de forma repetida por toda a rede. Note que as ligações apresentadas para o Ba ₃ (VO ₄) ₂ se repetem por toda a estrutura cristalina, o que não ocorre para a estrutura do Ca ₃ (VO ₄) ₂	28
Figura 5 (a) Representação da estrutura trigonal do Ca ₃ (VO ₄) ₂ , a partir das coordenadas reportadas por Gopal[11] e Dickens[13]. Os átomos de Ca e de V foram numerados para melhor visualização das posições ocupadas. As Figuras (b), (c), (d), (e) e (f) ilustram detalhes das ligações Ca(1), Ca(2), Ca(3), Ca(4) e Ca(5) com as ligações com os átomos de oxigênio dos tetraedros de VO ₄ ³⁻	29
Figura 6 Esquema de preparação das preformas como nutrientes para o crescimentos de fibras por LHPG.	32
Figura 7 Fibra de Ca ₃ (VO ₄) ₂ +2.4% at. Nd ³⁺ crescida pela técnica de LHPG. A cor azulada é característica do Nd ³⁺ . A foto foi obtida sobre um papel milimetrado, e cada subdivisão representa a escala de 1mm.	34
Figura 8 Fibras cristalinas de Ca ₃ (VO ₄) ₂ :Nd ³⁺ coladas em suporte de vidro para ser realizado o corte.....	35
Figura 9 Fibra de Ca ₃ (VO ₄) ₂ + 2,4%at. Nd ³⁺ após os processos de lapidação e polimento nas direções perpendicular a direção de crescimento. As dimensões da fibra são comparáveis a uma ponta de um lápis.	36
Figura 10 Planos de polimento orientados perpendicularmente entre si, realizado nas fibras de Ca ₃ (VO ₄) ₂ +2,4%at. Nd ³⁺ necessários para realizar as medidas de absorção óptica. (a) e (b) ilustram os polimentos paralelo ao eixo “c” e (c) polimento perpendicular ao eixo “c” (L ₁ =1,05mm, L ₂ =1,05mm e L ₃ =1,45mm).....	37
Figura 11 Porção da estrutura do CaMoO ₄ (tipo scheelita) mostrando em (a) o arranjo estrutural do cálcio em um sítio dodecaédrico e em (b), o sítio tetraédrico MoO ₄ ²⁻ ligado a oito octaedros de cálcio oxigênio.....	40
Figura 12 Estrutura espacial do CaMoO ₄ em (a), na forma bidimensional em (b) e foto do cristal natural CaMoO ₄ em (c).....	41
Figura 13 Fibra de CaMoO ₄ + 0,4%mol. NdNbO ₄ após o crescimento. Note algumas trincas que aparecem nas fibras após o crescimento.....	46

Figura 14: Transição eletrônica nos cristais envolvendo absorção óptica de um feixe de luz que passa pelo cristal.	48
Figura 15 Esquema de níveis de energia do Nd³⁺ para as transições observadas no infravermelho. A transição em vermelho representa a excitação em 807 nm, e as transições em azul, verde, amarelo e preto as respectivas transições de ~900nm, ~1063nm, ~1300nm e 1900nm.....	55
Figura 16 Probabilidade de transição radiativa para cada transição do infravermelho do Nd³⁺ em função do parâmetro de qualidade X [37].	57
Figura 17 Esquema seguido para se obter os principais parâmetros espectroscópicos a partir dos cálculo de Judd Ofelt.	59
Figura 18 Esquema utilizado para o experimento de luminescência com bombeio de laser de diodo contínuo.....	66
Figura 19 Posicionamento das fibras em relação ao polarizador Glan Thompson para as medidas nas orientações σ e π	67
Figura 20 Montagem experimental para as medidas de luminescência na região do visível nas amostras de CaMoO₄:NdNbO₄.	68
Figura 21 Montagem experimental usado para medir o tempo de vida nas amostras.....	71
Figura 22 (a) Esquema de emissão estimulada onde o estado meta estável $x_1\rangle$ é estimulado para decair radiativamente através de um fóton do feixe de prova com energia correspondente à separação entre os estados $x_1\rangle$ e $x_2\rangle$ e em (b), absorção do estado excitado onde o fóton de prova é absorvido ao estado de energia mais alta $x_3\rangle$.	74
Figura 23 Esquema de dupla modulação usando dois Lock-ins.....	77
Figura 24 Montagem experimental para os experimentos de ESA e SE usando a técnica de bombeio e feixe de provas contínuos em um esquema de dupla modulação	78
Figura 25 (a) Focalização do laser de diodo usando uma lente de pequena distância focal. (b) e (c) acoplamento óptico usado para focar o laser de diodo no pin hole das amostras. Visão superior do sistema (b), visão lateral do sistema (c). Note que a magnificação do sistema de prismas só ocorre na direção x.....	79
Figura 26 Espectro de absorção do estado excitado (ESA) e emissão estimulada (SE) e absorção do estado fundamental (GSA) obtido nas fibras de Ba₃(VO₄)₂:Mn⁵⁺. Os valores positivos da escala vertical são relacionadas à absorção do estado fundamental (abaixo de 750nm) e emissão estimulada (acima de 1150nm) e os valores negativos são devido a absorção do estado excitado. A descontinuidade no espectro é devido à região de bombeio com laser de diodo 810nm.....	80
Figura 27 Espectros obtidos das fibras de Ba₃(VO₄)₂+ 0,4%at.Mn⁵⁺. Em (a) absorção óptica das fibras de Ba₃(VO₄)₂:Mn⁵⁺ à temperatura ambiente medido no cary 17 e em (b) espectro de luminescência das amostras à temperatura ambiente.....	81
Figura 28 Em (a) espectro de $\frac{\Delta I'}{I_m}$ das amostras de Li₃PO₄:Mn⁵⁺, em (b) Sr₅(VO₄)₃F:Mn⁵⁺ e em (c) Li₃PO₄ em toda a escala (c). Gráficos obtidos da Ref.[49].	83

Figura 29 Esquema de níveis representando o esquema de excitação do estado excitado $ x_2\rangle$ a partir do estado $ x_1\rangle$. λ_1 representa o comprimento de onda de excitação do laser de OPO e λ_2 o comprimento de onda do laser de excitação e de prova.....	85
Figura 30 Arranjo experimental para as medidas de Excitação do Estado Excitado.....	87
Figura 31 Experimento de excitação óptica realizada nas amostras de CVO e CMO :NdNbO ₄	91
Figura 32 Montagem experimental usada para medir a seleção de sítios por excitação a laser e luminescência seletiva.....	94
Figura 33 Distribuição de íons de Nd ao longo do comprimento da fibra de Ca ₃ (VO ₄) ₂	98
Figura 34 Espectro de absorção óptica obtida das fibras de CVO:Nd ³⁺ em três direções perpendiculares. Em (a) corte perpendicular ao eixo “c” de crescimento, Em (b) e (c) cortes paralelos ao eixo “c” de crescimento...	101
Figura 35 Espectro de absorção óptica do íon de Nd ³⁺ em uma solução de HCl 0,2 M 	102
Figura 36 Espectro de absorção óptica das amostras de CVO:Nd ³⁺ a 12 K. (a) polarização π e (b) polarização σ	104
Figura 37 Espectro de absorção óptica a 12 K das amostras de CVO:Nd ³⁺ na transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ para as polarizações π em (a) e σ em (b).....	105
Figura 38 Parâmetros de intensidade teórico S_c e coeficiente de absorção óptica das amostras de CVO:Nd ³⁺	109
Figura 39 Espectro de emissão óptica para as amostras de CVO:Nd ³⁺ a partir da excitação com laser de diodo em 810nm. Os espectros em vermelho e azul representam os dados obtidos a 300 K e a 77 K respectivamente...	112
Figura 40 Espectro de luminescência no infravermelho a 300K para amostras de vítreas de aluminossilicato dopadas com 1 wt% de Nd ₂ O ₃ da ref[81] em verde de um cristal multisítios Gd _{0,8} La _{0,2} VO ₄ :Nd ³⁺ [39] em amarelo e CVO:Nd ³⁺ em vermelho.....	114
Figura 41 Espectro da seção de choque de emissão a 300 K para as fibras de CVO:Nd ³⁺ , para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ em (a), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ em (b) e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ em (c).	115
Figura 42 Curva de decaimento radiativo para as amostras de CVO+1,3%Nd ³⁺ em (a) e CVO+2,4%at.Nd ³⁺ em (b).....	116
Figura 43 Curva de decaimento radiativo para a amostra CVO+2,4%Nd ³⁺ para a região de 0 a 2.5x10 ⁻⁵ seg.	117
Figura 44 Distribuição de tempos de vida para as amostras CVO+2,4% Nd ³⁺ obtido através do gráfico da Figura 42(b).....	118
Figura 45 Espectro de absorção do estado excitado não polarizado do nível $^4F_{3/2}$ do Nd ³⁺ para as amostras de CVO:Nd ³⁺	119
Figura 46 Diagrama de níveis dos íons de Nd ³⁺	120
Figura 47 Espectro de excitação do estado excitado polarizado do CVO:Nd ³⁺ na principal região laser do espectro.....	122
Figura 48 Seção de choque de emissão e a absorção do estado excitado à temperatura ambiente para a principal região laser das amostras de CVO:Nd ³⁺ para a transição do estado $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	123
Figura 49 Espectro de excitação óptica a 15K para o estado $^4F_{3/2}$ do CVO:Nd ³⁺ monitorando toda a emissão infravermelha.....	124

Figura 50	Luminescência das amostras de CVO:Nd³⁺ a 15K para cada um dos comprimentos de excitação indicados.....	126
Figura 51	Distribuição de ions de Nd³⁺ obtidas pela técnica de EDX das amostras de CaMoO₄:NdNbO₄ crescida por LHPG e submetida a diferentes tratamentos térmicos	128
Figura 52	Espectro de absorção óptica polarizado, à temperatura ambiente, das amostras de CMO:NdNbO₄.....	130
Figura 53	Espectro da seção de choque de absorção óptica polarizado das amostras de CMO:NdNBO₄ destacando a principal região para bombeio com laser de diodo de 810nm.	131
Figura 54	Espectro de absorção óptica das amostras de CVO:Nd³⁺ a 12 K. polarização π em (a) e polarização σ em (b).....	132
Figura 55	Parâmetros de intensidade teórico S_c e coeficiente de absorção óptica das amostras de CMO:NdNbO₄.....	135
Figura 56	Espectro de emissão óptica para as amostras de CMO:NdNbO₄ a partir da excitação com laser de diodo em 810nm, para duas polarizações diferentes.	139
Figura 57	Espectro da seção de choque de emissão a 300 K para as fibras de CMO:NdNbO₄, para as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ em (a), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ em (b) e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em (c).	140
Figura 58	Espectro visível não polarizado a 300 K das amostras de CMO:NdNbO₄ excitadas em 355 nm.....	143
Figura 59	Curvas de decaimento radiativo para o estado ${}^4F_{3/2}$ do CMO:NdNbO₄ para diferentes concentrações de Nd³⁺ a 300K.....	145
Figura 60	Tempo de vida de emissão do estado ${}^4F_{3/2}$ em função da concentração de Nd³⁺ à 300K.....	146
Figura 61	Curva de decaimento radiativo do estado ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do Nd³⁺ para as fibras de CMO+0,4%NdNbO₄ medido à temperatura ambiente.....	147
Figura 62	Espectro do estado excitado não polarizado do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd³⁺ para as amostras de CMO:NdNbO₄.	148
Figura 63	Espectro de excitação do estado excitado polarizado das fibras de CMO:NdNbO₄ na principal região laser do espectro.	150
Figura 64	Seção de choque de emissão e absorção do estado excitado, à temperatura ambiente, para a principal região laser das amostras de CMO:NdNbO₄ para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.	151
Figura 65	Espectro de excitação a 15K do CMO:NdNbO₄ na região do estado ${}^4F_{3/2}$ mostrando a região das duas componentes starks R₁ e R₂. As letras gregas na figura indicam os sítios de Nd³⁺ que puderem ser identificados por esta e as outras técnicas descritas a seguir.....	152
Figura 66	Seleção de sítios por excitação laser nas amostras de CMO:NdNbO₄ medidas a 15K, identificando seis diferentes sítios de Nd³⁺ no estado ${}^4F_{3/2}$. A região marcada em verde, sugere e existência de sétimo possível sítio denominado γ.....	154
Figura 67	Espectros de emissão a 15K do íon de Nd³⁺ nas fibras de CMO:NdNbO₄ na principal região laser ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Em (a) na região de 879,279 nm a 879,776 nm, em (b) de 880,025 nm a 880,552 nm, em (c) 880,771 nm a 881,020 nm, em (d) de 881,020 nm a 881,518 nm, em (e) de 881,767 nm a 882,264 nm e em (f) de 883,011nm a 883,261 nm.....	156
Figura 68	Comprimento de onda de emissão do estado ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{11/2}(Y_1, Y_2...Y_6)$ versus comprimento de onda de excitação no estado ${}^4F_{3/2}(R_1)$ do	

CMO:NdNbO₄ a 15K. Os sítios δ e γ necessitam de uma análise mais precisa para sua caracterização.....	158
Figura 69 Diagrama de níveis correspondente aos sub níveis starks $^4F_{3/2}(R_1$ e $R_2)$ e $^4I_{11/2}(Y_1, Y_2, \dots, Y_6)$ de cada sítio de Nd^{3+}. Os sítios δ, γ e as transições assinaladas em (*) requerem uma análise mais precisa.....	160
Figura 70 Possíveis configurações do complexo $Nd^{3+}(Ca^{2+})-Nb^{5+}(Mo^{6+})$ relacionadas aos sítios α, β, ϵ e ξ nas fibras cristalinas de $CaMoO_4:NdNbO_4$, tomando a primeira esfera de coordenação (a) e (b) e a segunda esfera de coordenação (c) e (d).	161

Índice de Tabelas

Tabela 1 Distâncias e ângulos das ligações atômicas na estrutura do $\text{CaMoO}_4[22]$	42
Tabela 2 Coeficiente de absorção α , seção de choque de absorção σ e largura de linha de absorção $\Delta\lambda$ para alguns importantes materiais laser comparados com o CVO:Nd^{3+}	103
Tabela 3 Níveis de energia observados nas amostras de CVO:Nd^{3+}	107
Tabela 4 Intensidade de linha experimental (S_{exp}) e calculada (S_c) para o comprimento de onda médio $\lambda_{\text{médio}}$ da banda de absorção óptica para as três direções mutuamente perpendiculares do CVO:Nd^{3+} a 300 K.....	108
Tabela 5 Probabilidade de emissão radiativa absoluta A e relativa β e tempo de vida τ_{rad} para as transições do Nd^{3+} no cristal de CVO. As transições são resumidas para valores com a probabilidade de emissão maior que 1% do valor total para β	111
Tabela 6 Parâmetros de intensidade de linha S calculados para a absorção do estado excitado ${}^4\text{F}_{3/2}$	121
Tabela 7 Níveis de energia observados nas amostras de CMO:NdNbO_4	133
Tabela 8 Intensidade de linha experimental (S_{exp}) e calculada (S_c) para o CMO:NdNbO_4 a 300 K e a diferença entre os valores de intensidade $ S_m - S_c $ para cada transição.	134
Tabela 9 Parâmetros de intensidade de Judd Ofelt Ω_t ($t=2,4,6$) e parâmetro de qualidade espectroscópico X para alguns importantes materiais laser. Os primeiros quatro materiais listados são da família da scheelita.....	136
Tabela 10 Probabilidade de emissão radiativa absoluta A e relativa β e tempo de vida τ_{rad} para as transições do CMO:NdNbO_4	138
Tabela 11 Seção de choque de emissão σ_e e largura de linha $\Delta\nu$ para alguns importantes meios ativos laser. Os quatro primeiro cristais listados são os que apresentam uma largura de linha de emissão homogênea, e os cinco últimos (incluindo o CMO:NdNbO_4) são os meios ativos laser que apresentam uma largura de linha de emissão inhomogênea	141
Tabela 12 Parâmetros de intensidade de linha S_c calculados para a absorção do estado excitado ${}^4\text{F}_{3/2}$	149
Tabela 13 Níveis de energia (cm^{-1}) do sub níveis ${}^4\text{F}_{3/2}(\text{R}_1$ e $\text{R}_2)$ e ${}^4\text{I}_{11/2}(\text{Y}_1, \text{Y}_2, \dots, \text{Y}_6)$ de cada sítio de Nd^{3+} . Os sítios δ, γ assinalados requerem uma análise mais precisa.	160
Tabela 14 Configurações possíveis dos sítios de ocupação dos íons de Nd^{3+} e Nb^{5+} nos cristais de CMO:NdNbO_4 . Os sítios $\alpha, \beta, \varepsilon$ e ξ representam as configurações ilustradas na Figura 70.....	163

Símbolos e notações

Z	-----	Número de fórmulas por célula unitária.
L_x	-----	Espessura do material para determinada direção de clivagem.
λ	-----	Comprimento de onda.
$\bar{\lambda}$	-----	Comprimento de onda médio.
σ	-----	Seção de choque.
ESA	-----	Excited State Absorption (Absorção do Estado Excitado).
ESE	-----	Excited State Excitation (Excitação do Estado Excitado).
GSA	-----	Ground State Absorption (Absorção do Estado Fundamental).
SE	-----	Stimulated Emission (Emissão Estimulada).
H	-----	Constante de Planck.
\hbar	-----	$h/2\pi$.
N	-----	Densidade ou concentração.
C	-----	Velocidade da luz.
α	-----	Coefficiente de absorção óptica.
E	-----	Energia.
W_{mk}	-----	Probabilidade de transição por unidade de tempo de um átomo transitar de um estado m para um estado k .
\vec{r}_{km}	-----	Vetor do dipolo elétrico
$\vec{\eta}$	-----	Vetor unitário relacionado à polarização da luz incidente.
$ \langle\langle U^\lambda \rangle\rangle ^2$	-----	Elementos de matriz de operadores tensoriais unitários calculados para

		uma aproximação de acoplamento intermediário.
$C(\varphi SL)$	-----	Coeficientes de acoplamento intermediário.
φ e φ'	-----	Número quântico qualquer, necessário para definir unicamente determinado estado.
$\{\dots\}$	-----	Simbolos δ_j .
l_i e s_i	-----	i-ésimos operadores de momento angular orbital e spin.
ϑ , ϖ e γ , $G(G_2)$ e $G(G_7)$	-----	São os autovalores dos operadores de Casimir para os grupos G_2 e G_7 .
“OD”	-----	Densidade óptica do material.
J	-----	Momento angular total do estado fundamental.
J'	-----	Momento angular total do estado excitado.
n	-----	Índice de refração.
S , L e S' , L'	-----	Representam o momento angular de spin e orbital das transições iniciais e finais, respectivamente.
Γ	-----	$\left(\frac{2.3}{L_x}\right) \int_{banda} OD d\lambda$
$U^{(t)}$	-----	Operador tensorial.
X	-----	Parâmetro de qualidade espectroscópico.
Ω	-----	Parâmetro fenomenológico.
S_c	-----	Intensidade da transição calculada.
S_{exp}	-----	Intensidade da transição experimental.
η	-----	Eficiência quântica.
τ_{rad}	-----	Tempo de vida radiativo.
τ_{exp}	-----	Tempo de vida experimental.

τ_k	-----	Tempo de vida radiativo do sítio k .
$\Delta\nu$	-----	Largura de linha em frequência da banda a meia altura da banda de emissão.
I_f	-----	Intensidade final.
I_o	-----	Intensidade inicial.
I_u	-----	Intensidade sem o bombeio.
N_e	-----	Densidade de excitação total.
N_i	-----	Densidade de população de cada estado i .
L^*	-----	Comprimento de excitação na amostra.
Λ	-----	Fator de amplificação do lock-in.
I_m	-----	Intensidade média de saída do lock-in.
α_f	-----	Constante de estrutura fina: $\alpha_f = e^2 / \hbar c = 1/137$
a ou a'	-----	Constates de proporcionalidade.
ϕ	-----	Vacâncias geradas no cristal durante o crescimento

2 Introdução

A pesquisa por novos materiais laser, em especial aqueles que podem incorporar terras raras é permanente e vem crescendo na última década, devido à aplicabilidade que o laser tem em diferentes campos da tecnologia; como nas áreas da medicina, militar, telecomunicações, pesquisas espaciais e metalurgia. Esta tendência crescente pode ser confirmada pelo número de publicações recentes nesta área, em revistas científicas importantes.

Dos íons de terras raras mais estudados, uma atenção especial tem sido dada a materiais dopados com Nd^{3+} os quais associados a dobradores e triplicadores de frequência permitem obter emissões que vão desde o infravermelho até o ultravioleta. Um exemplo típico de um meio ativo que vem sendo amplamente usado em diversas áreas tecnológicas é o YAG dopado com Nd^{3+} . Entretanto estes dispositivos são conhecidos por operarem de forma pulsada, utilizando lâmpadas de gás para excitar estes cristais, os quais necessitam de mecanismos eficientes de refrigeração, tornando estes equipamentos caros e em geral ocupando um grande espaço físico, sem contar que um laser de estado sólido, excitado por lâmpada é menos eficiente que os lasers a gás como Ar^+ , Kr^+ , N_2 e outros, mas que também exigem a instalação de um sistema de refrigeração eficiente[1].

O surgimento do laser de diodo, operando no infravermelho próximo (na faixa de 810nm) permitiu que estes meios ativos de estado sólido, dopados com Nd^{3+} , antes excitados com lâmpadas flash, pudessem ser excitados com laser de diodo, tornando estes sistemas extremamente mais compactos e eficientes, devido a emissão em 810 nm casar com uma das bandas de absorção, mais intensa, dos meios ativos contendo Nd^{3+} . Essas associações, juntamente com os cristais dobradores e triplicadores de frequência e laser de corante, permitem que estes dispositivos agora eficientes e compactos operem na região que pode ser desde o visível até o ultravioleta, no modo laser contínuo ou pulsado, colocando estes materiais em vantagem em relação aos lasers a gás, mencionados anteriormente.

Entretanto, alguns meios ativos cristalinos dopados com Nd^{3+} , como o YAG:Nd^{3+} apresentam alguns problemas para excitação com laser de diodo, devido a existência de uma banda de absorção óptica, composta de linhas finas, na região de emissão do laser de diodo. Sabendo que o comprimento de onda de lasers semicondutor é dependentes da temperatura em que a junção se encontra, tal sistema necessita de um controle de temperatura rigoroso o qual requer uma grande demanda de energia, reduzindo a

eficiência do sistema[2]. A solução viável seria a utilização de meios ativos que apresentassem bandas de absorção óptica largas, dispensando um controle de temperatura do semicondutor, sem prejudicar estabilidade do sistema.

Cristais às vezes chamados de “desordenados” devido a distorções estruturais são ideais para esta aplicação por possuir bandas de absorção largas, como mostrado em trabalhos recentes envolvendo este tópico[3], entre Alguns desses materiais podemos citar: $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ e CaWO_4 os quais pertencem a família da scheelita, apresentam relativa facilidade de crescimento. Estes materiais exibem propriedades laser interessantes e são candidatos para substituir o até então predominante YAG:Nd^{3+} . Outro material da família da scheelita que já foi demonstrado como sendo um bom meio ativo para laser a quase quatro décadas atrás é o CaMoO_4 dopado com Nd^{3+} o qual apresenta um baixo limiar laser, a temperatura ambiente, e uma condutividade térmica superior ao CaWO_4 (o qual também é conhecido por exibir propriedades lasers interessantes). Apesar de suas propriedades ópticas importantes como meio ativo para laser, o CaMoO_4 assim como os outros elementos do grupo da scheelita, foram poucos explorados devido às dificuldades de crescimento desses materiais pela técnica Czochralski, exigindo cadinhos de matérias caras (platina, irídio, tântalo etc..) e um ponto de fusão elevado ($\sim 1900^\circ\text{C}$). Este é o caso também do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ o qual também foi muito pouco explorado na literatura como meio ativo para laser, que compartilha dessas dificuldades de crescimento mas que apresenta estas propriedades ópticas desejáveis para bombeio usando laser diodo.

Com o surgimento de novas técnicas de crescimento de cristais recentes, como a técnica de LHPG (Laser Heated Pedestal Growth), a qual permite obter amostras com boa qualidade cristalina de rápido crescimento e dispensando o uso de cadinhos e permitindo fundir materiais óxidos com ponto de fusão elevado (3000°C) proporcionou que a pesquisa por estes materiais tomasse um novo fôlego e estes materiais voltaram a ser novamente estudados. As amostras cristalinas obtidas por esta técnica podem ser não somente utilizadas para caracterização óptica, mas como também para confecção de mini bastões os quais podem possuir as dimensões necessárias para excitação com laser de diodo.

Reunindo a técnica de crescimento por LHPG e os cristais que possuem bandas largas na região de absorção na região de emissão do laser de diodo em 810nm, a confecção de dispositivos laser mais compactos (portáteis), eficientes e duráveis torna-se possível e o investimento em pesquisa de tais materiais justificada.

O presente trabalho segue esta tendência e trata do estudo espectroscópico dos cristais de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e CaMoO_4 dopados com Nd^{3+} crescidos pela técnica de LHPG, os quais apresentam estas características mencionadas como será mostrado, visando através das técnicas experimentais empregadas caracterizar do ponto de vista de espectroscopia óptica, as propriedades desses materiais para aplicação laser ou para o emprego de quaisquer outras possíveis aplicações ópticas desses materiais. Os experimentos empregados para alcançar tais objetivos envolvem técnicas de espectroscopia sofisticadas e novas, as quais algumas foram construídas em nosso laboratório e outras juntamente com a equipe do Prof. Dr. G. Boulon, na Universidade Claude Bernard Lyon 1, Lyon-Fr. Será descrito na primeira parte deste trabalho e no decorrer de cada capítulo as reações de crescimento, sistema de crescimento, características cristalinas de cada material e na segunda parte, a descrição experimental de cada um dos experimentos construídos, incluindo as características, vantagens e resultados do emprego de cada uma das técnicas.

3 A Técnica de LHPG(Laser Heated Pedestal Growth)

3.1 Vantagens da Utilização da Técnica de LHPG

A técnica de LHPG permite algumas vantagens importantes em relação a outras técnicas mais comuns de crescimento de cristais, como a técnica de Czochralski, entre algumas características podemos citar:

1. Baixo índice de perda do material; já que a quantidade de reagentes usados para a preparação do nutriente de crescimento é muito menor do que o necessário para o crescimento por Czochralski, praticamente todo material é aproveitado durante o crescimento.
2. Rápida obtenção de amostras; leva em média 1 hora para crescer uma fibra de 2 cm de comprimento por 1 mm de diâmetro.
3. Não utiliza cadinho no crescimento, sendo assim, o risco de contaminação das fibras é menor. Esta técnica permitiu obter materiais antes complicados de serem crescidos por Czochralski, devido a possível reação química do material fundido e o cadinho. Os cadinhos devem ser feitos de materiais inertes ao material fundido, os quais em alguns casos são caros por serem feitos de materiais nobres com alta pureza, como irídio, platina, tântalo, etc.
4. Baixo índice de segregação do material dopante; uma vez que a zona fundida é localizada e como não há cadinho, o material é forçado a ser incorporado.
5. Permite obter fibras de boa qualidade a partir de reagentes com alto ponto de fusão, como é o caso de materiais óxidos tipo zircônia, alumina, etc...

E ainda muitas outras vantagens e possibilidades não enumeradas aqui são possíveis. Esta técnica permitiu que muitos materiais até então pouco explorados na literatura, devido às dificuldades de crescimento, pudessem ser novamente estudados, como é o caso do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$ onde a dificuldade vem da necessidade de se utilizar cadinhos especiais para o crescimento desse material devido a alta reatividade do vanádio.

3.2 Sistema de Crescimento

Os cristais aqui estudados, foram crescidos pelos Drs. Diógenes R. Ardila e Luciara Barbosa, do Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC, sob a supervisão do Prof. Dr. José Pedro Andreetta. O conjunto é composto por um laser contínuo de CO₂ de 100 W, um conjunto óptico usado para focalizar o laser nas preformas, e um sistema de alimentação e puxamento controlado por dois motores de precisão que funcionam de forma independente, conforme mostrado na Figura 1.

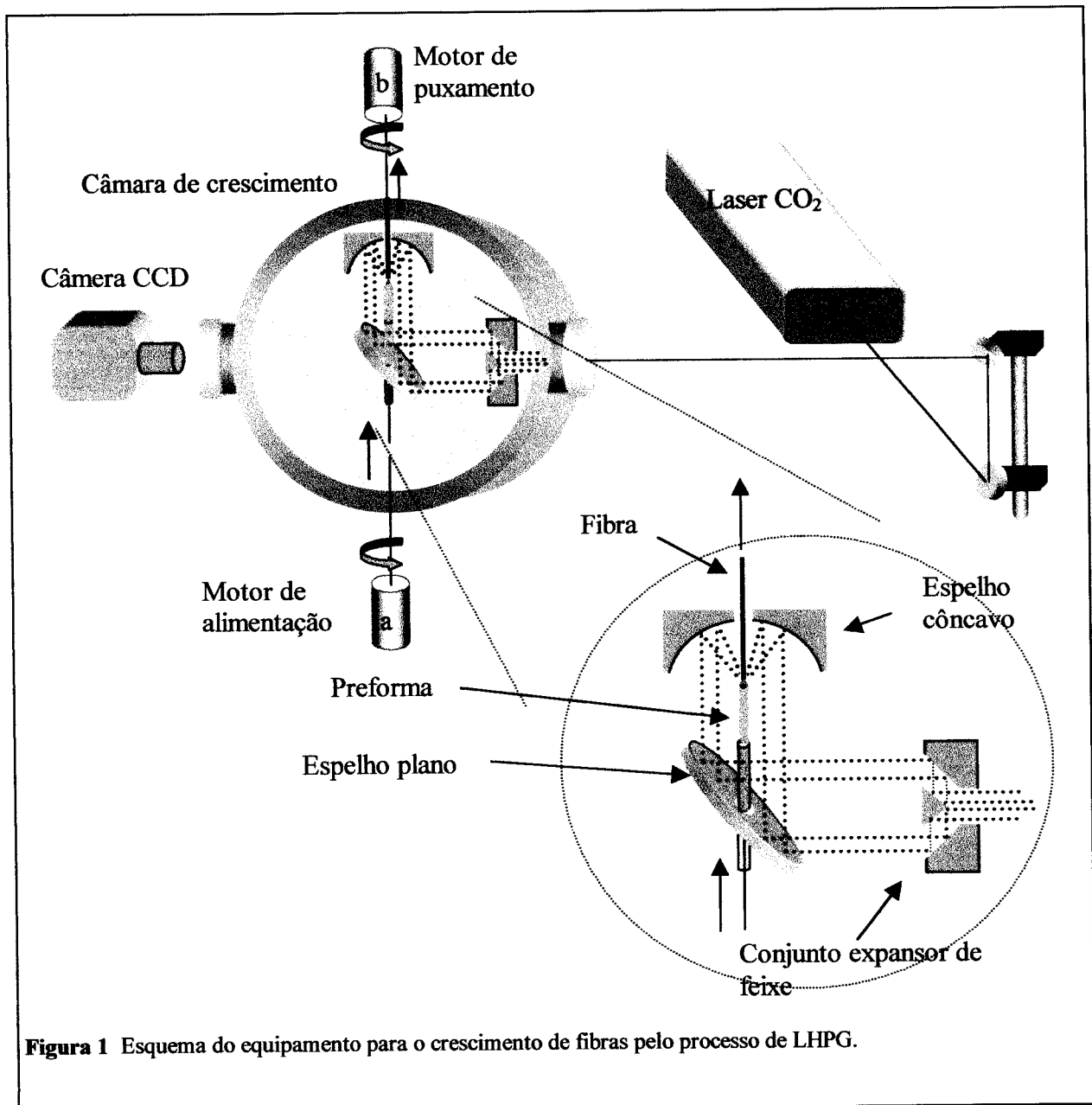
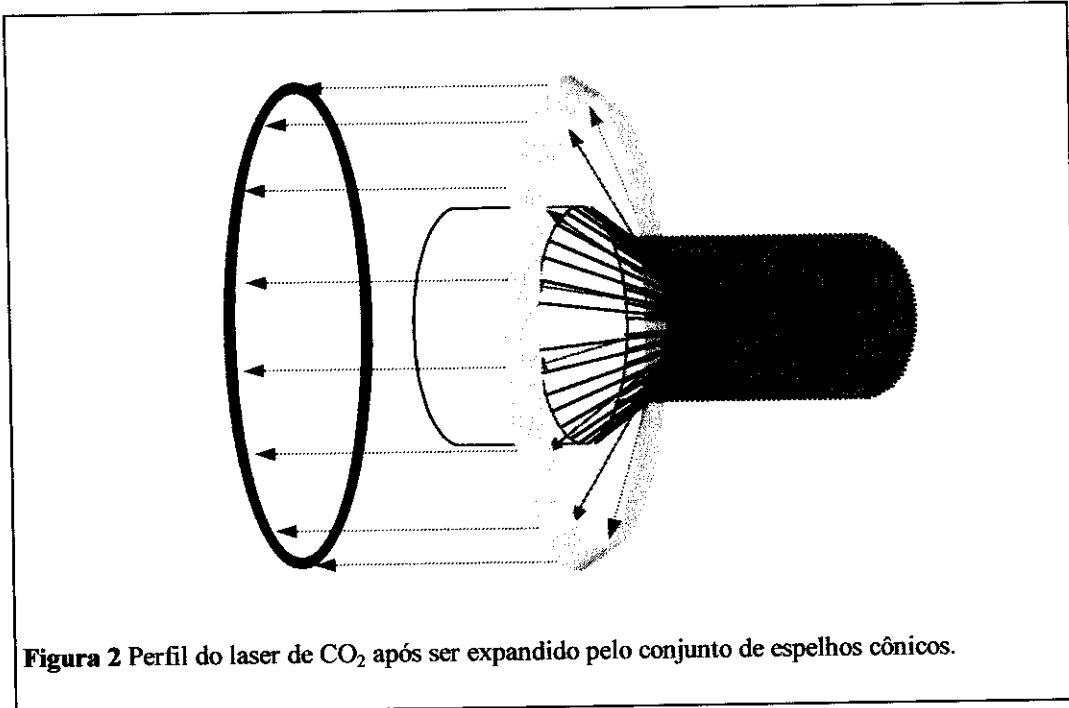


Figura 1 Esquema do equipamento para o crescimento de fibras pelo processo de LHPG.

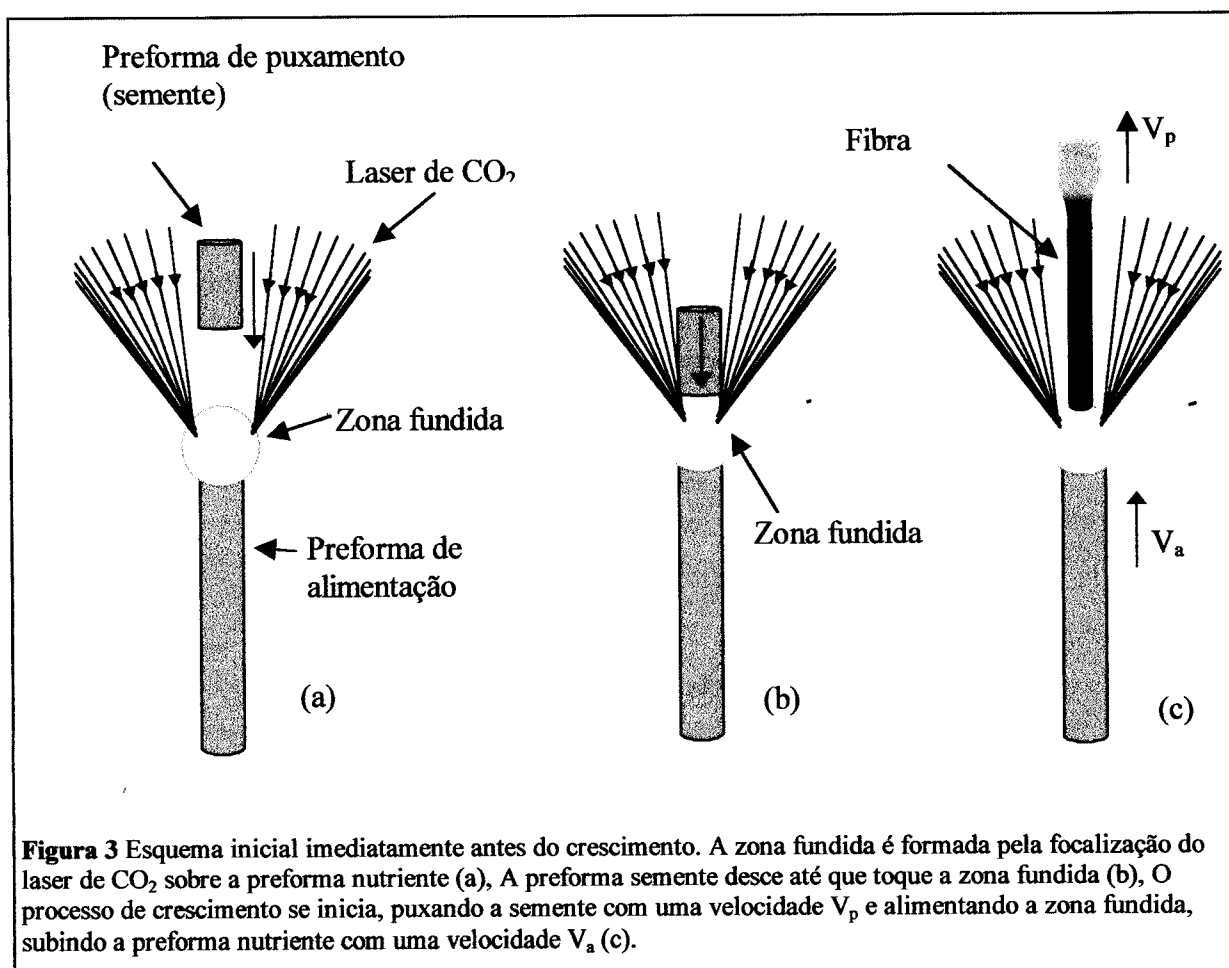
A preforma (nutriente para o crescimento) é inserida em um tubo de quartzo, cujo diâmetro é próximo ao diâmetro do nutriente, de modo que esta possa deslizar com facilidade por dentro do tubo. O sistema é fixado verticalmente e uma das extremidades ligada a um suporte que se move verticalmente, através de um mecanismo de transmissão acoplado ao motor-“a”. A preforma é montada verticalmente no centro do espelho plano. O feixe de laser de CO₂ é expandido por um conjunto de espelhos cônicos (Reflexicon), formando um feixe com um perfil de potência homogêneo em forma de anel. Em seguida, o feixe é desviado por um espelho plano e focalizado por um espelho esférico sobre o nutriente, fazendo com que esta se funda. Este conjunto óptico tem por finalidade criar uma zona fundida sobre a preforma, com uma distribuição cilíndrica homogênea de temperatura. A semente usada, para o crescimento, é um segundo pedaço, montada verticalmente, de modo que uma de suas extremidades seja acoplada a uma haste ligada ao motor-“b”, passando por dentro do espelho côncavo, conforme mostrado na Figura 1. As velocidades de alimentação e crescimento são controladas manualmente, através de um circuito que alimenta ambos os motores.

3.2.1 O Processo de Crescimento

Antes do processo de crescimento, foi feito o alinhamento do sistema óptico. O feixe de laser de CO_2 foi alinhado de forma que coincidissem no centro do conjunto de espelhos cônicos (reflexicon), sendo expandido radialmente e em seguida, desviado pelo segundo espelho, formando um perfil de anel. Foi colocada uma folha de papel, na frente do conjunto; para que o laser de CO_2 queime a mesma, mostrando um perfil circular. O alinhamento do sistema é ajustado até que se consiga estabelecer um perfil circular homogêneo, conforme mostrado na Figura 2.



Para o alinhamento do sistema sobre a preforma, o espelho esférico superior é ajustado manualmente, de forma que o feixe de laser coincida com a extremidade superior da mesma. A potencia do laser é controlada até que a extremidade se funda, formando uma zona fundida em forma de gota, conforme mostrado na Figura 3(a). Desce-se a preforma usada como semente, até que esta toque a zona fundida e se misture, como mostrado na Figura 3(b), e inicia-se o processo de crescimento controlando as velocidades de alimentação da zona fundida, subindo o nutriente em uma velocidade V_a controlada pelo motor "a" e puxando a semente com uma velocidade constante V_p . A relação entre as velocidades V_a e V_p é controlada de modo a se obter um diâmetro de crescimento constante, Figura 3(c). Detalhes desse processo de crescimento podem ser encontrados na ref [4].



3.3 Fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ dopadas com Nd^{3+} (CVO: Nd^{3+})

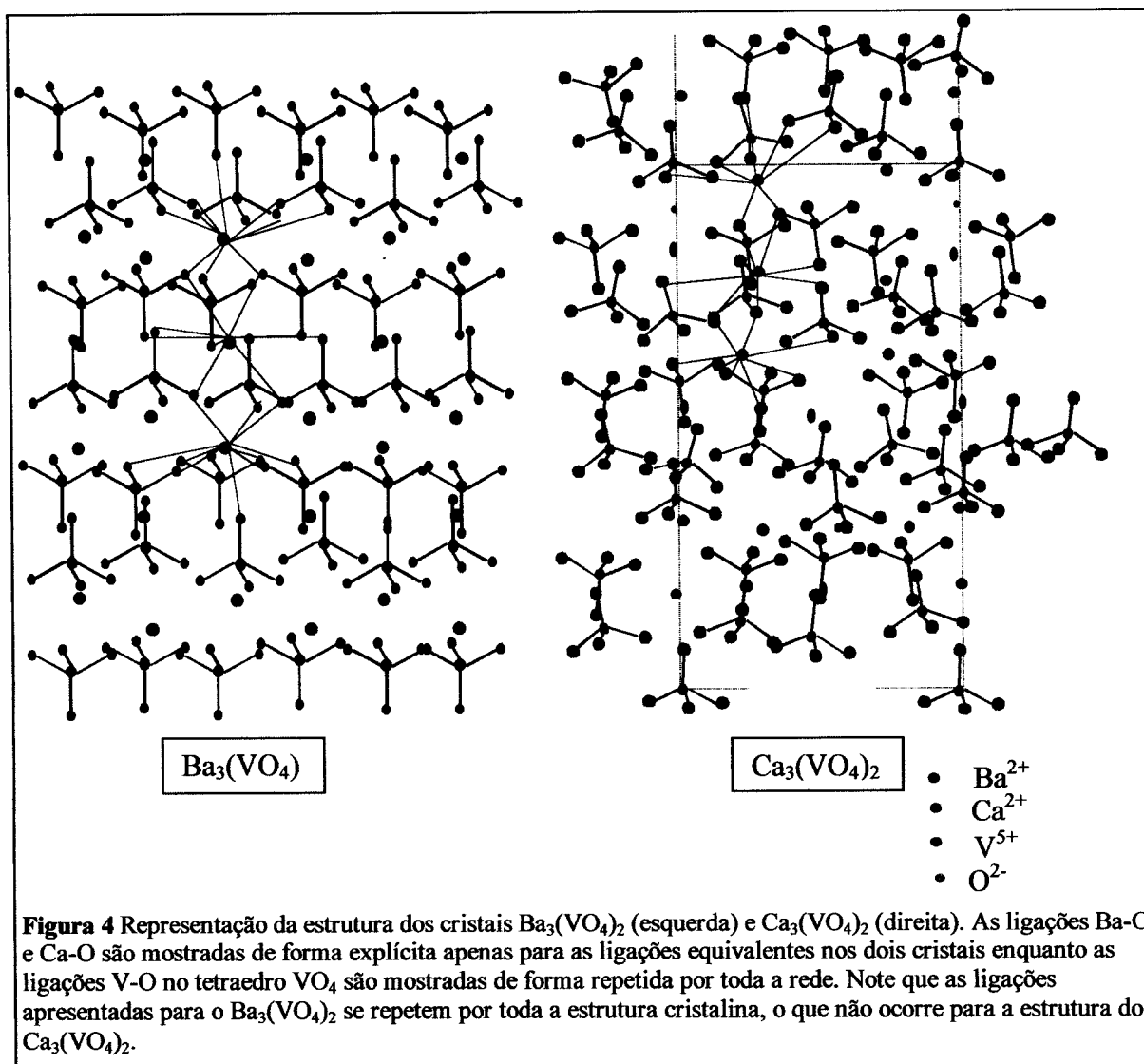
As fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$ chamadas de CVO: Nd^{3+} , apresentam algumas características interessantes do ponto de vista das suas propriedades estruturais e ópticas. ‘Do ponto de vista de aplicações laser, materiais que exibem bandas largas de absorção óptica, não requerem um ajuste preciso do comprimento de onda da radiação de bombeio, abrindo espaço para a nova tendência de materiais como meios ativos para laser para bombeio com laser de diodo. Estas propriedades tornam este material interessante do ponto de vista de aplicações tecnológicas. Cristais que apresentam um considerável grau de distorção local são chamados de “desordenados” e apresentam bandas largas de absorção. O interesse neste tipo de material tem chamado a atenção de vários autores os quais tem procurado materiais que exibem estas propriedades[3], [5], [6], [7] e [8]. Os cristais de CVO chamam atenção também por ter mostrado uma alta resistência a danos ópticos, quando expostos a uma potência de 100W de laser em 488nm [9]. Paralelamente com estas propriedades, os cristais de CVO são bons candidatos a geração de segundo harmônico[10], abrindo espaço para a aplicação desses materiais dopados com terras raras, para a geração de emissão laser em 532nm utilizando no próprio meio ativo, sem a necessidade da adição de cristais dobradores de frequência como LiNbO_4 e KDP.

3.3.1 Características estruturais do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (CVO)

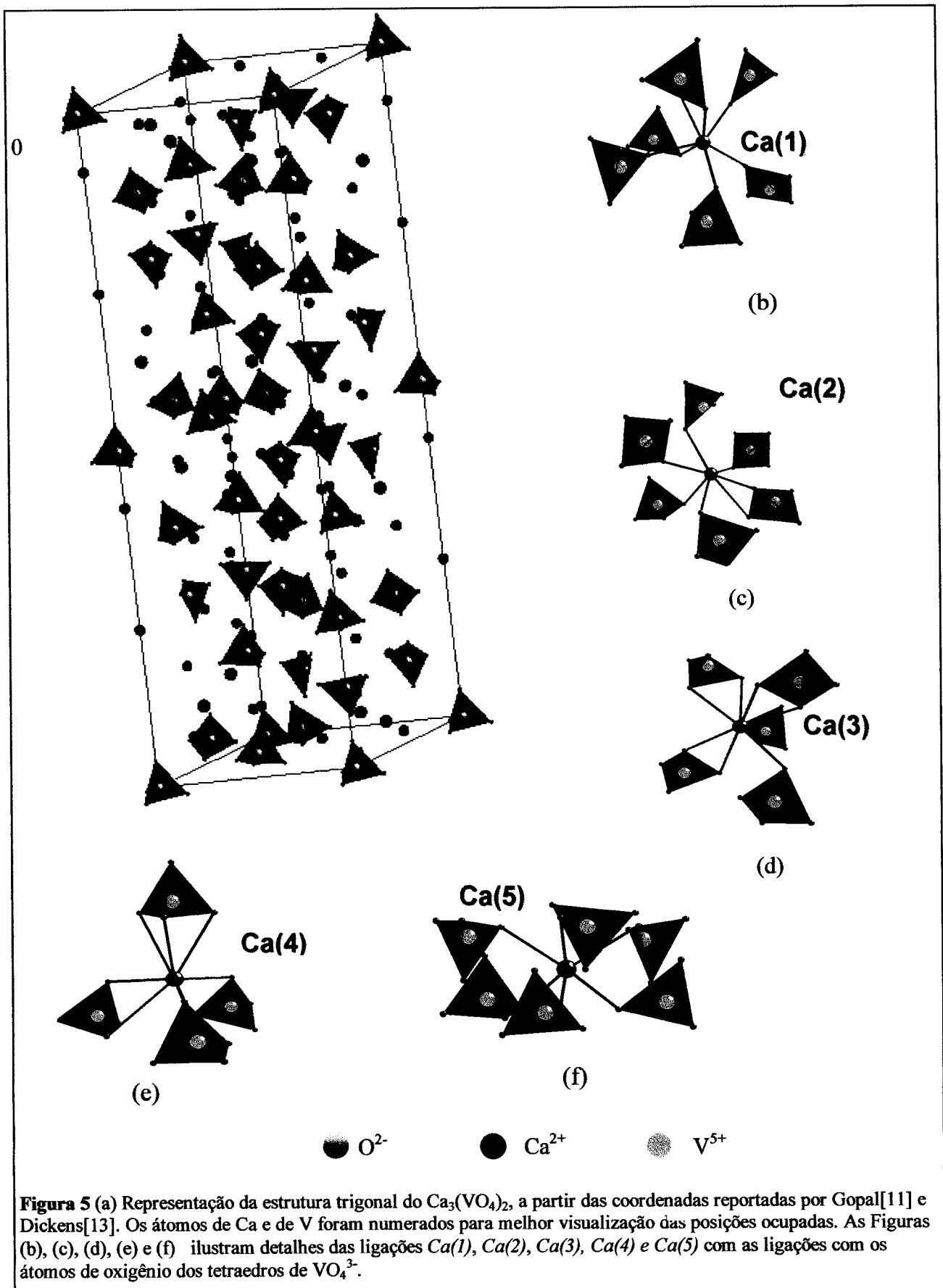
O cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ é isoestrutural ao $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sua estrutura foi reportada pela primeira vez por Gopal e Calvo como sendo romboédrica (ou trigonal)[11, 13]. Sua célula unitária consiste de 21 unidades $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ perfazendo um total de 273 átomos. Sua estrutura pertence ao grupo espacial $R\bar{3}c$, com parâmetros de rede $a=14,124\text{\AA}$ e $\alpha=44,96^\circ$ na representação romboédrica, ou $a=10,809\text{\AA}$ e $c=38,028\text{\AA}$ na representação hexagonal. A estrutura do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ pode ser relacionada com a estrutura do $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ e embora não correspondam à mesma estrutura, as ligações do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ podem ser comparadas às ligações do $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ [12]. As ligações atômicas do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ são distorcidas em relação às ligações do $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$. Uma comparação visual entre estas duas estruturas cristalinas pode ser feita através da Figura 4.

Resumidamente, a razão para esta diferença nas duas estruturas, vem da diferença entre os raios iônicos dos íons Ca^{2+} e do Ba^{2+} . O íon Ca^{2+} , por ser menor que o Ba^{2+} consegue coordenar no máximo oito oxigênios simultaneamente nesta estrutura, enquanto o Ba^{2+} coordena 12 oxigênios. Por esta razão a estrutura do $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ é formada de camadas dos grupos ligados $\text{VO}_4\text{--BaO}_{10}\text{--BaO}_{12}\text{--BaO}_{10}\text{--VO}_4$ que se repetem por toda a estrutura, enquanto no $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ a seqüência dos grupos ligados é $\text{VO}_4\text{--CaO}_7\text{--CaO}_8\text{--CaO}_8\text{--VO}_4$. O resultado dessa configuração gera uma estrutura distorcida e desordenada em relação ao $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ de forma que o íon Ba^{2+} ocupa duas posições distintas na rede, enquanto o íon Ca^{2+} ocupa cinco posições diferentes[13].

A Figura 5 mostra a representação da estrutura do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e as cinco possíveis configurações do Ca representadas por Ca(1), Ca(2), Ca(3), Ca(4) e o Ca(5). Estes íons podem coordenar 6, 7 ou 8 átomos de oxigênio simultaneamente e o comprimento das ligações Ca-O varia entre 2 a 3Å.

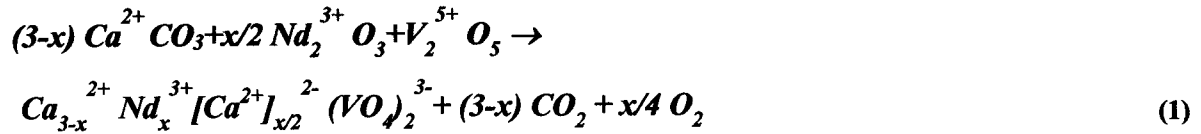


Devido ao raio iônico do Ca^{2+} ser próxima ao do Nd^{3+} , e a valência desses íons serem próxima quando comparada com os outros íons da rede, espera-se que na reação de crescimento, os íons de Nd^{3+} ocupem a posição do Ca na rede, sendo que a compensação de carga acontece através da formação de vacâncias de íons de V ou Ca e até mesmo de mecanismos de criação de centros de cor.



3.3.2 Crescimento e formação de fase cristalina

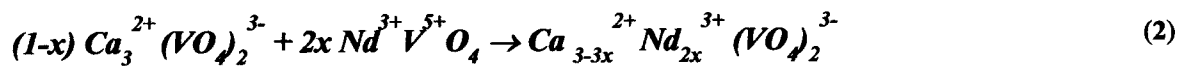
Durante o processo de crescimento, os elementos químicos misturados na preforma reagem segundo a equação:



Esta reação química é substitucional fazendo que o íon Nd^{3+} substitua o Ca^{2+} da rede, dessa forma, para cada dois íons de Nd^{3+} incorporados, teremos vizinho a este uma vacância do íon Ca^{2+} compensando a carga local. Apesar da reação prever os subprodutos CO_2 e O_2 gasosos, não houve traços de possíveis “bolhas” desses subprodutos nas fibras não interferindo portanto na formação da fase cristalina.

Muitas das reações de crescimento para incorporação de íons de terras raras com valência 3+ em sítios de valência 2+ são associadas com outros íons cuja valência e raios iônicos são escolhidos de forma a assegurar a neutralidade de cargas local e otimizando a incorporação dos terras raras[14]. No caso dos cristais de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$ não houve a necessidade de usarmos tais mecanismos de compensação de carga pois a incorporação dos íons de Nd^{3+} e a fase cristalina formada foi satisfatória com a reação (1).

Outra reação química usada para crescer o $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$ pela técnica de Czochralski, descrita na ref [15] por Brixner e outros, utilizam como a mistura inicial o composto $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ já formado e misturada no banho de crescimento com NdVO_4 . Assim a reação química de crescimento é dada por:



Esta reação é aditiva por inserir um íon Nd^{3+} no composto $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ já previamente formado. Esta reação não prevê vacâncias de íons de Ca^{2+} como mecanismo necessário para compensação de carga, dessa forma espera-se que o número de sítios de Nd^{3+} no cristal de $\text{CVO}:\text{Nd}^{3+}$ crescido através da reação química (1) seja superior ao obtido pela reação (2).

Apesar da seqüência das reações químicas (1) e (2) satisfazerem as condições de equilíbrio, pode ocorrer ainda a perda de oxigênio também durante o crescimento, resultando em uma criação de vacância de Ca^{2+} o que também contribui para um aumento no número de sítios de Nd^{3+} em ambas as reações.

3.3.3 Preparação das Preformas para as fibras de CVO:Nd³⁺

O material de partida para o crescimento das fibras de Ca₃(VO₄)₂:Nd³⁺ foi preparado adicionando os compostos químicos Nd₂O₃ da Merck com 99% de pureza, CaCO₃ da Merck Optipur com 99,5% de pureza, e V₂O₅ da Reagen-Brasil com 99,5% de pureza em uma solução aquosa de polímero polivinil álcool de 0,1 g/mL, cuja finalidade é dar liga aos reagentes permitindo a moldagem das preformas. Os compostos químicos são misturados em um almofariz de ágata até que se conseguisse um aspecto homogêneo em coloração e consistência.

Após realizada a mistura, todo material é colocado em um estrusor onde se aplica uma pressão sobre o êmbolo do mesmo, fazendo com que a mistura passe por um pequeno canal, adquirindo a forma final cilíndrica, parecida com um “espaguete”, como mostrado na Figura 6. Os diâmetros das preformas de CVO:Nd³⁺ foram ajustados a

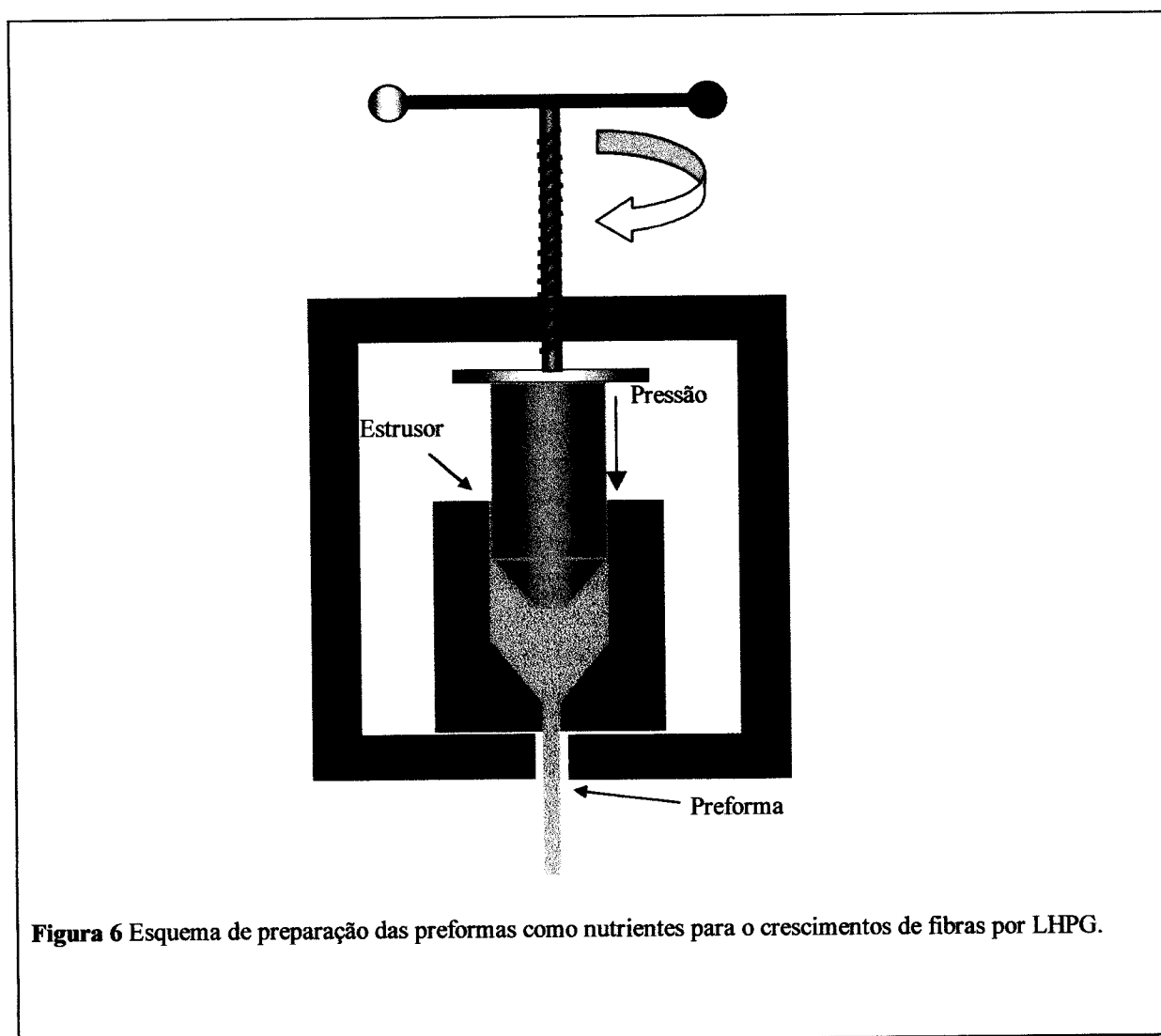


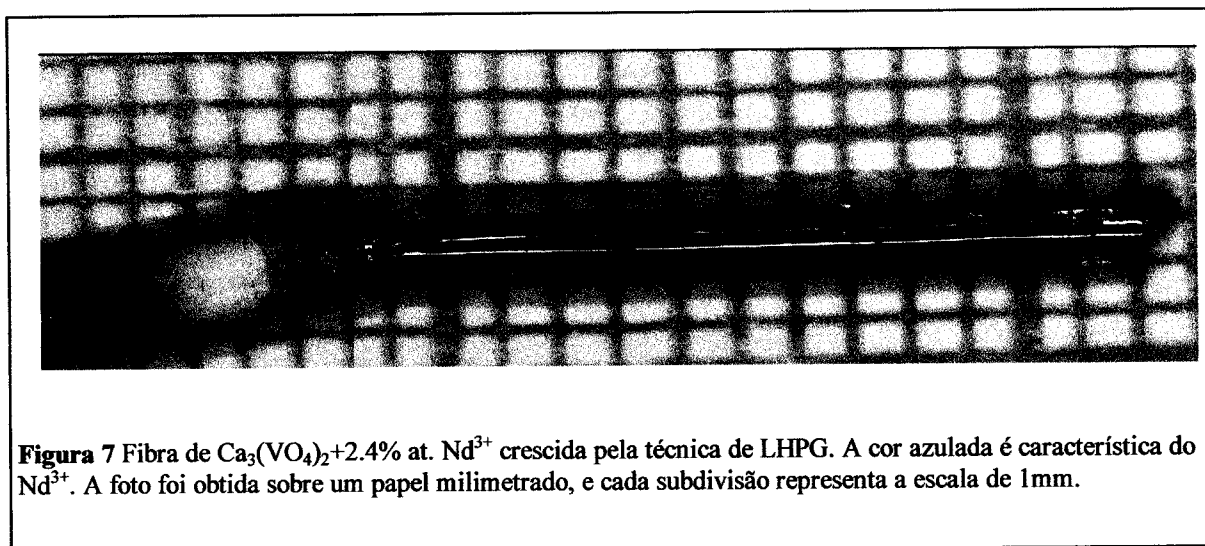
Figura 6 Esquema de preparação das preformas como nutrientes para o crescimentos de fibras por LHPG.

valores próximos ao diâmetro desejado das fibras que variaram de 1 a 3 mm de diâmetro e comprimento 50 mm; de modo que o diâmetro final da fibra seja ligeiramente menor que o das preformas. As preformas para puxamento (semente) e alimentação do crescimento das fibras de CVO:Nd³⁺ não foram submetidas a nenhum tratamento térmico prévio, sendo a reação química (1) para a formação da composição CVO:Nd³⁺ ocorrendo durante o processo de crescimento.

3.3.4 Manipulação das fibras de CVO:Nd³⁺

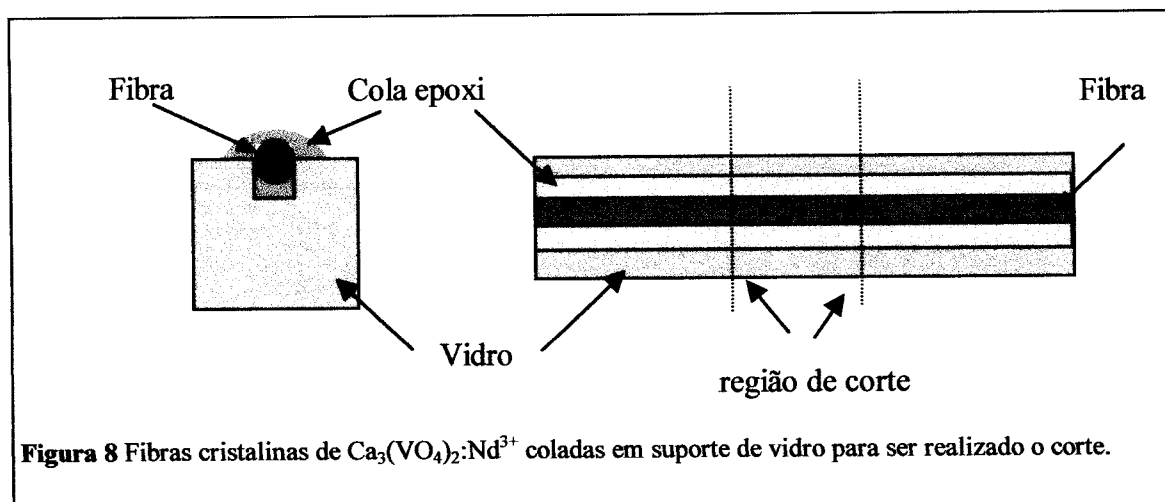
Devido às tensões internas geradas pelo gradiente de temperatura que ficam submetidas durante o processo de crescimento, as fibras logo após serem removidas do equipamento de crescimento, trincavam nas direções perpendicular ou longitudinal à direção de crescimento, impossibilitando o manuseio e os processos de lapidação e polimento. Assim, as fibras após o crescimento foram submetidas imediatamente ao tratamento térmico por 12 h a uma temperatura de 900⁰C em um forno da EDG, deixando que resfriasse lentamente até a temperatura ambiente, eliminando as tensões estruturais inseridas durante o processo de crescimento.

A Figura 7 mostra a fibra de CVO+2,4% Nd³⁺ após o crescimento. As fibras de CVO puras não apresentam coloração, são transparentes ao espectro visível, já as fibras de CVO:Nd³⁺ apresentam uma coloração azulada, o que é típico para os materiais dopados com Nd³⁺. As dimensões das fibras variaram em torno de 0,8 a 1,2 mm de diâmetro e comprimento de 12 mm. Esta fibra, com a concentração de Nd³⁺ de 2,4% foi a utilizada nos experimentos de espectroscopia óptica descritos na seções 5 e 6



Depois de realizado o tratamento térmico, a fibra foi analisada cuidadosamente em uma lupa com zoom de 50~600 X de aumento com a intenção de verificar a qualidade cristalina, procurando por possíveis trincas, bolhas ou inclusões que ocasionalmente ocorrem durante o processo de puxamento. Após selecionada uma região ideal para realizar os experimentos, livre de defeito, as fibras foram coladas em

um suporte de vidro com cola epoxi, e cortadas em uma serra circular diamantada, como mostrado no esquema da Figura 8.



Realizado o corte, ainda com as fibras coladas no suporte, demos início ao processo de polimento. As superfícies cortadas das fibras e suporte foram polidas, em uma superfície plana com água, com lixa 1000 e 2000 e, em seguida, passamos para uma superfície de cera usando como abrasivos pó de alumina dissolvido em água com granulações 9, 3 e 0,5 μm . Repetidamente o processo de polimento foi interrompido e o progresso do polimento analisado na lupa, observando se havia formado trincas superficiais. O processo de polimento foi realizado assim até que a qualidade da superfície fosse satisfatória, não apresentando ranhuras profundas ou trincas.

Após o processo de polimento, as fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$ foram removidas das bases e mergulhando em acetona pura até que a cola epóxi dissolvesse. A Figura 9 mostra a fibra após os processos de polimento a qual foi submetida a diversos procedimentos de caracterização óptica.

Para as medidas de absorção óptica que serão discutidas mais adiante, foram cortadas mais duas partes da fibra mostrada na Figura 7 e realizado polimentos nas direções longitudinais, paralela à direção de crescimento. Estas direções de polimento foras escolhidas, orientando as fibras pelas marcas longitudinais de crescimento que

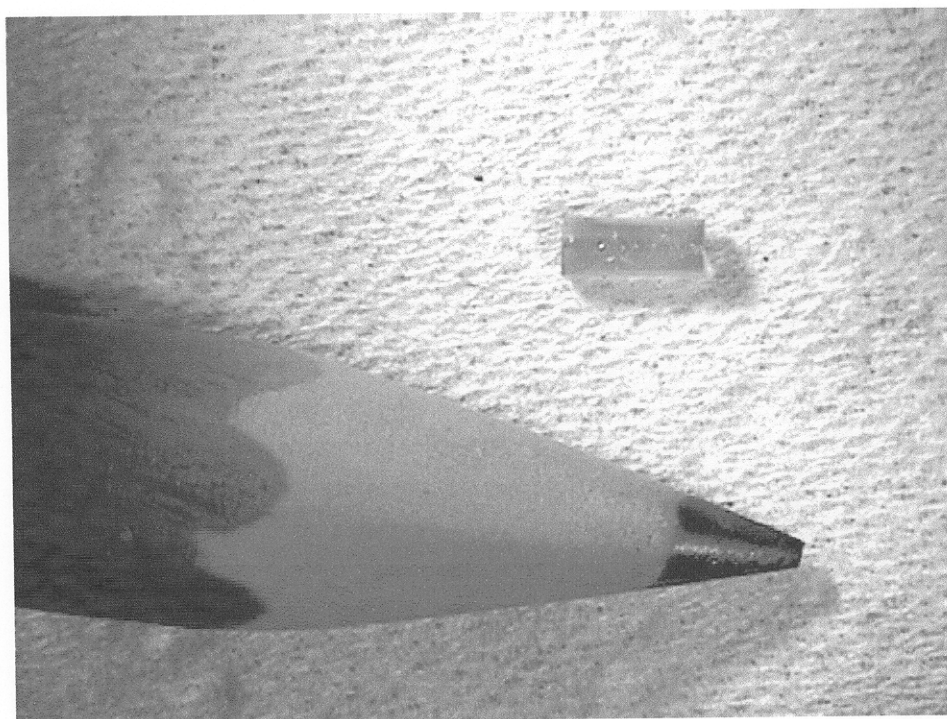
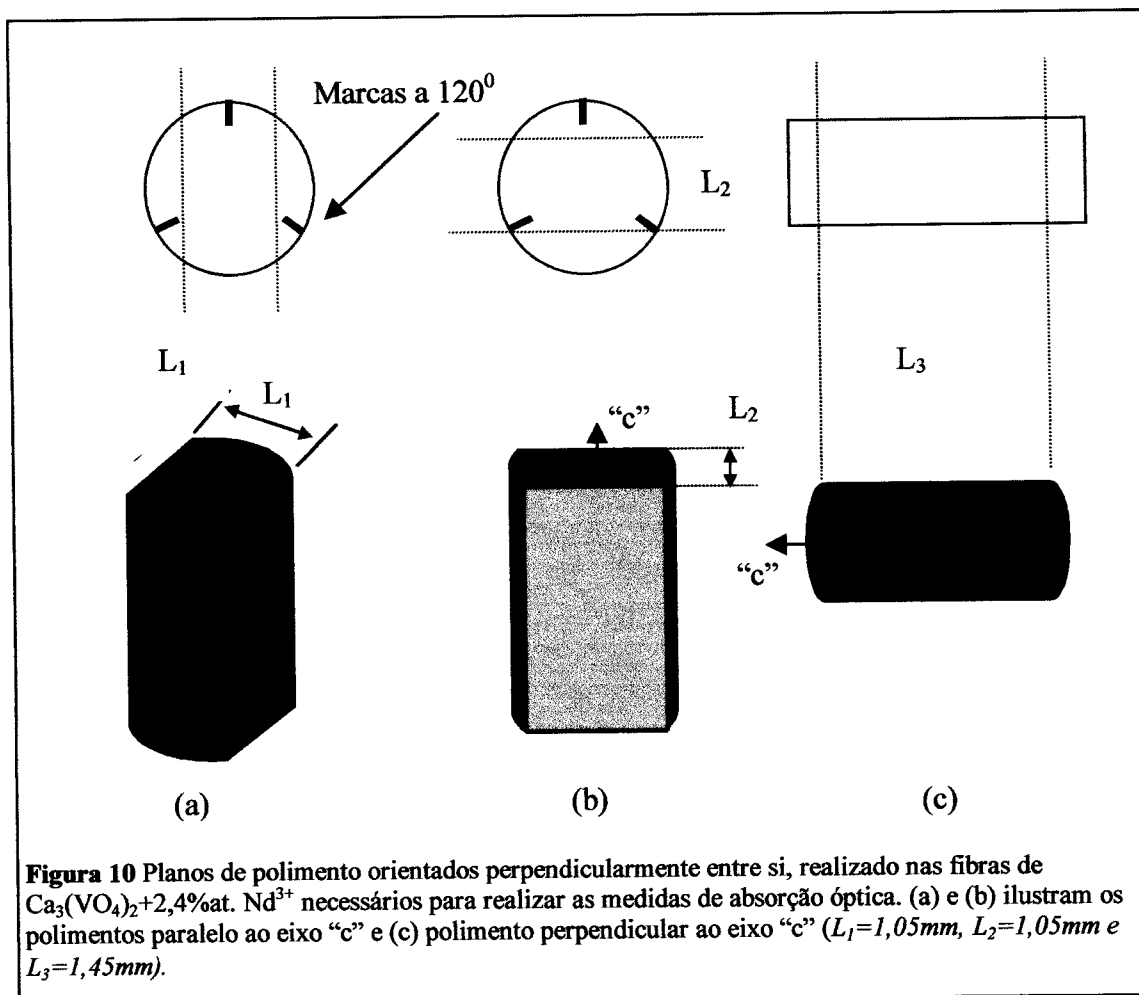


Figura 9 Fibra de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 + 2,4\% \text{at. Nd}^{3+}$ após os processos de lapidação e polimento nas direções perpendicular a direção de crescimento. As dimensões da fibra são comparáveis a uma ponta de um lápis.

aparecem a 120° nas amostras, neste caso as amostras não foram cortadas, simplesmente desbastadas com lixa 1200 até que se conseguisse a espessura adequada, antes de iniciar o processo de polimento como mostrado na Figura 10.



3.4 Fibras de CaMoO_4 dopadas com NdNbO_4 (CMO:NdNbO₄)

As propriedades básicas do CMO:NdNbO₄ como novo meio ativo para laser, foram reportadas em 1964[16]. Outros experimentos de crescimento de cristais de CMO pelo método de Czochralski indicaram que este material apresenta uma grande disposição à aceitação de elementos terras raras (exceto o Sc^{3+}), substituindo exclusivamente os íons de Ca^{2+} na rede cristalina[14].

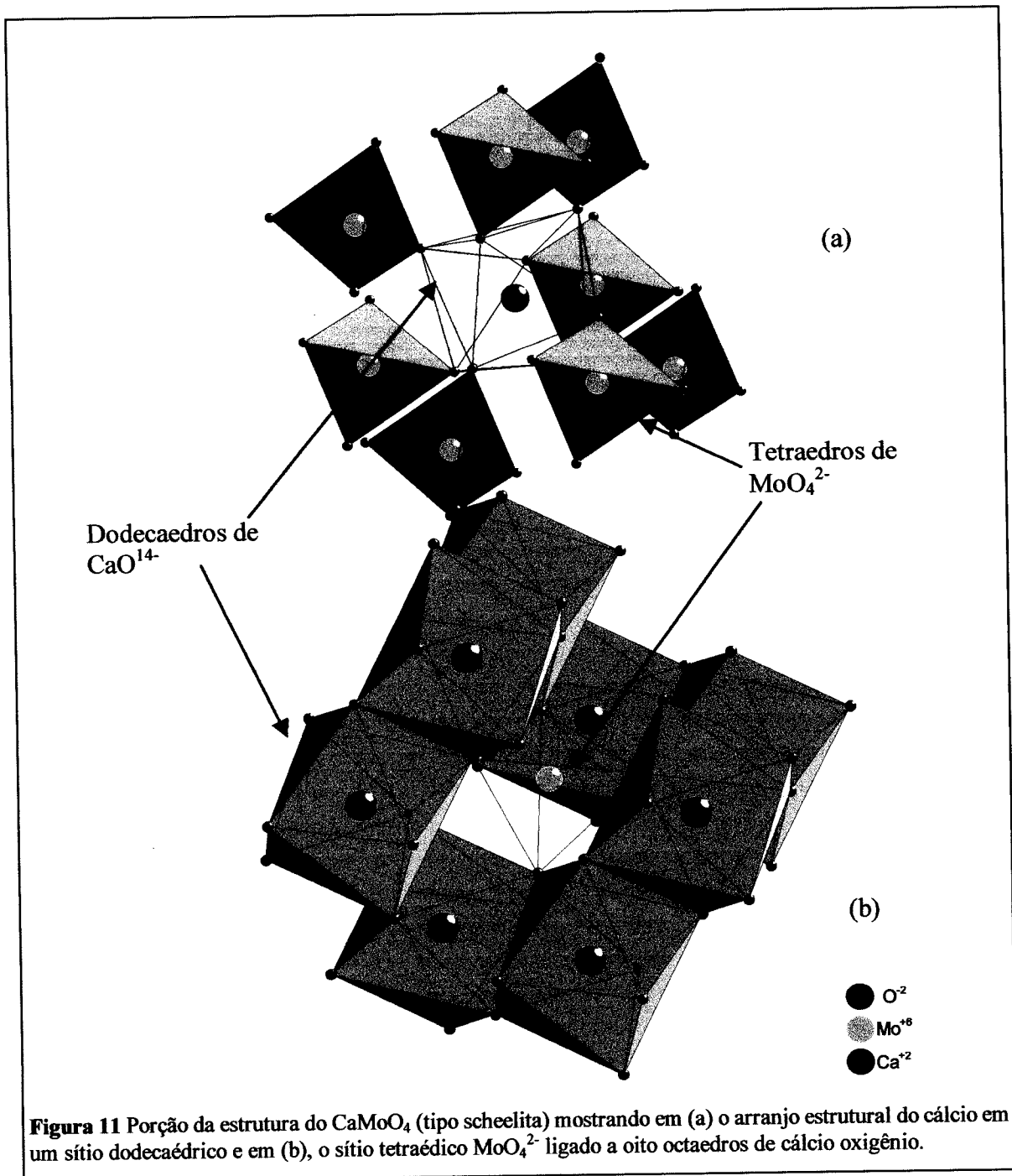
Estes materiais mostraram propriedades ópticas interessantes como baixo limiar laser à temperatura ambiente, alta condutividade térmica, de 39 mW/cm/K (maior do que o bem conhecido importante meio ativo CaWO_4 [15]) e este material dopado com Nd^{3+} apresenta bandas de absorção óptica que indicam que este sistema pode ser eficientemente excitado de diversas maneiras, com lâmpadas de Hg e Xe, bombeio através da luz solar, laser de Ti- safira e laser de diodo. Outra importante característica do CMO é a luminescência na região do verde desses materiais não dopados, quando excitados no UV, atribuída à transferência de energia do íon molecular MoO_4^{2-} [17, 18 e 19] e a possibilidade de transferência de energia desses íons moleculares ao íon de terra rara Nd^{3+} , aumentando sua eficiência de excitação na região UV.

Além dessas importantes características, recentemente experimentos de espectroscopia Raman nos cristais de CMO indicaram que este material apresenta uma alta seção de choque de emissão Raman estimulada[20], portanto, estes materiais dopados com íons de terras raras, podem ser usados como laser Raman, bombeados com as fontes de luz mencionadas anteriormente, o que lhes garante uma grande abrangência espectral de emissão laser.

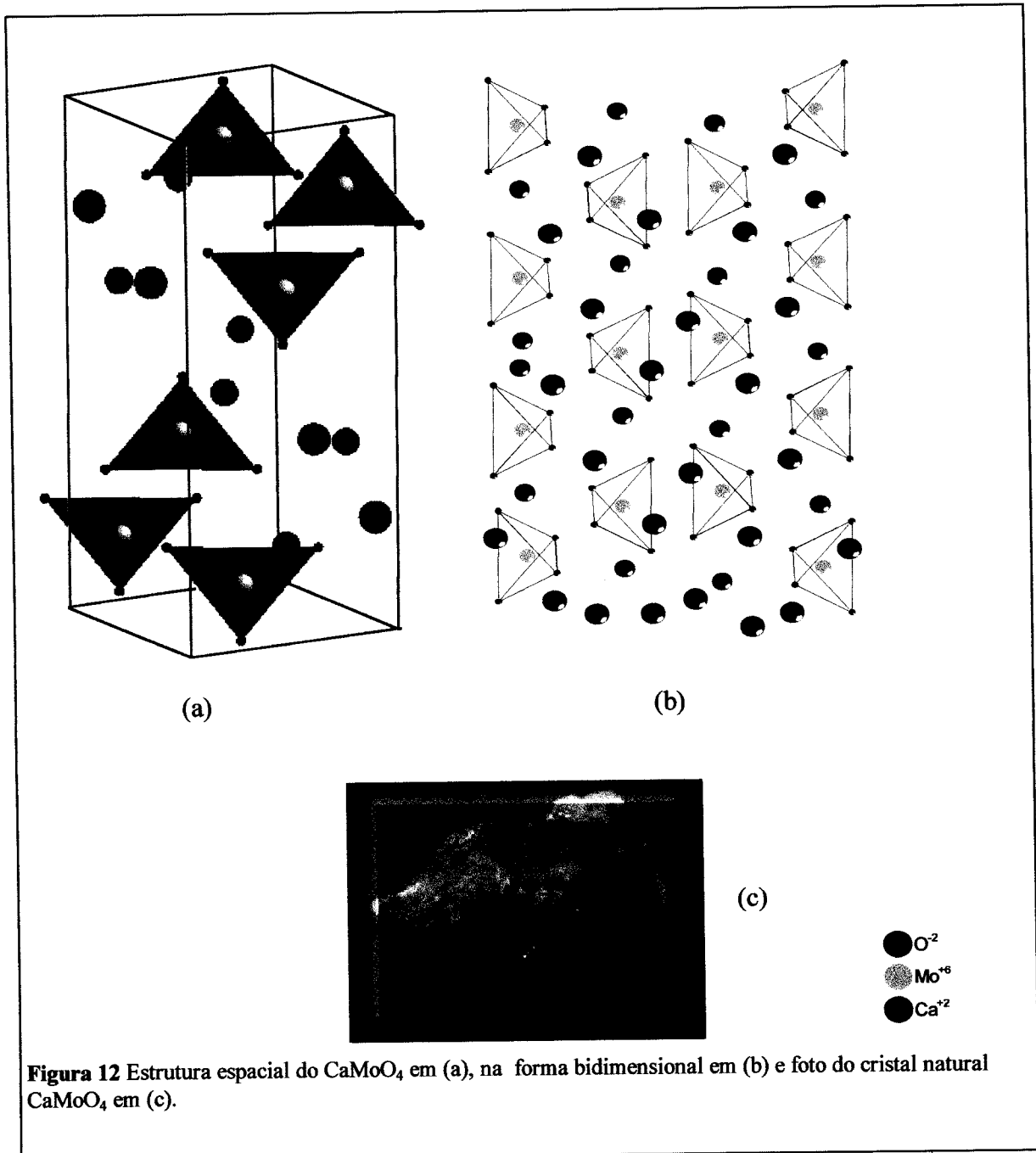
3.4.1 Características estruturais do CaMoO_4 (CMO)

Os cristais de CaMoO_4 foram estudados pela primeira vez por Sleight[21] como sendo pertencente ao grupo das scheelitas, grupo espacial $I4_1/a$ (n° 88), grupo pontual $4/m$ e sistema cristalino tetragonal dipiramidal centrossimétrico. Sua formulação composicional típica ABO_4 com os cátions A de coordenação 8 em uma aproximação dodecaédrica, e cátions B coordenados em uma aproximação tetraédrica em relação aos oxigênios[22]. São normalmente óxidos binários, sejam nas formas sintéticas ou naturais. Muitos molibdatos de formulação AMoO_4 possuem a estrutura da scheelita mas eventualmente, podem ter a estrutura da volframita quando submetidos à pressão[22, 23] os quais possui um volume de célula unitária menor que as scheelitas.

Os dados da célula unitária do CaMoO_4 são: $a=5,222 \text{ \AA}$ e $c=11,430 \text{ \AA}$, volume $311,76 \text{ \AA}^3$, número de fórmulas por célula unitária $Z= 4$, perfazendo um total de 24 átomos por célula unitária. A estrutura do CaMoO_4 pode ser visualizada em termos de seus dois poliedros de cátions constituintes: o sítio do cálcio com coordenação oito, e o sítio tetraédrico do molibdênio. Cada vértice do sítio de cálcio, composto de um átomo de oxigênio, compartilha seus vértices com oito tetraedros de MoO_4^{2-} adjacentes. Cada tetraedro é ligado a oito sítios de cálcio (dois para cada oxigênio), conforme mostrado na Figura 11.



Na Figura 12 temos a representação estrutural da célula unitária do CaMoO_4 tipo scheelita. Pode-se observar que a estrutura é formada de camadas de MoO_4^{2-}



intercaladas, e cada camada é dividida por átomos de Ca^{2+} . A Tabela 1 mostra a distância e ângulos de cada uma das ligações atômicas do CaMoO_4 na representação scheelita. As representações estruturais, tanto das figuras quanto da tabela, foram

obtidas usando o programa Diamond Versão 2.1[24] e os dados cristalográficos do CaMoO₄ da literatura[21], [22] e [23].

Átomo 1	Átomo 2	Distância (⊕)	Átomo 3	Distância (⊕)	Ângulo (°)
O	Mo	1,842	Ca	2,292	126,45
Mo	O	1,842	O	1,842	101,89
	O	1,842	O	1,842	101,89
	O	1,842	O	1,842	126,02
	O	1,842	O	1,842	126,02
	O	1,842	O	1,842	101,89
	O	1,842	O	1,842	101,89
Ca	O	2,292	O	2,292	97,64
	O	2,292	O	2,292	137,22
	O	2,292	O	2,292	97,64
	O	2,292	O	2,292	97,64
	O	2,292	O	2,292	137,22
	O	2,292	O	2,292	97,64

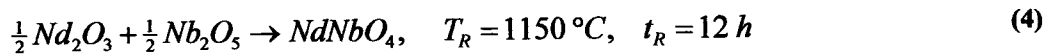
Tabela 1 Distâncias e ângulos das ligações atômicas na estrutura do CaMoO₄[22].

Da mesma forma que no CVO:Nd³⁺, nos cristais de CMO o íon de Nd³⁺ entra substitucional ao cálcio da rede, sendo a posição do íon de Mo⁶⁺ pouco provável de ser substituída por este íon, devido a grande diferença de carga e raio iônico (raios iônicos Mo⁶⁺ 0,55Å e Nd³⁺ 0,98 Å). Este mecanismo já é conhecido e estudado por alguns autores, será discutido nos itens seguintes.

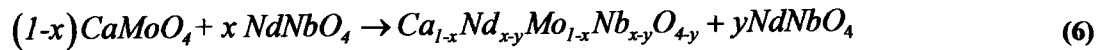
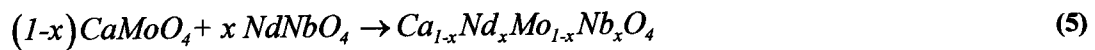
3.4.2 Crescimento e formação do Cristal de CMO:NdNbO₄

O processo de preparação dos cristais de CMO deu-se de maneira diferente do CVO, onde a reação da síntese do material ocorreu durante o próprio processo de crescimento. Para o crescimento dos cristais de CMO, com uma qualidade cristalina desejável, o composto CMO teve que ser obtido através de uma reação de síntese antes do processo de crescimento, já que as tentativas de se reagir os componentes químicos durante o crescimento, como foi feito no CVO não foram bem sucedidas e o material crescia policristalino. Outra diferença também é que no caso do CMO:NdNbO₄ tivemos que usar um elemento compensador de carga, no nosso caso foi usado o íon Nb⁵⁺, devido a suas características atômicas como valência e raio iônico próximos do molibdênio (Mo⁶⁺ raio: 0,55 Å e Nb⁵⁺ raio 0,62 Å), da mesma forma que o utilizado por alguns autores [16], [25].

As reações químicas de formação do composto CMO e NdNbO₄ foram:



onde T_R e t_r são a temperatura e o tempo de reação, respectivamente. Desses dois compostos formados foram preparadas as preformas de crescimento misturando ambos com álcool polivinílico. Durante o processo de crescimento, há a possibilidade que a reação química de dopagem e formação da fase cristalina, siga estes dois caminhos:



Embora as duas reações sejam possíveis de ocorrer, a reação (5) é mais provável de ocorrer em condições ideais do que a reação (6), uma vez que a substituição do íon de Mo⁶⁺ por um íon de Nd³⁺ deve provocar uma grande distorção local devido à grande diferença na valência e do raio iônico dos dois íons, onde y é a quantidade molar do NdNbO₄ residual sendo y << x.

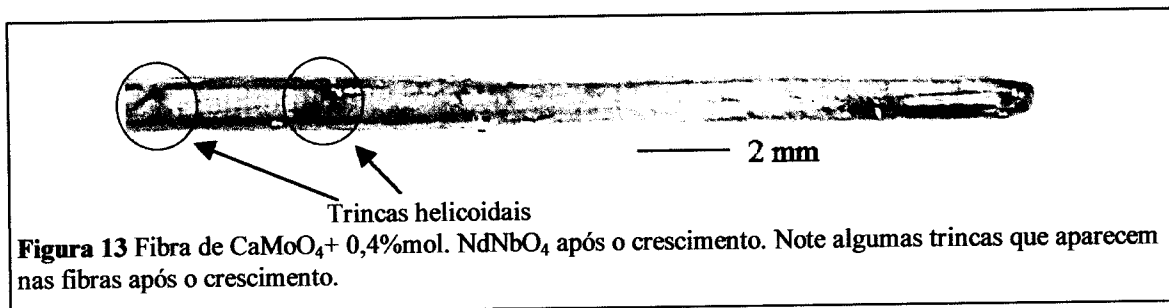
A velocidade ideal para puxamento das fibras, obtendo uma boa qualidade cristalina foi de 1,0 mm/min e o diâmetro final das fibras foi de 0,8mm.

3.4.3 Preparação das preformas do CMO:NdNbO₄

A síntese do material para crescimento foi realizada a partir da reação de estado sólido, usando os reagentes químicos: CaCO₃ da Merck com 99,95% de pureza, MoO₃ da Alfa Aesar com 99,95% de pureza, Nd₂O₃ da Optipure Meck e Nb₂O₅ da Merck. Primeiro, o CaCO₃ e o MoO₃ foram misturados, na razão molar de 1:1, e submetidos a uma temperatura 800°C por 10 horas a fim de realizar a reação química. Em seguida, Nd₂O₃ e Nb₂O₅ na razão molar de 1:1, foram reagidos a 800 °C por 10 horas. Para as fibras cuja maioria dos experimentos é descrito nas seções 5 e 6, os compostos formados como resultado das reações (3) e (4), foram pesados e misturados numa razão molar (1-x):x de CaMoO₄:NdNbO₄ com x=0,040. Finalmente, cada mistura foi combinada com uma solução aquosa de álcool polivinílico de 0,1 g/ml, cuja finalidade é dar liga aos reagentes. O restante da preparação das preformas foi feito da mesma forma que para as amostras de CVO da seção 3.3.3.

3.4.4 Manipulação das fibras de CMO

A Figura 13 mostra parte de uma fibra de CMO + 0,4% mol. de NdNbO₄ obtida logo após o crescimento. As dimensões típicas das fibras de CMO:NdNbO₄ obtidas foram de 1mm de diâmetro e 20 mm de comprimento. As fibras de CMO:NdNbO₄ obtidas após o crescimento, foram submetidas a um tratamento térmico de 1000°C por



18h para eliminar o stress mecânico introduzido pelo processo de crescimento e facilitar a manipulação posterior. Embora o tratamento térmico tenha sido indispensável para o manuseio das fibras de CMO:NdNbO₄, estas se mostraram ser mais frágeis para a manipulação que as fibras de CVO:Nd³⁺, mesmo após o tratamento térmico prolongado mostraram ser frágeis e quebradiças, possivelmente devido ao menor diâmetro que as fibras de CVO:Nd³⁺, o que exigiu extremo cuidado no processo de corte e polimento.

Ao contrário das fibras de CVO:Nd³⁺, as fibras de CMO:NdNbO₄ após o tratamento térmico, mudaram sua coloração do azul para um azul claro. Os resultados da análise composicional das fibras, realizado antes e após o tratamento térmico, revelaram que esta mudança de coloração ocorre devido ao decréscimo da concentração de Nd³⁺ nas amostras.

Um dos processos de preparação das amostras para polimento e corte, seguiu-se da mesma forma que o utilizado nas fibras de CVO:Nd³⁺ na seção 3.3.4. Muitas vezes o processo de polimento das fibras teve que ser interrompido devido ao aparecimento de trincas longitudinais que se propagavam nas fibras, impedindo que pudessemos dar procedimento ao processo de polimento e sendo obrigado a descartar as fibras. A utilização direta de abrasivos para polimento de granulação menor (3µm) foi o procedimento que mostrou melhores resultados, entretanto, levando maior tempo para o término do polimento.

4 Absorção Óptica

4.1 Bases Teóricas sobre Absorção óptica

Considere a redução da intensidade de um feixe de luz I_0 quando passa através de uma fatia de material com espessura dx o qual contém uma espécie absorvedora de uma concentração N , conforme ilustrado na Figura 14. A perda de intensidade dI é

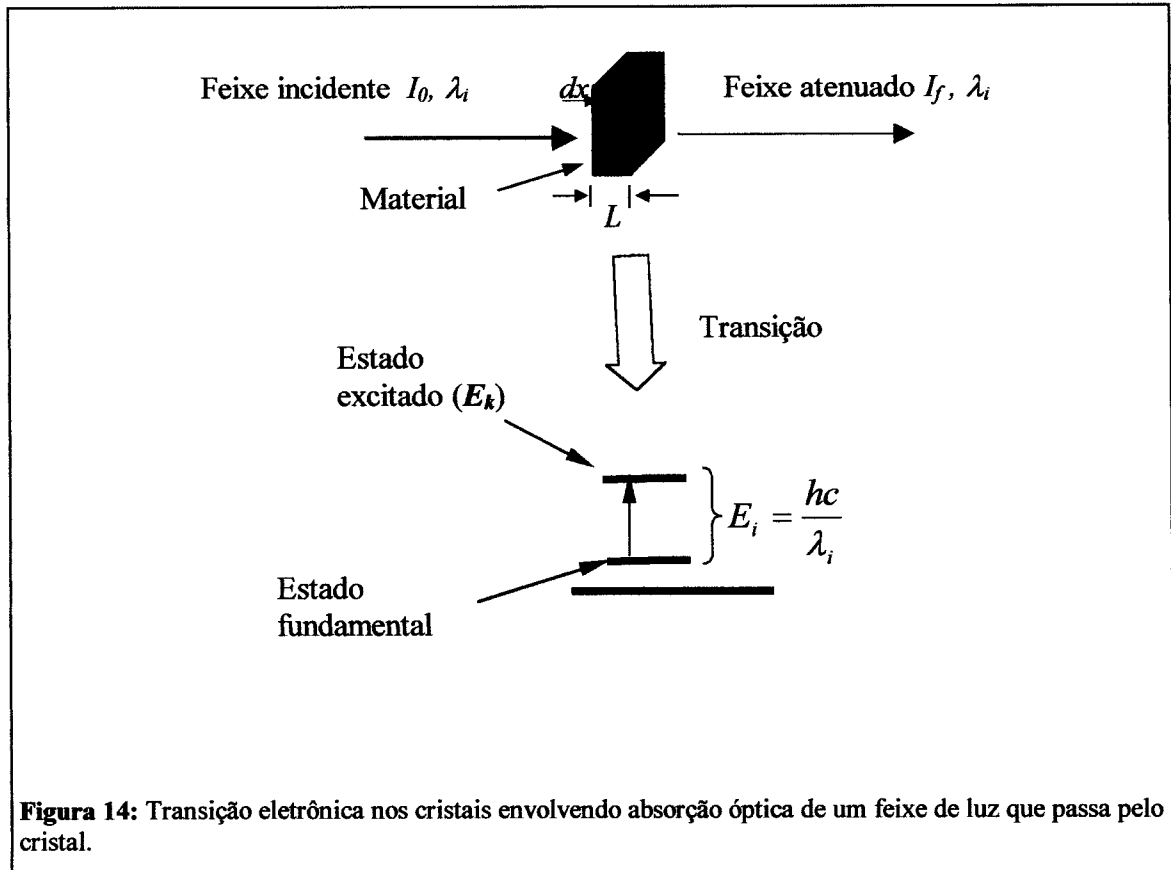


Figura 14: Transição eletrônica nos cristais envolvendo absorção óptica de um feixe de luz que passa pelo cristal.

proporcional a espessura do material, a concentração e a intensidade da luz, dessa forma, pode ser escrita:

$$dI = \sigma_{GSA} INdx \quad (7)$$

O coeficiente σ_{GSA} é chamado de *seção de choque de absorção* e depende da natureza da espécie em estudo e da frequência da luz.

Integrando a equação (7) ao longo do comprimento da amostra, e supondo uma concentração uniforme, temos a equação (8) [26].

$$I_f = I_0 e^{-\sigma_{GSA} NL} \quad (8)$$

A Equação (8) é encontrada muitas vezes escrita na base 10, conforme a Equação (9):

$$I_f = I_0 10^{-\sigma'_{GSA} NL} \quad (9)$$

Nesta forma alternativa, σ'_{GSA} tem o valor de $\sigma_{GSA}/2,303$. A quantidade $\sigma_{GSA} NL$, na Equação (9), é chamada de densidade óptica e $\alpha = \sigma_{GSA} N$ de coeficiente de absorção óptica.

A quantidade α pode ser interpretada como sendo a energia removida por unidade de tempo e volume de um feixe de intensidade unitária, como função da energia E , conforme é mostrado na Equação (10):

$$\alpha_{mk} = \frac{W_{mk} N}{N_C} \quad (10)$$

Onde W_{mk} é a probabilidade de transição por unidade de tempo de um átomo transitar de um estado m para um estado k e N_C é o fluxo de fótons.

A probabilidade por unidade de tempo de que um determinado átomo sofra uma transição de um estado m para um estado k , W_{mk} , é dado pela regra de seleção:

$$W_{mk} = \frac{4\pi^2 e^2 |E_k - E_m|}{\hbar} N_c |\vec{\eta} \cdot \vec{r}_{km}|^2 \delta(|E_k - E_m| - \hbar\omega) \quad (11)$$

onde E_k e E_m são as energias do estado k e m respectivamente, $\vec{\eta}$ é um vetor unitário relacionado a polarização da luz incidente, ω é a frequência da luz incidente no material e \vec{r}_{km} é o elemento da matriz do dipolo elétrico. Estas grandezas são representadas pelos elementos da matriz reduzida $|\langle (S,L), J|U^{(t)}|(S',L'), J' \rangle|^2$, $t=2, 4$ e 6 descrita na seção 4.2.

As Equações (10) e (11) são válidas nas seguintes circunstâncias:

1. A densidade de fótons é pequena, considerando assim somente os casos lineares de absorção óptica.
2. A probabilidade de o átomo estar no estado m antes da absorção é 1.
3. Os estados considerados são discretos.
4. Somente transições envolvendo dipolo elétrico são consideradas, valendo assim as regras de seleção.

Dessa forma, a *absorção óptica*, nas condições descritas acima, é dada por:

$$\log \frac{I_0}{I_f} \cong 0.4343 \frac{4\pi^2 e^2 |E_k - E_m|}{3\hbar c} Nl |\vec{r}_{km}|^2 \delta(|E_k - E_m| - \hbar\omega) \quad (12)$$

Esta equação relaciona os espectros de absorção óptica com a probabilidade de transição na qual é baseada a análise de Judd-Ofelt que será discutida na seção seguinte.

4.2 Teoria de Judd-Ofelt

A análise de Judd-Ofelt é útil para prever as intensidades das transições dipolares elétricas e magnéticas em materiais isotrópicos contendo terras raras. Os parâmetros fornecidos através dessas relações, dão informações importantes sobre o campo cristalino no qual o íon está exposto e permitem calcular a probabilidade, a seção de choque de emissão e estimar o tempo de vida radiativo desses materiais, [27], [28] e [29].

As transições eletrônicas para os lantanídeos trivalentes podem ser de caráter dipolar magnética, dipolar eletrônica ou quadrupolar eletrônica. As transições dipolares eletrônicas, na configuração pura f^N , não são permitidas pelas regras de paridade. Entretanto, transições eletrônicas dipolares “fracas” induzidas, podem ocorrer em decorrência das perturbações originadas das camadas eletrônicas externas $5s$ e $5p$ e do campo cristalino ao redor do íon lantanídeo trivalente. Esta perturbação se mistura na configuração f^N permitindo estados com configuração oposta a f^N . Considere por exemplo um íon em um sítio simétrico com um centro de inversão, essa transição não seria permitida pela regra de paridade e a força do oscilador seria zero. Entretanto, se alguma intensidade relativa a alguma transição S fosse observada, deveríamos supor que tal seria devido a transições de dipolo magnético ou quadrupolo eletrônico. Esta suposição seria verdadeira para temperaturas próximas do zero absoluto, mas não a altas temperaturas (como a temperatura ambiente). Isso ocorre porque todos os átomos vibram, sendo pouco provável que tais vibrações ocorrem somente em um modo onde sempre se prevalece a simetria com centro de inversão como o “modo de respiração”. Isso significa que muitas vibrações quebram a simetria de inversão tornando a transição dipolar permitida. Assim, os estados do Nd^{3+} devem ser perturbados pelos termos de paridade ímpar do campo cristalino, e os elementos de matrizes para estas transições dipolares eletrônicas são diferentes de zero [27], [29] tornando permitidas as transições eletrônicas $4f-4f$.

As transições eletrônicas quadrupolares embora permitida, não são relevantes no caso geral dos lantanídeos e actinídeos, uma vez que tais transições, são várias ordens de grandeza menores em intensidade que as transições dipolares eletrônicas para serem levadas em conta, e portanto não serão discutidas.

Nas aproximações de Russell-Saunders, as transições magnéticas dipolares são restritas às regras de seleção:

$$\begin{aligned}\Delta J &\leq 1, \\ \Delta I &= 0, \\ \Delta S &= 0, \\ \Delta L &= 0.\end{aligned}\tag{13}$$

No acoplamento extremo LS , as transições magnéticas dipolares serão limitadas às transições do estado fundamental ao primeiro estado, seguindo a sequência ditada pela degenerescência de Kramer. O desdobramento dos níveis Starks de energia para o Nd^{3+} é somente parcial e menor que $(J+1/2)$ [29] e [30]. As regras de seleção são flexíveis até quando se trata dos íons livres, no caso de haver um acoplamento spin órbita apreciável.

Segundo Judd [27], a intensidade de linha de transição de um estado inicial J degenerado $|4f^n[\varphi SL], J\rangle$ e o estado final também degenerado $|4f^n[\varphi' S' L'], J'\rangle$ sendo φ um número quântico qualquer necessário para se definir um determinado estado, é:

$$S(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle 4f^n[\varphi SL], J \| U^{\lambda} \| 4f^n[\varphi' S' L'], J' \rangle|^2\tag{14}$$

Os elementos de matriz $|\langle \| U^{\lambda} \| \rangle|^2$ são operadores tensoriais unitários calculados para uma aproximação de acoplamento intermediário. As funções de onda usadas nos cálculos são combinações lineares das bases de Russell-Saunders.

$$|4f^n[\varphi SL], J\rangle = \sum_{\varphi, S, L} C(\varphi SL) |4f^n \varphi SL, J\rangle\tag{15}$$

Onde os coeficientes de acoplamento intermediário $C(\varphi SL)$ são obtidos pela diagonalização simultânea das matrizes eletrostática, spin-órbita configuração de interação.

Estes elementos de matriz para o íon livre foram primeiramente calculados na base LS por Nielson e Koster [31] por Carnall e Wybourne [29] e mais recentemente com maior completeza A. A. Kaminskii, G. Boulon e outros [32], usando a seguinte equação:

$$\begin{aligned}
& \langle 4f^n[\varphi SL], J \| U^\lambda \| 4f^n[\varphi' S' L'], J' \rangle = \\
& \sum_{\substack{S, S' \\ L, L'}} \delta_{SS'} (-1)^{J+L+S+\lambda} C(\varphi SL) C(\varphi' S' L') [(2J+1) \times (2J'+1)]^{1/2} \times \\
& \begin{Bmatrix} J & J' & \lambda \\ L & L & S \end{Bmatrix} \langle SL \| U^\lambda \| S' L' \rangle
\end{aligned} \tag{16}$$

onde {...} são os símbolos 6j e $|\langle U^\lambda \rangle|^2$ são os elementos de matriz calculados a partir dos autovetores da Hamiltoniana atômica elaborada H da camada f^n .

$$H = \zeta_{4f} \sum_i l_i s_i + \sum_{k=2,4,6} f_k F^k + \vartheta L(L+1) + \varpi G(G_2) + \gamma G(R_7) \tag{17}$$

onde ζ_{4f} é a constante de acoplamento spin-orbita dos elétrons 4f, l_i e s_i são os operadores de momento angular orbital e spin do i étimo 4f elétron, respectivamente, f_k e F^k ($k=2,4,6$) são as partes angular e radial das interações coulombianas entre os elétrons 4f respectivamente (i.e. F^k são as integrais radiais de Slater) ϑ , ϖ e γ , $G(G_2)$ e $G(G_7)$ são os autovalores dos operadores de Casimir para os grupos G_2 e R_7 . Os elementos de matriz são calculados através dessas equações anteriores para o íon livre dissociado em uma solução ácida (O caráter ácido garante o caráter iônico do íon no meio).

A partir da determinação dos parâmetros fenomenológicos pela análise de Judd-Ofelt, pode-se deduzir uma série de valores e prever várias características espectroscópicas do material, as quais serão elaboradas nos itens a seguir.

4.3 Aplicação da Teoria de Judd-Ofelt

Os cálculos para obter os parâmetros de Judd Ofelt, baseiam-se no espectro de absorção óptica do íon lantanídeo. O procedimento normalmente usado, consiste em calcular as intensidades das transições das bandas de absorção através da relação [33]:

$$S_{\text{exp}} [{}^{2s+1}L_J (S' L') J'] = \frac{3hc(2J+1)}{8e^2\pi^3\bar{\lambda}} \left[\frac{9n}{(n^2+2)^2} \right] \frac{\Gamma}{N}$$

$$\Gamma = \left(\frac{2.3}{L_x} \right) \int_{\text{banda}} OD \, d\lambda \quad (18)$$

onde “OD” é a densidade óptica do material, “ L_x ” é a espessura da amostra, “ N ” é a densidade de íons ativos, “ $\bar{\lambda}$ ” é o comprimento de onda médio, “ h ” a constante de Plank, “ c ” a velocidade da luz, “ e ” a carga do elétron, “ n ” é o índice de refração e “ J ” é o momento angular total do estado fundamental, os valores S' e L' representam o momento angular orbital e de spin da transição final, respectivamente.

Em um meio anisotrópico uniaxial, a teoria de Judd-Ofelt precisa ser modificada para levar em conta a polarização da luz emitida [33], a orientação dos íons terras raras e a simetria dos vários níveis Starks. Assim a equação fica da forma:

$$\Gamma = \Gamma_m = \frac{1}{3}\Gamma_\pi + \frac{2}{3}\Gamma_\sigma \quad (19)$$

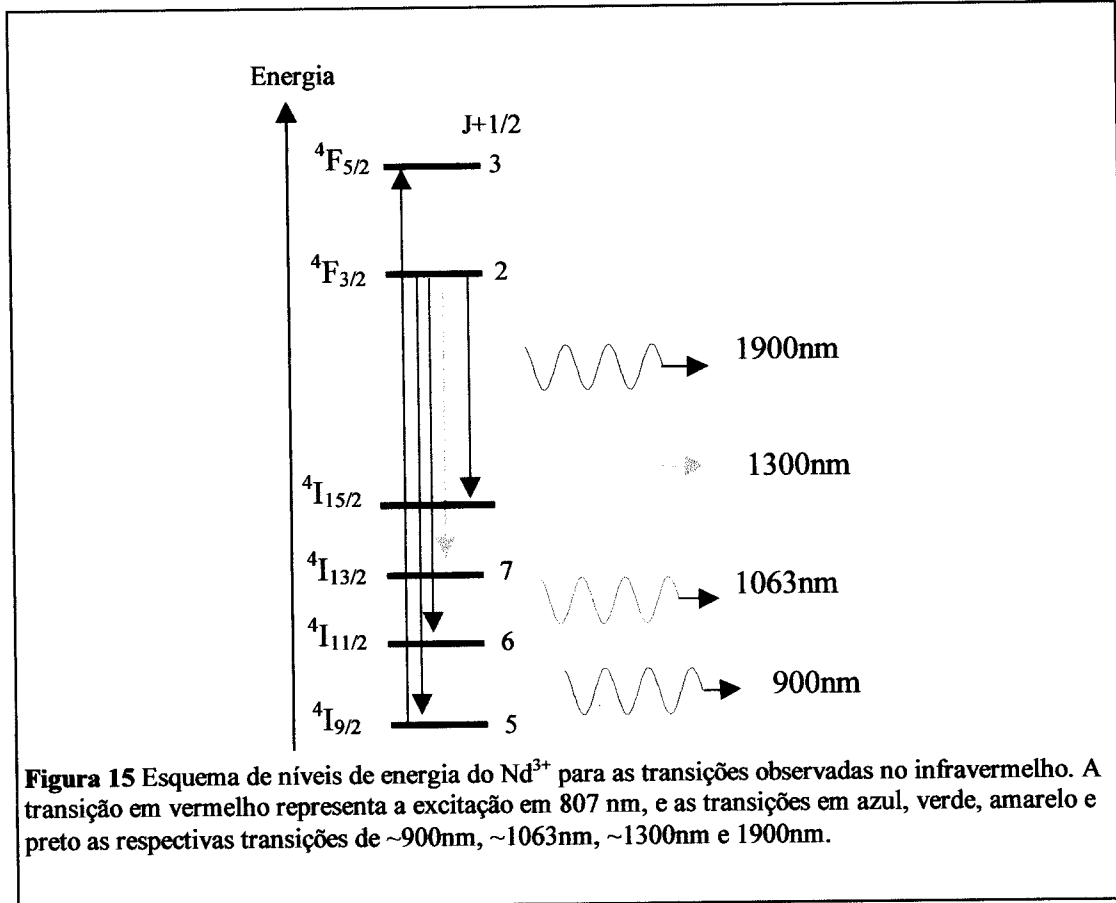
Para calcular a quantidade Γ para um cristal uniaxial é necessário medir o espectro de absorção polarizado, contudo tal quantidade é possível de ser obtida através do espectro não polarizado medido em três direções no cristal perpendiculares entre si, conforme estudado e comparado pelos autores Luo Zundu e outros [34], aplicando este método para várias orientações, em vários cristais e comparando com a técnica conhecida de medida de absorção óptica polarizada. Dessa forma temos:

$$\Gamma_m = \frac{1}{3}\Gamma(\theta_1) + \frac{1}{3}\Gamma(\theta_2) + \frac{1}{3}\Gamma(\theta_3) \quad (20)$$

sendo: $\theta_1 \perp \theta_2 \perp \theta_3$.

Para o caso presente, é estudado o Nd^{3+} e as equações anteriores podem ser reescritas usando as notações espectroscópicas dos níveis fundamental e excitado. A Figura 15 mostra um esquema resumido dos primeiros níveis do Nd^{3+} , sendo o nível fundamental $^4I_{9/2}$ e $J=9/2$ o estado de partida para os cálculos de Judd-Ofelt.

Assim a intensidade de transição $S_c = S(J, J')$, da equação (14), para uma



transição eletrônica dipolar é proporcional ao quadrado dos elementos de matriz $|\langle ^4I_{9/2} || \mathbf{U}^{(t)} || 4f^n[(S'L')J] \rangle|^2$ de um operador tensorial $\mathbf{U}^{(t)}$ conectando os estados iniciais e finais da transição regidas pelas respectivas funções de onda do estado fundamental, $|(S, L)J\rangle = |^4I_{9/2}\rangle$ e do estado excitado $|4f^n[(S'L')J]\rangle$, via os parâmetros fenomenológicos Ω_t , ($t = 2, 4, 6$). Estes três parâmetros são relacionados à parte radial da função de onda dos estados, o índice de refração do meio, a polarização da luz e o campo ligante que caracteriza o meio no qual o íon está exposto. Assim a intensidade da transição pode ser também medida pela equação (21):

$$S_c [{}^4I_{9/2}, (S'L')J'] = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle {}^4I_{9/2} \| U^{(t)} \| 4f^n [(S'L')J'] \rangle \right|^2 \quad (21)$$

Os parâmetros Ω_t ($t = 2, 4, 6$) são ajustados através dos mínimos quadrados utilizando as equações (18) e (21). No apêndice final, encontra-se o programa que foi elaborado, usando a linguagem Maple V para os cálculos dos parâmetros de Judd Ofelt.

O valor de Ω_2 relaciona a covalência do íon Nd^{3+} na rede[35]. A razão:

$$X \equiv \Omega_4 / \Omega_6 \quad (22)$$

é conhecida como “parâmetro de qualidade espectroscópico”. Este valor está relacionado à probabilidade de emissão radiativa nas regiões do infravermelho. A probabilidade de emissão radiativa é fracamente dependente de Ω_2 . A confiabilidade dos resultados obtidos é medida através do cálculo do desvio padrão médio para todas as transições através da relação:

$$\Delta S_{rms} = \sum_i \left[\frac{(S_m - S_c)_i^2}{N_{tr} - N_p} \right]^{1/2} \quad (23)$$

Onde N_{tr} e N_p são os números das transições e o número dos parâmetros calculados.

Uma vez calculados os parâmetros Ω_t e através dos elementos de matriz $|\langle {}^4I_{9/2} \| U^{(t)} \| 4f^n [(S'L')J'] \rangle|^2$ é possível calcular todas as intensidades de transição S_c e, de posse desses valores, pode se calcular as probabilidades de emissão radiativa das transições através das relações[36]:

$$A [{}^4F_{3/2}, (SL)J] = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle {}^4F_{3/2} \| U^{(t)} \| 4f^n [(SL)J] \rangle \right|^2; \quad J' = 3/2 \quad (24)$$

$$A [{}^4F_{3/2}, (SL)J] = \frac{K}{\lambda^3} S(J, J') \text{ sendo que } K \equiv [64\pi^2 e^2 / 3h(2J+1)] n(n^2+2)^2 / 9$$

$$\beta [{}^4F_{3/2}, (SL)J] = \frac{A [{}^4F_{3/2}, (SL)J]}{\sum_i A_i [{}^4F_{3/2}, (SL)J]} = \tau_{rad} A [{}^4F_{3/2}, (SL)J] \quad (25)$$

Onde $A[{}^4F_{3/2},(SL)J]$ é a probabilidade de emissão radiativa (também chamada de taxa de emissão radiativa) e $\beta[{}^4F_{3/2},(SL)J]$ é a probabilidade de emissão radiativa normalizada para cada uma das transições e τ_{rad} é o tempo de vida radiativo o qual também pode ser estimado através dessas relações.

Usando as relações (24) e (25) e tomando o quadrado dos elementos da matriz reduzida, e da quantidade X , definida anteriormente, podemos obter as seguintes relações[36]:

$$\begin{aligned}\beta_{0,9\mu m} &= \frac{(0,3194X + 0,07671)}{(0,4247X + 0,4567)} \\ \beta_{1,06\mu m} &= \frac{(0,1053X + 0,2874)}{(0,4247X + 0,4567)} \\ \beta_{1,35\mu m} &= \frac{0,09023}{(0,4247X + 0,4567)} \\ \beta_{1,9\mu m} &= \frac{0,00231}{(0,4247X + 0,4567)}\end{aligned}\quad (26)$$

O valor de $\beta[{}^4F_{3/2},(SL)J]$ está relacionado ao parâmetro de qualidade espectroscópico X [37], conforme mostrado na Figura 16. Dessa forma, podemos

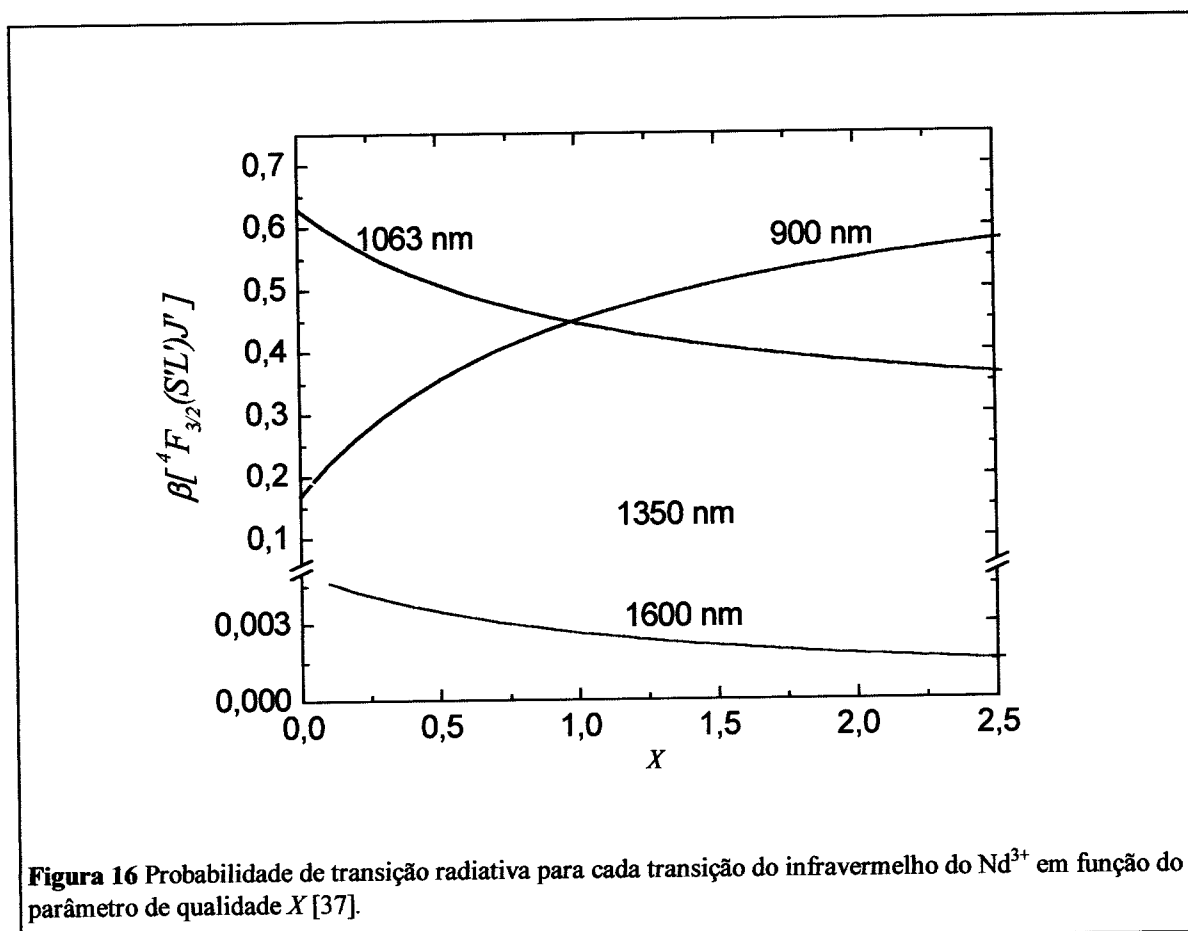


Figura 16 Probabilidade de transição radiativa para cada transição do infravermelho do Nd^{3+} em função do parâmetro de qualidade X [37].

observar que se $X > 1$ a probabilidade de emissão na região de 900 nm será maior que para a região de 1060nm; se $X < 1$ temos uma situação oposta, sendo a probabilidade de emissão em 1060nm maior que a de 900nm. Embora esta relação seja válida, a comparação dessa previsão em espectros de emissão de amostras envolvendo Nd^{3+} deve ser feita com cautela, uma vez que a transição de 900nm é de três níveis, a radiação emitida pode ser reabsorvida, distorcendo o espectro de emissão[37].

O tempo de vida obtido através da relação (25) prevê somente o decaimento radiativo (tempo de vida máximo), dessa forma, é possível determinar “aproximadamente” a eficiência quântica do sistema para o estado $|4f^n(S', L')J'\rangle$, através da razão entre os tempos de vida experimental e o tempo de vida radiativo, pela relação:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (27)$$

Esta relação é útil para prever a eficiência quântica do sistema, entretanto devemos ter em mente que a teoria de Judd-Ofelt nos fornece uma aproximação teórica para o caso em estudo, de forma que o tempo de vida calculado é uma estimativa. E ainda, em se tratando de sistemas que contém multisítios, torna-se difícil obter um bom resultado experimental, já que o íon de Nd^{3+} em cada sítio tem uma energia e um tempo de vida relativo à transição ligeiramente diferente, tornando o tempo de vida dependente do comprimento de onda de excitação. A equação para múltiplos tempos de vida fica na forma:

$$\begin{aligned} I_t &= \sum_{k=i}^n I_k e^{-\frac{t}{\tau_k}} \\ t &= \tau_k \times \ln \left(\frac{\sum_{k=i}^n I_k}{I_t} \right) \\ \tau_k &= \frac{t}{\ln \left(\frac{\sum_{k=i}^n I_k}{I_t} \right)} \end{aligned} \quad (28)$$

onde I_k é a intensidade de emissão relativa ao sítio k , t é o tempo, I_t é a intensidade observada e τ_k é o tempo de vida relativo ao sítio k . Dessa forma, torna-se muito difícil separar o tempo de vida para cada sítio à temperatura ambiente.

Uma vez estimado os parâmetros de Judd-Ofelt e com os dados de luminescência, pode se estimar a seção de choque de emissão estimulada, através da equação de Fuchtbauer-Ladenburg:

$$\sigma_e[{}^4F_{3/2}(SL)J] = \frac{3\lambda^5 \beta [{}^4F_{3/2}(SL)J] J_J(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_r \int_{band} \lambda I_J(\lambda) d\lambda} \quad (29)$$

Onde $I_J(\lambda)$ é a função da intensidade de luminescência, n é o índice de refração e τ é o tempo de vida radiativo. Assumindo uma forma de linha Lorentziana, a seção de choque, no pico máximo de emissão, pode ser expressa como sendo [38], [39]:

$$\sigma_p = \frac{A\lambda_p^2}{4\pi^2 n^2 \Delta\nu} \quad (30)$$

onde A é a probabilidade de emissão radiativa para a transição referente ao comprimento de onda λ e $\Delta\nu$ é a largura de linha a meia altura da banda de emissão.

Em resumo, as propriedades ópticas de cristais envolvendo o Nd^{3+} podem ser caracterizadas completamente, seguindo basicamente o esquema:

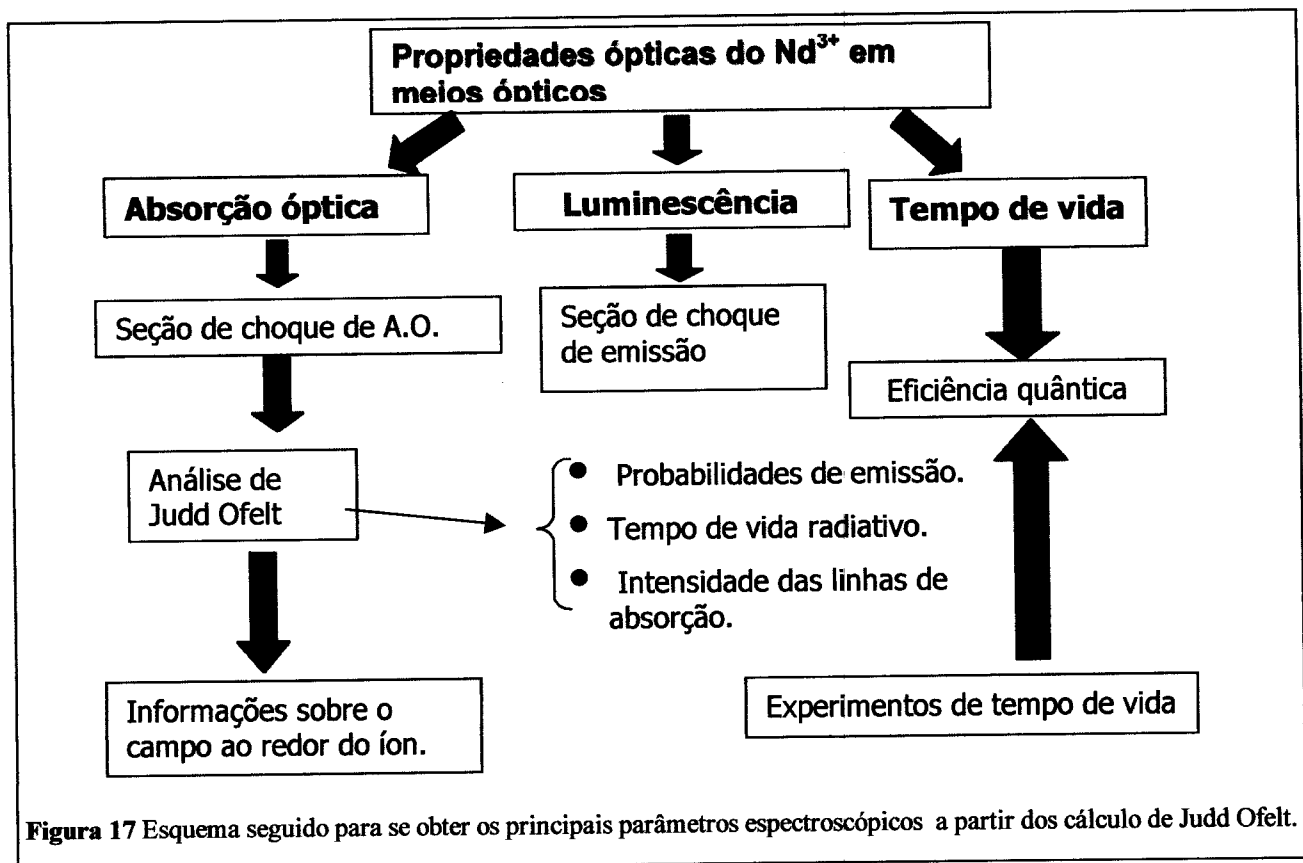


Figura 17 Esquema seguido para se obter os principais parâmetros espectroscópicos a partir dos cálculos de Judd Ofelt.

5 Experimentos

5.1 EDX das amostras

Os experimentos de análise composicional visam a identificação e determinação de cada um dos elementos químicos constituintes em uma amostra. Esta análise é de fundamental importância para os demais experimentos, pois assegura que os elementos químicos da preforma de crescimentos foram incorporados pela fase cristalina do material aqui em estudo, além disso, os valores quantitativos fornecidos podem informar se as proporções desses elementos concordam com a previsão das reações químicas de formação. Além dessas informações, a concentração incorporada de Nd, contida nas fibras cristalinas, é de vital importância para os cálculos de Judd-Ofelt a qual prevê várias características espectroscópicas do material em estudo.

A análise da composição química das amostras foi realizada pela técnica de EDX (Energy Dispersive X-Ray), cujo equipamento é acoplado a um microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 960. O feixe de elétrons foi concentrado em diferentes regiões das amostras, evitando através das imagens, regiões onde aparecem grãos ou imperfeições superficiais nas amostras, tomando uma região homogênea da amostra de $90\mu\text{m} \times 90\mu\text{m}$. Para diminuir o erro experimental da medida, a aquisição foi realizada em diferentes regiões das amostras, sendo que o valor da concentração usado para os cálculos de Judd-Ofelt foi a média das concentrações observadas. Devido a limitações do equipamento em detectar elementos leves, menor do que o um número atômico 11, somente a concentração relativa dos cátions foi determinada.

Uma das vantagens dessa técnica é a facilidade de preparação das amostras para as medidas, a qual requer somente a limpeza superficial das amostras e a deposição de uma camada de carbono, a fim de garantir a condutividade elétrica na superfície. As limitações são basicamente a baixa penetração do feixe na amostra ($\sim 1\mu\text{m}$), a não resolução para identificar elementos mais leves que o sódio, a imprecisão na determinação de concentrações muito baixas e a sobreposição de alguns picos de raio-x, o que em alguns casos impede a boa resolução e assim quantificar com precisão tais elementos. Ainda assim, esta técnica mostrou-se eficiente na determinação da composição química das amostras cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e CaMoO_4 dopadas com Nd^{3+} e é utilizada por muitos autores na determinação da composição química de matérias cristalinos dopados com terras raras análogos aos estudados aqui como nas refs.[40, 41, 42] e outras.

5.2 Caracterização Óptica

As amostras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e CaMoO_4 dopadas com Nd^{3+} foram caracterizadas opticamente envolvendo os experimentos de absorção óptica, luminescência, absorção do estado excitado, emissão estimulada e excitação óptica. Descreveremos a seguir os procedimentos usados para realizar cada uma das medidas, as montagens experimentais utilizadas assim como as limitações e características de cada uma das técnicas.

5.2.1 Absorção Óptica

Os experimentos de absorção óptica, têm como objetivo em nosso presente trabalho, identificar as bandas de absorção dos íons de Nd^{3+} nas matrizes cristalinas de CVO e CMO em estudo. Estes experimentos, nos fornecem informações das intensidades e posições das transições previstas do íon de Nd^{3+} resultado da ação do campo cristalino sobre estes íons. A partir desses espectros é possível a realização do cálculo dos parâmetros espectrais de Judd-Ofelt a partir do qual podemos obter uma série de previsões sobre o comportamento radiativo dessas amostras excitadas nas bandas de absorção identificadas. Além dessas características, os experimentos de absorção óptica polarizado, informam sobre a influência da anisotropia óptica nas intensidades das bandas de absorção para cada orientação e polarização, o conhecimento desse comportamento é fundamental para que se consiga excitar as amostras de forma eficiente, sendo portanto indispensável para o estudo para aplicações laser desse material.

Os experimentos de absorção óptica foram realizados nas amostras à 300 e a 10 K após os procedimentos de preparação das amostras incluindo corte e polimento, conforme descrito na seções 3.3.4 e 3.4.4. As dimensões da amostras usadas nos experimentos foram:

- Amostra de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$:

$L_1=1,05\text{mm}$, $L_2=1,05\text{mm}$ e $L_3=1,45\text{mm}$. sendo as três orientações de corte perpendiculares entre si, conforme mostrado na Figura 10.

- Amostra de $\text{CaMoO}_4:\text{NdNbO}_4$:

$L_1= 0,44\text{mm}$ e $L_3= 2,24\text{mm}$ sendo L_1 perpendicular a L_3 , conforme mostrado na Figura 10.

Para as amostras de $\text{CVO}:\text{Nd}^{3+}$, os experimentos de absorção óptica a 300 K foram não polarizados e sendo assim, para realizar os cálculos de J.O., estes espectros tiveram que ser medidos separadamente para as três amostras com espessuras $L_{1, 2 \text{ e } 3}$ a fim de eliminar os efeitos da anisotropia óptica, necessário para se obter um bom ajuste das áreas do gráfico relacionadas a cada transição do íon de Nd^{3+} , conforme descrito na

equação (20) da seção 4.3. Os experimentos a 77K nestas amostras foram polarizados, utilizando as amostras com planos de polimento conforme mostrado na Figura 10 (a) ou (b).

Já para as amostras de CMO:NdNbO_4 os experimentos de absorção óptica, tanto a temperatura ambiente quanto a 77 K foram polarizados, sendo a amostra com espessura de 0,44mm usada para o experimento. A polarização σ foi confirmada medindo a absorção não polarizada das amostras polidas com espessura L_3 , conforme mostrado na Figura 10. Com este procedimento, utilizamos a equação (19) para considerar as correções de anisotropia nos cálculos de J.O. Embora o procedimento seja diferente do que seguido para as amostras de CVO:Nd^{3+} ambos procedimentos consideram os efeitos de anisotropia do material, e são válidos para os cálculos de J. O.

Os equipamentos usados foram os espectrofotômetros Cary 17, para as medidas a temperatura ambiente e um Perkin Elmer Lambda 900 para as medidas à temperatura ambiente e a baixa temperatura. As medidas foram, realizadas na região visível e infravermelho próximo, na região de 1000 a 350 nm, abrangendo a maioria das transições $4f-4f$ do Nd^{3+} . As absorções ópticas abaixo de 350nm não foram possíveis de serem realizadas devido à banda de condução das amostras. Para as medidas à temperatura ambiente (300K), o principal objetivo foi definir a melhor região de excitação nas amostras e calcular os parâmetros de Judd-Ofelt.

Os experimentos de absorção óptica a 10 K foram realizados montando as amostras em um criostato de imersão de hélio de circuito aberto. As amostras foram fixadas no dedo frio do criostato usando tiras de fita isolante e massa de modelagem, de modo a não deixar frestas entre a amostra e o suporte, forçando o feixe de prova passar somente pela amostra. Este trabalho exigiu um manuseio delicado devido às reduzidas dimensões das amostras.

5.2.2 Luminescência

Os experimentos de luminescência têm como objetivo caracterizar as bandas de emissão óptica, em relação às intensidades relativas em diferentes comprimentos de onda. Estes experimentos permitem observar o decaimento radiativo de um estado populado a partir da excitação óptica, os quais foram realizados excitando opticamente as bandas de absorção óptica do íon de Nd^{3+} nas matrizes e verificando o decaimento desse estado até o fundamental. Dessa forma, para que a resposta do sinal de luminescência seja otimizado, é necessário que se conheça previamente o espectro de absorção óptica para definir em que região do espectro deve-se excitar as amostras.

Da mesma forma que os experimentos de absorção óptica, é necessário que espectros de emissão óptica sejam realizados polarizados para verificar o comportamento das intensidades de emissão em cada região do espectro em função da polarização

As medidas de luminescência foram realizadas no modo polarizado e não polarizado para as amostras de CVO:Nd^{3+} e CMO:NdNbO_4 . Foram utilizadas duas montagens diferentes; uma para a região do infravermelho, de 850 a 1500nm e outra para a região visível, de 350 a 600nm .

5.2.2.1 Montagem experimental

Os experimentos de luminescência no infravermelho próximo, realizados na região de 850 a 1500nm abrangem as transições mais estudadas no Nd^{3+} , compreendendo a transição do estado meta estável (com tempo de vida longo) $^4\text{F}_{3/2}$ para os estados $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{9/2}$, conforme esquema mostrado na Figura 15. A amostra em estudo foi posicionada na frente da fenda de entrada do monocromador CVI Digicron 480 com rede de difração de 600 ranhuras/mm e “blaze” em 1200nm, de tal forma que a face do eixo “c” do cristal ficasse em frente à fenda de entrada do monocromador e a excitação fosse perpendicular ao eixo “c”. A excitação foi feita com um laser de diodo de 808nm e 200 mW de potência e a emissão da amostra foi focalizada na entrada do monocromador por uma lente de fluorita. O sinal da emissão foi observado com um detector de germânio, o qual apresenta uma boa resposta na faixa de 800 a 1700nm,

acoplado na fenda de saída do monocromador. A leitura do detector foi feita no modo de tensão, por um lock-in PAR 124. Todo o sistema foi controlado por um micro computador executando um programa de aquisição de dados. A Figura 18 mostra o esquema do experimento de luminescência. Os tempos de leitura no programa de aquisição de dados foram ajustados para que fosse pelo menos duas vezes maior que a constante de tempo do lock-in.

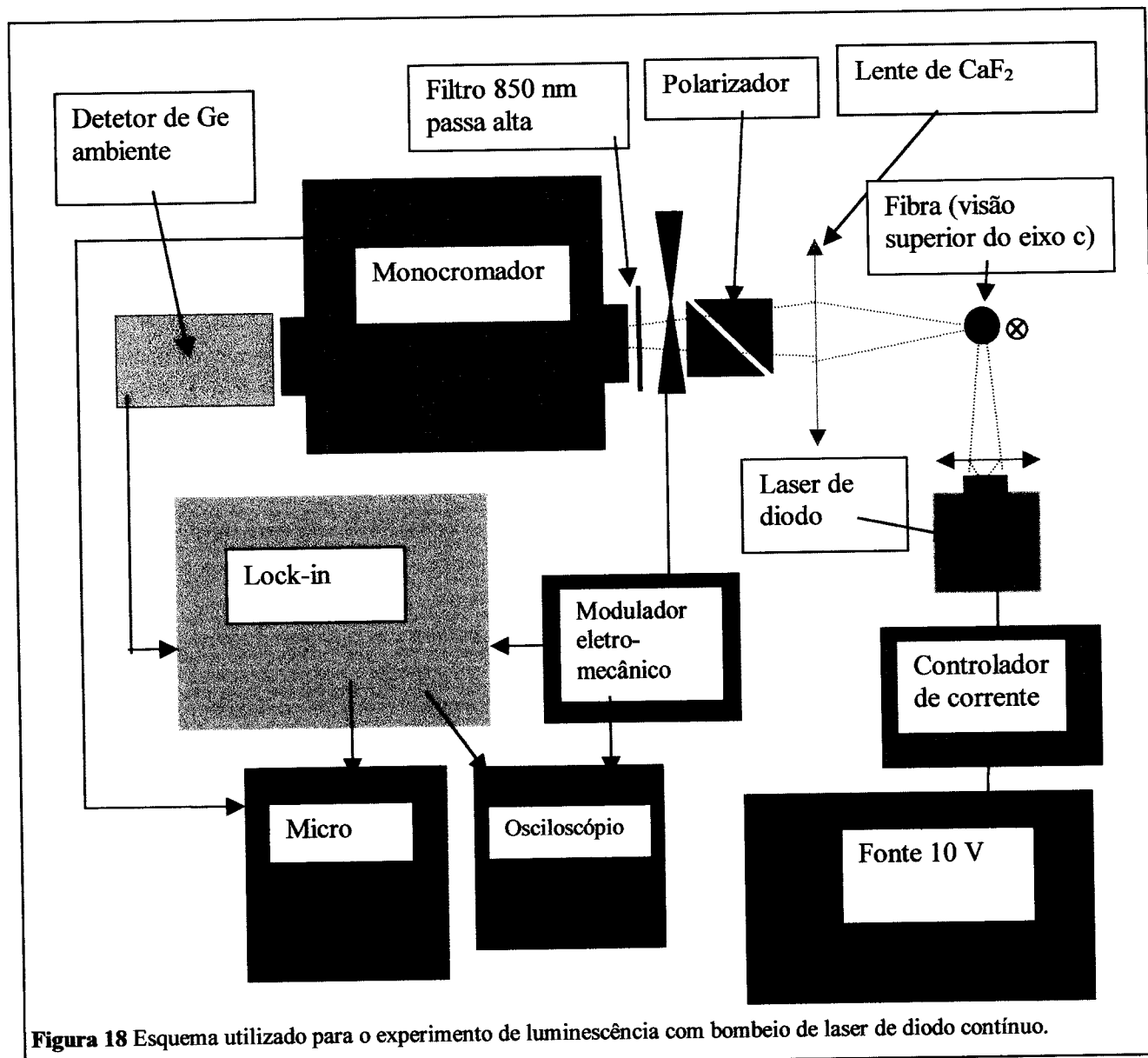
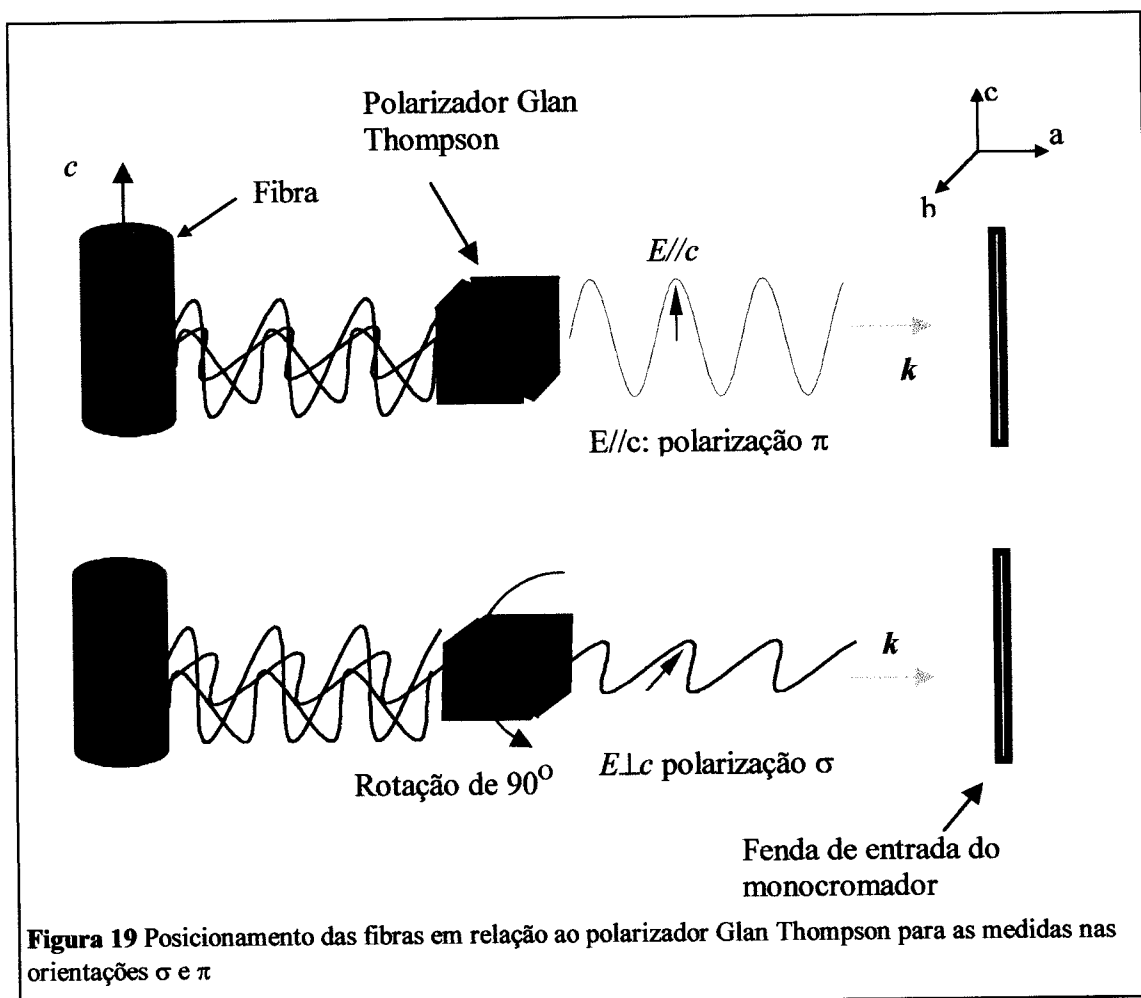


Figura 18 Esquema utilizado para o experimento de luminescência com bombeio de laser de diodo contínuo.

Estes experimentos foram realizados nas amostras à temperatura de 300 K e 77 K, sendo que para os experimentos a 77 K, as fibras foram fixadas com tinta prata no dedo frio de um criostato de nitrogênio líquido. As orientações das amostras em relação



à fenda de entrada do monocromador e em relação ao polarizador, para as medidas de luminescência nas polarizações π e σ são mostradas na Figura 19. As fibras escolhidas para estas medidas foram cortadas perpendicularmente ao eixo “c”, conforme mostrado na Figura 10 (c).

As medidas de luminescência na região do visível, para observar as emissões dos estados $^4D_{3/2}$, $^2P_{3/2}$ e $^4G_{7/2}$ e também para o infravermelho para o estado $^4F_{3/2}$ foram realizadas na Universidade de Lyon 1. Para verificar a emissão dos estados correspondentes à emissão no visível, o caminho utilizado para excitar as amostras deve ser de alta eficiência para estes níveis, uma vez que o tempo de vida dos estados $^4D_{3/2}$, $^2P_{3/2}$ e $^4G_{7/2}$ são muito curtos e normalmente, sua eficiência quântica de emissão, muito baixas. Dessa forma, o caminho de excitação mais eficiente é bombear as amostras em estados mais altos que estes, ou até mesmo na banda de condução com uma potência suficiente para otimizar a população nestes estados, neste caso, lasers pulsados são ideais para esta aplicação. Dessa forma, para excitar as amostras, foi utilizado o terceiro

harmônico de um laser pulsado de YAG:Nd³⁺ da Quantel de 10 Hz e ~1mJ. A emissão da amostra perpendicular a direção “c” foi analisada por um polarizador Glan Thompson e focalizada na fenda de entrada de um monocromador Jobin Ivon HRS2 ou JYHR250 (com ~50cm de foco) com redes de 1200 ranhuras/mm e blaze em 500nm, para as medidas de emissão no visível e 600 ranhuras/mm e blaze em 1200nm para as medidas no infravermelho.

A Figura 20 mostra o esquema experimental usada para as medidas de luminescência. A detecção do sinal foi feita usando um detector de Ge resfriado a temperatura do N₂ líquido. Para aquisição de dados utilizou-se um Boxcar SRS 280 o qual faz a leitura da resposta do detector durante uma faixa de tempo regulável. O tempo de início da leitura é controlado por um gerador de pulso que recebe o sinal do

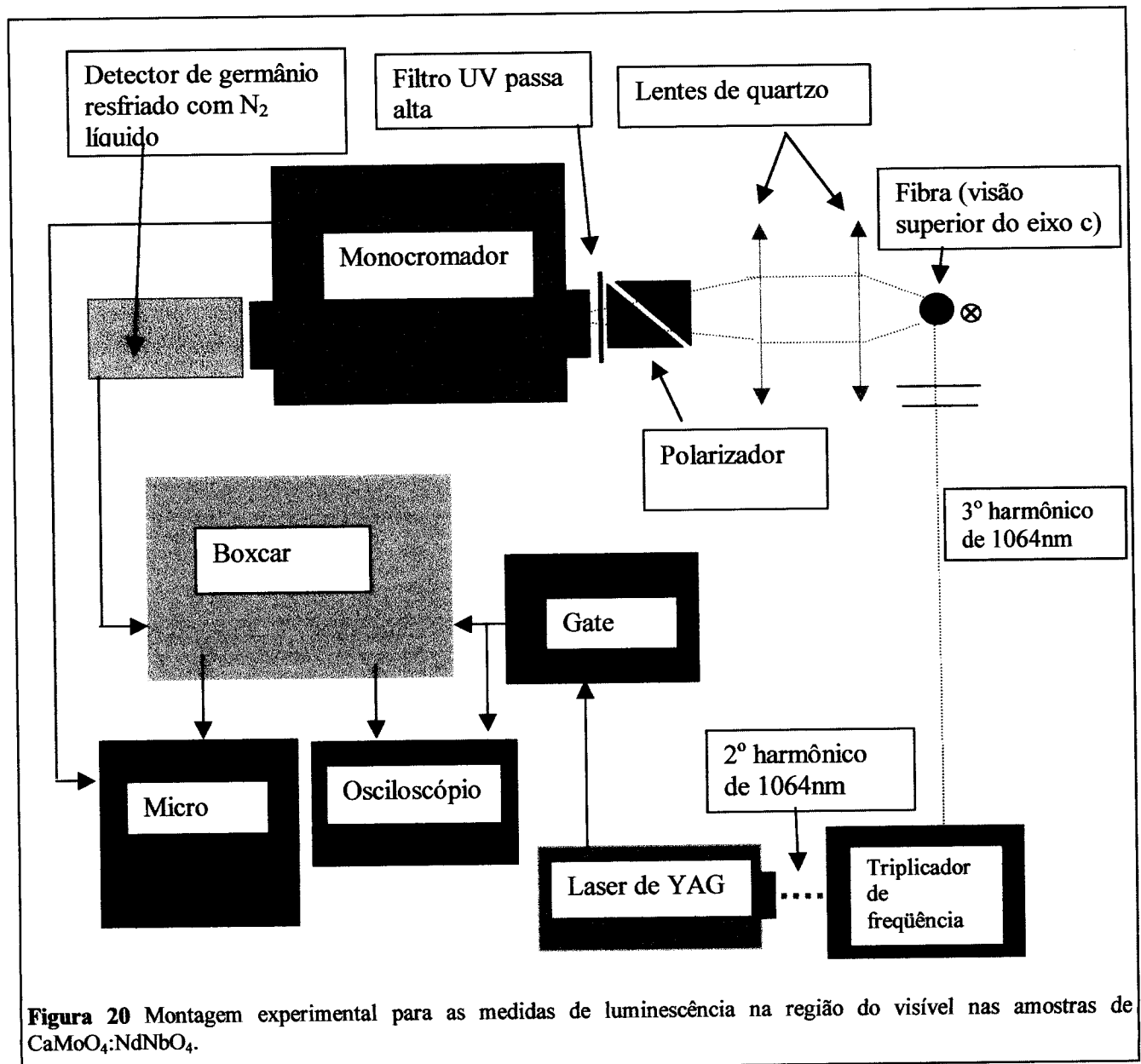


Figura 20 Montagem experimental para as medidas de luminescência na região do visível nas amostras de CaMoO₄:NdNbO₄.

laser de YAG:Nd³⁺ no momento do disparo. Os tempos de início de leitura após o disparo do laser de YAG:Nd e a duração do tempo de aquisição, foram regulados com o auxílio de um osciloscópio Lecroy 9400 que monitorava a resposta do sistema.

Embora o polarizador escolhido (Glan Thompson) seja apropriado tanto para a região visível quanto para infravermelho, observou-se um fraco efeito da polarização para luminescência infravermelha e visível nas direções π e σ para as amostras de CMO:NdNbO₄, e nenhum efeito para as amostras de CVO:Nd³⁺ conforme será discutido. A seguir daremos uma descrição da maneira como os experimentos foram realizados.

5.2.3 Tempo de Vida

Os experimentos de tempo de vida têm como objetivo mensurar o tempo de decaimento radiativo de determinado estado, informando portanto o tempo de permanência do elétron em determinado estado eletrônico. Estas medidas são importantes, pois o tempo de vida está relacionado com a probabilidade de emissão radiativa e com a probabilidade de ocorrer processos de conversão ascendente e portanto, absorção do estado excitado. Os valores experimentais do tempo de vida τ_{exp} juntamente com o tempo de vida radiativo τ_{rad} nos fornecem uma estimativa da eficiência quântica de emissão radiativa para determinado estado em estudo.

As medidas de tempo de vida em materiais via excitação óptica, devem ser realizadas de forma que o tempo de excitação seja muito menor que o tempo de vida do estado observado. Dessa forma, experimentos que utilizam fontes de excitação contínua, modulada externamente via moduladores mecânicos (chopper) não são adequados para experimentos envolvendo materiais dopados com Nd^{3+} pois o tempo de corte é próximo ou maior do que o tempo de vida do íon [43, 44, 45], sendo da ordem de centenas de micro-segundos no estado meta estável ${}^4F_{3/2}$ e de nano segundos em estados de mais alta energia em alguns materiais [46]. Em muitos casos os valores experimentais do tempo de vida são algumas ordens de grandeza abaixo dos valores calculados teoricamente.

As medidas de tempo de vida nas amostras de CMO e CVO dopadas com Nd^{3+} foram realizadas à temperatura ambiente nas regiões do infravermelho e visível. Para as medidas de tempo de vida na região do infravermelho, do estado ${}^4F_{3/2}$, a montagem experimental utilizada é mostrada na Figura 21. As amostras foram excitadas usando um laser de corante da Laser Analytical System bombeado pelo segundo harmônico de um laser pulsado de Nd:YAG BM Industries. O feixe visível do laser de corante laser na região de 710-750nm, foi usado para excitar os estados ${}^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$ do íon de Nd^{3+} . A detecção da emissão foi realizada usando focalizando o sinal de luminescência na entrada de um monocromador Jobin Ivon (~50 cm) equipado com uma rede de 600 ranhuras/mm e blaze em 1200nm e uma fotomultiplicadora refrigerada com N_2 líquido Hamamatsu R1767. A cinética de decaimento foi observada e gravada por um osciloscópio digital Lecroy 9410. As medidas foram realizadas ajustando a posição do monocromador na faixa correspondente ao comprimento de onda de emissão do estado ${}^4F_{3/2}$.

O tempo de vida na região visível, proveniente dos estados $^4D_{3/2}$, $^2P_{3/2}$ e $^4G_{7/2}$ após a excitação em 355nm foram obtidos excitando as amostras a partir do terceiro harmônico do laser de YAG:Nd³⁺ usando a montagem da Figura 20 e a curva de decaimento registrada diretamente no osciloscópio.

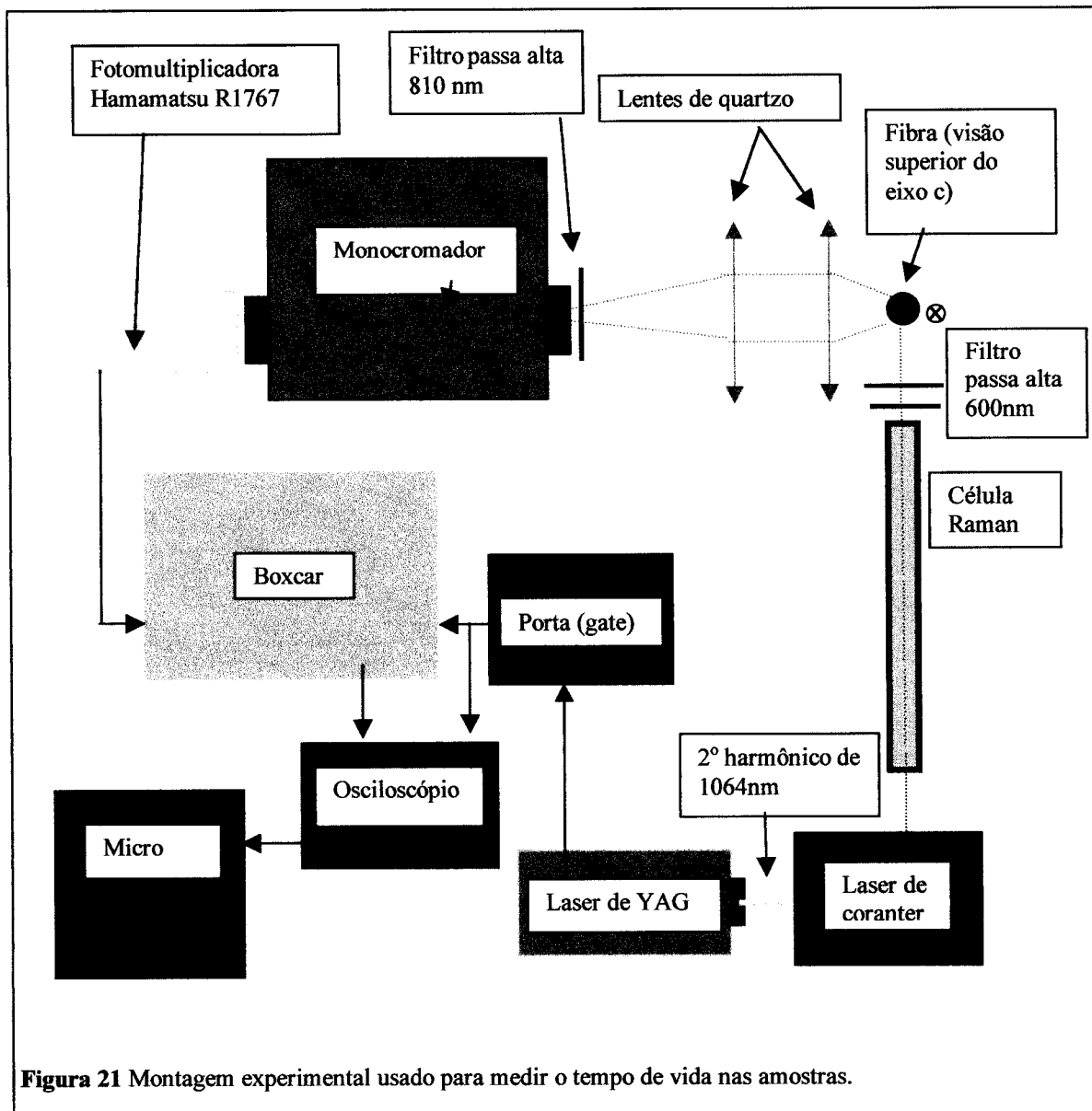


Figura 21 Montagem experimental usado para medir o tempo de vida nas amostras.

5.2.4 Absorção do estado excitado e emissão estimulada

Os experimentos de absorção do estado excitado e emissão estimulada possuem uma grande importância do ponto de vista de caracterização óptica, pois seus resultados informam diretamente, o potencial laser nas amostras. Os experimentos de absorção do estado excitado, associado aos resultados de emissão estimulada e os cálculos de Judd-Ofelt, permitem informar se uma determinada amostra possui ganho óptico ou não na região na qual se observa luminescência. Através desses experimentos aqui descritos, pode-se verificar quais estados participam dos mecanismos de absorção do estado excitado e em qual região podem ser observadas estas transições. Apesar de serem experimentos muito importantes do ponto de vista de espectroscopia óptica de materiais, são relativamente poucos os artigos que envolvem tais experimentos, devido à quantidade de instrumentos dispendiosos necessários para realizar tais experimentos e a dificuldade prática em construir ou calibrar corretamente tais montagens.

Os experimentos de absorção do estado excitado e emissão estimulada, foram medidos através de duas técnicas diferentes nas amostras de CMO:NdNbO_4 e CVO:Nd^{3+} , cada uma das técnicas possui suas vantagens particulares. A primeira técnica discutida aqui permite observar a emissão estimulada (SE) juntamente com a absorção do estado excitado (ESA), já a segunda técnica permite observar somente a absorção do estado excitado, porém, com uma resolução maior via o experimento de excitação do estado excitado (ESE). Ambas as técnicas usadas neste trabalho, serão discutidas detalhadamente.

5.2.4.1 Bombeio e feixe de provas contínuos em um esquema de dupla modulação

Esta técnica foi primeiramente empregada por Koetke e Huber [47] para cristais YAG dopados com Er^{3+} , e Doualan e outros, em cristais com íons de Mn^{5+} [48, 49]. Os resultados dessa técnica, associados aos resultados do espectro de seção de choque de absorção óptica, permitem obter o espectro de SE e ESA simultaneamente, em uma grande região do espectro, possibilitando identificar as regiões onde é possível obter ganho óptico, quando a emissão estimulada supera a absorção do estado excitado.

Esta montagem experimental foi construída em nosso laboratório para medir os cristais de CMO:NdNbO_4 e CVO:Nd^{3+} . Esta foi a primeira vez que a técnica foi realizada usando laser de diodo como fonte de excitação e aplicada a fibras. A técnica consiste em passar um feixe de prova, o qual deve ser contínuo e suave sem apresentar linhas finas de emissão, com intensidade I_0 em uma região da amostra, Este feixe deve ser modulado em uma frequência fixa f_1 , o qual é analisado por um monocromador e detectado por um detector que tenha um tempo de resposta compatível com $\frac{1}{f_1}$.

Simultaneamente, as amostras são excitadas por um laser contínuo, com intensidade I_b na mesma região onde o feixe de prova passa pela amostra, modulado com uma frequência f_2 de tal forma que a frequência de modulação do feixe de prova, seja muito menor que a modulação do feixe de bombeio, sendo $f_1 \gg f_2$. A resposta do sistema deverá aparecer na forma de um sinal de amplificação ou atenuação do sinal da lâmpada, de frequência f_1 , modulada em f_2 . Isso deve ocorrer em um sistema onde populamos um determinado estado $|x_1\rangle$, através da excitação óptica direta sob este estado ou através de estados superiores $|x_2\rangle$ via relaxação $|x_2\rangle \rightarrow |x_1\rangle$. Caso o feixe de prova tenha um comprimento de onda onde a amostra não possua absorção óptica via o estado fundamental, mas um comprimento correspondente a separação do estado $|x_1\rangle$ e o estado fundamental $|x_0\rangle$, este será amplificado através do mecanismo de emissão estimulada (SE) como mostrado no esquema da Figura 22. Se o comprimento de onda do feixe de prova tiver um comprimento de onda que corresponda a energia de separação dos estado excitado populado $|x_1\rangle$ e o estado excitado $|x_3\rangle$ este poderá ser

absorvido via a transição $|x_1\rangle \rightarrow |x_3\rangle$ e sofrerá uma atenuação, e neste caso teremos absorção do estado excitado (ESA).

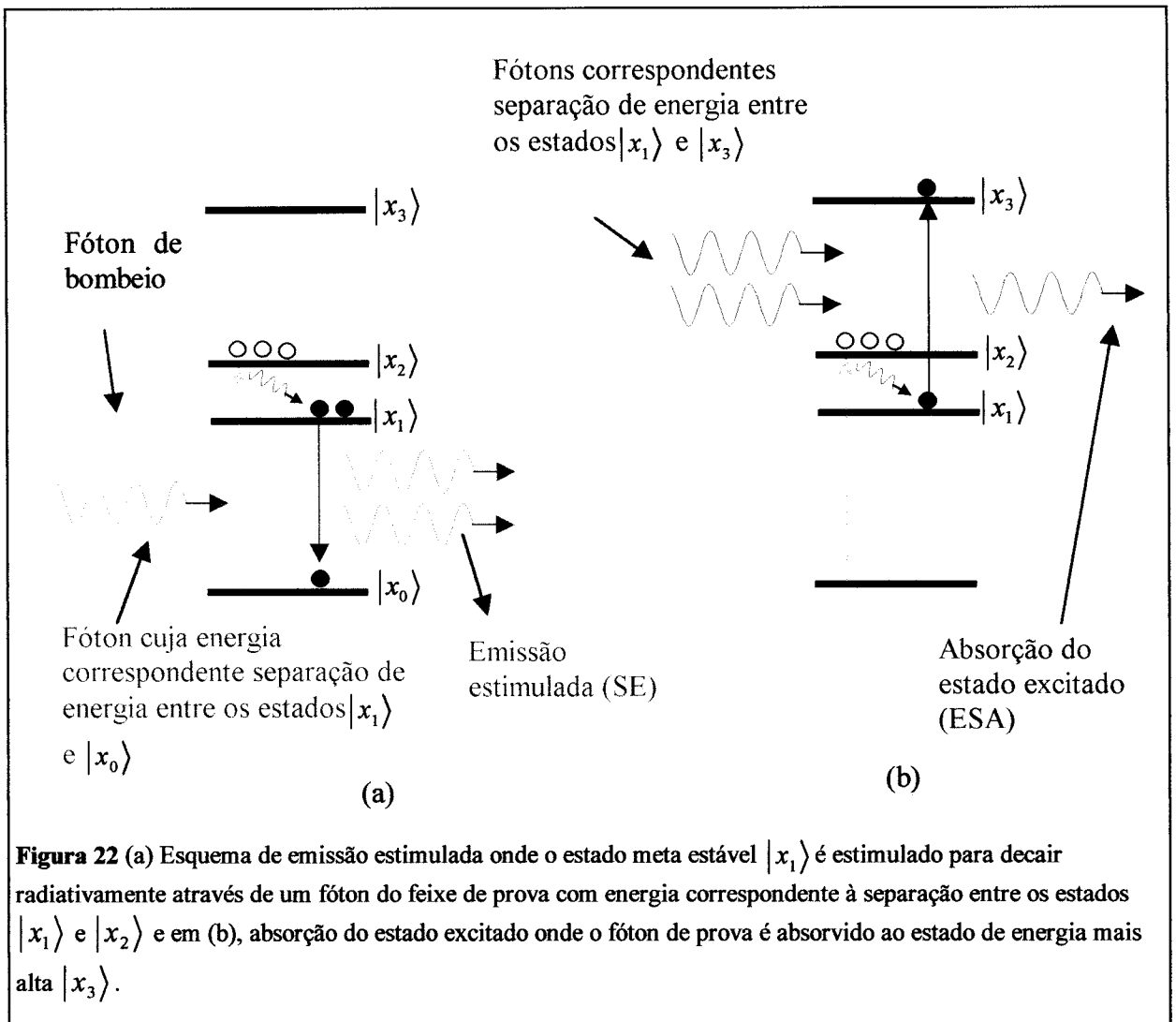


Figura 22 (a) Esquema de emissão estimulada onde o estado meta estável $|x_1\rangle$ é estimulado para decair radiativamente através de um fóton do feixe de prova com energia correspondente à separação entre os estados $|x_1\rangle$ e $|x_2\rangle$ e em (b), absorção do estado excitado onde o fóton de prova é absorvido ao estado de energia mais alta $|x_3\rangle$.

Quando o material não está sendo bombeado, o feixe de prova, caso tenha um comprimento de onda que coincida com a absorção do estado fundamental, será absorvido de acordo com a lei de Lambert-Beer[47, 50], conforme mostrado na equação(8) da seção 4.1, e sua intensidade final $I_u=I_f$ será:

$$I_u = I_0 \exp(-\sigma_{GSA}NL) \quad (31)$$

onde σ_{GSA} é a seção de choque do estado fundamental, N a concentração do elemento absorvedor e L o comprimento da amostra. Quando o material em estudo está submetido à excitação óptica na mesma região onde o feixe de prova excita a amostra, teremos uma atenuação na resposta da absorção óptica devido a uma diminuição da população do estado fundamental e neste caso, a equação (31) ficará da forma:

$$I_p = I_0 \exp[-\sigma_{GSA}(N - N_e)L^*] \quad (32)$$

onde $N_e = \sum_i N_i$ representa a soma sobre todos os estados populados i , N_i é a densidade de população de cada estado i e N_e representa a densidade de excitação total. Para a situação onde poderemos ter ESA, SE ou GSA a equação (32) fica da forma:

$$I_p = I_0 \exp[-\sigma_{GSA}(N - N_e)L + \sum_i \left(\frac{N_i}{N_e} \right) (\sigma_{SE,i} - \sigma_{ESA,i}) N_e L^*] \quad (33)$$

Onde σ_{GSA} , σ_{ESA} e σ_{SE} são as seções de choque da absorção do estado fundamental, absorção do estado excitado e emissão estimulada, respectivamente e L^* , diferente de L , representa o comprimento da amostra excitada com intensidade I_p . Combinando as equações (31) e (33), temos[51, 52]:

$$\ln \left[1 + \frac{(I_p - I_u)}{I_u} \right] = N_e L^* \left[\sigma_{GSA} + \sum_i \left(\frac{N_i}{N_e} \right) (\sigma_{SE,i} - \sigma_{ESA,i}) \right] \quad (34)$$

A equação (34) representa a condição geral para todos os sistemas que podem apresentar SE, GSA ou ESA. No caso em que bombeamos as amostras com um laser contínuo cuja potência é relativamente baixa (algumas centenas de mW) as mudanças que ocorrem no feixe de prova quando este passa pela amostra são muito pequenas, e por isso torna-se muito complicado detectar as pequenas alterações entre as intensidades devido a esta diferença $I_p - I_u$ ser da ordem do ruído do sistema.

Para aumentar a relação entre o sinal e o ruído, utilizamos um esquema que emprega dupla modulação utilizando dois amplificadores lock-in Stanford Research RS232. O primeiro lock-in é sincronizado com o modulador óptico mecânico (chopper)

New Focus 3501, operando em uma frequência de 1 KHz, que modula o sinal do feixe de prova que vem de uma lâmpada de tungstênio alógena de 250 W cujo espectro é contínuo, e abrange o comprimento de onda desde o infravermelho até o visível. O feixe de bombeio é também modulado por um outro modulador opto- mecânico, porém, com uma frequência muito menor do que o primeiro, em torno de 10 Hz o qual é sincronizado a um segundo lock-in, cuja entrada é ligada à saída do primeiro lock-in. dessa forma, o primeiro termo da equação (34) pode ser aproximado da forma:

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta I}{I_u}\right) \approx \frac{\Delta I}{I_u} \quad (35)$$

Como o sinal de saída do primeiro lock-in é ligado a entrada do pré-amplificador do segundo lock-in, há uma amplificação no sinal do sistema de tal forma que:

$$\Delta I' = \Lambda \Delta I \quad (36)$$

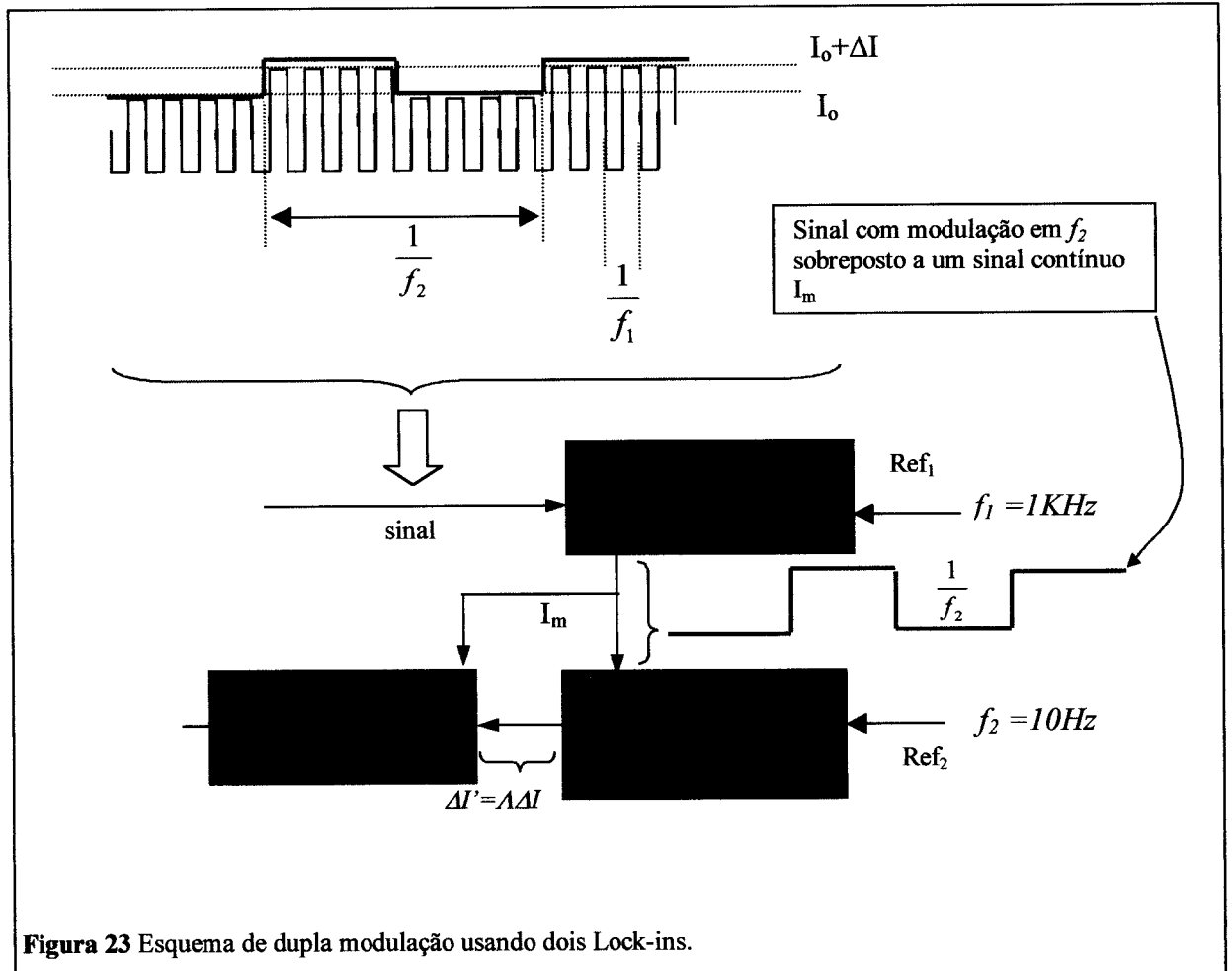
Onde Λ é o fator de amplificação do lock-in.

Devido as diferenças de $I_p - I_u$ serem pequenas, a intensidade de saída do primeiro lock-in, que é a média temporal dos sinais de $I_0 \pm \Delta I$, assim, o denominador I_u da equação (36) pode ser aproximado da forma: $I_u \approx I_m$ onde I_m é a intensidade média da saída do primeiro lock-in. A equação (34) fica então:

$$\frac{\Delta I'}{I_m} = (\Lambda N_e L^*) \left[\sigma_{GSA} + \sum_i \left(\frac{N_i}{N_e} \right) (\sigma_{SE,i} - \sigma_{ESA,i}) \right] \quad (37)$$

A Figura 23 mostra o esquema de ligação dos dois lock-in's e um esquema mostrando a representação do sinal do detector, modulados em frequência f_1 e f_2 . O computador deve registrar a razão das intensidades $\Delta I'$ e I_m . Um dos pontos críticos do experimento é o ajuste da constante de tempo do primeiro lock-in[53], o qual deve ser ajustada para que as variações de intensidade $\Delta I'$, modulada em uma frequência f_2 cheguem ao segundo lock-in, portanto a constante de tempo deve ser menor que o período $\frac{1}{f_2}$.

Para os casos aqui estudados, só estaremos observando um estado meta estável, dessa forma $N_i=N_e=1$ e a equação (37) fica resumida da forma:



$$\frac{\Delta I'}{I_m} = \Lambda NL * (\sigma_{GSA} + \sigma_{SE,i} - \sigma_{ESA,i}) \quad (38)$$

A Figura 24 mostra o esquema completo do experimento. As fibras foram polidas nas direções paralelas e perpendicular ao eixo “c” e as superfícies polidas colocadas entre dois “pin holes” de 500 μm alinhados, no eixo focal de uma objetiva de câmara CCD, com distancia focal de 5 a 8 mm, usada para focalizar o feixe da lâmpada na amostra. Após a passagem, o feixe de luz é focalizado na entrada do monocromador Thermo-monospec 27 e a saída é lida por um detector de PbS ambiente. Para bombear as amostras, foi utilizada um laser de diodo de 810 nm com 500 mW de potência.

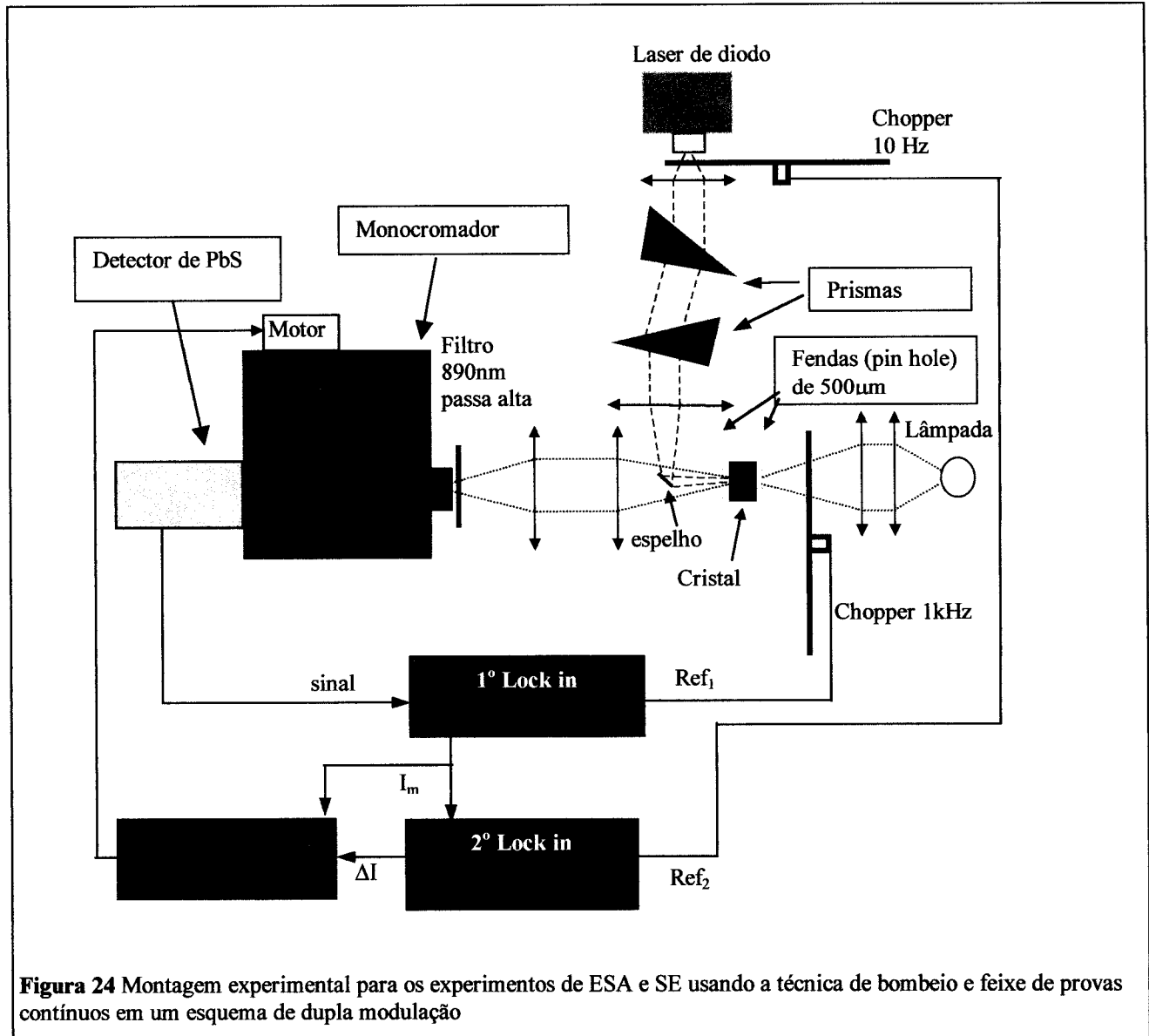
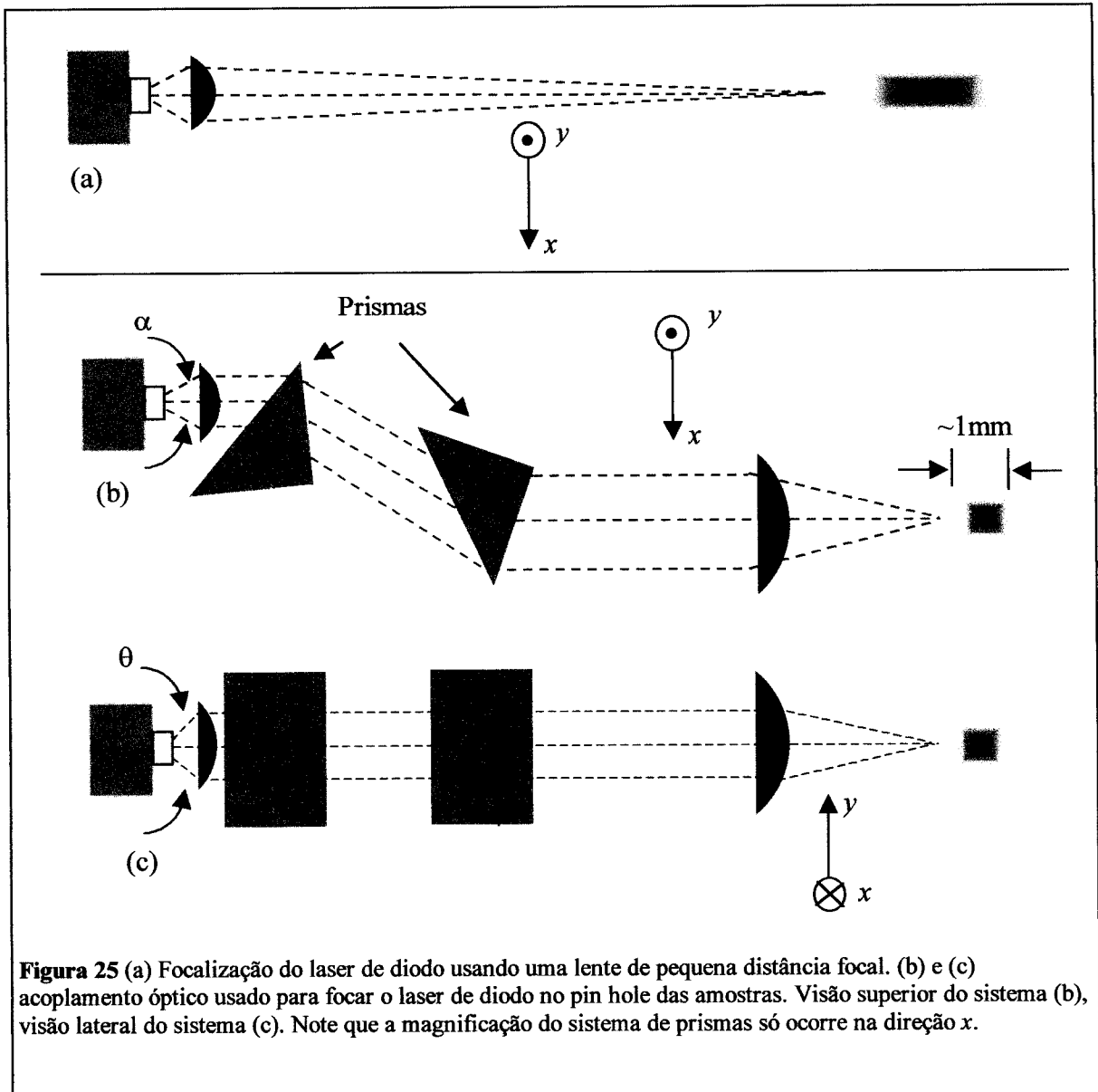


Figura 24 Montagem experimental para os experimentos de ESA e SE usando a técnica de bombeio e feixe de provas contínuos em um esquema de dupla modulação

O feixe do laser de diodo, por apresentar uma alta divergência, cuja abertura no plano horizontal e vertical são distintas, não pode ser focalizado pontualmente por um sistema simples de lentes convergentes (Figura 25a); assim, teve de ser construído um sistema óptico para focar o laser sobre o “pin hole” usando um conjunto de lentes e prismas anamorficos[54]. Na frente do laser de diodo, foi colocada uma lente usada em objetiva de microscópio, com distância focal de 3mm, conseguindo assim uma colimação do feixe de laser, em seguida foi usado um conjunto de prismas anamorficos, produzindo uma magnificação na direção x (horizontal) ajustável, de tal forma que na saída tenhamos um feixe de laser um perfil quadrado. Em seguida, usamos uma lente de distância focal de 50 mm para focalizar o feixe na entrada do pin hole, como mostrado

na Figura 25 (b), (c). O foco do laser de diodo foi desviado por um pequeno espelho de 2x2mm de dimensão, colocado na frente da amostra. O feixe de bombeio foi alinhado

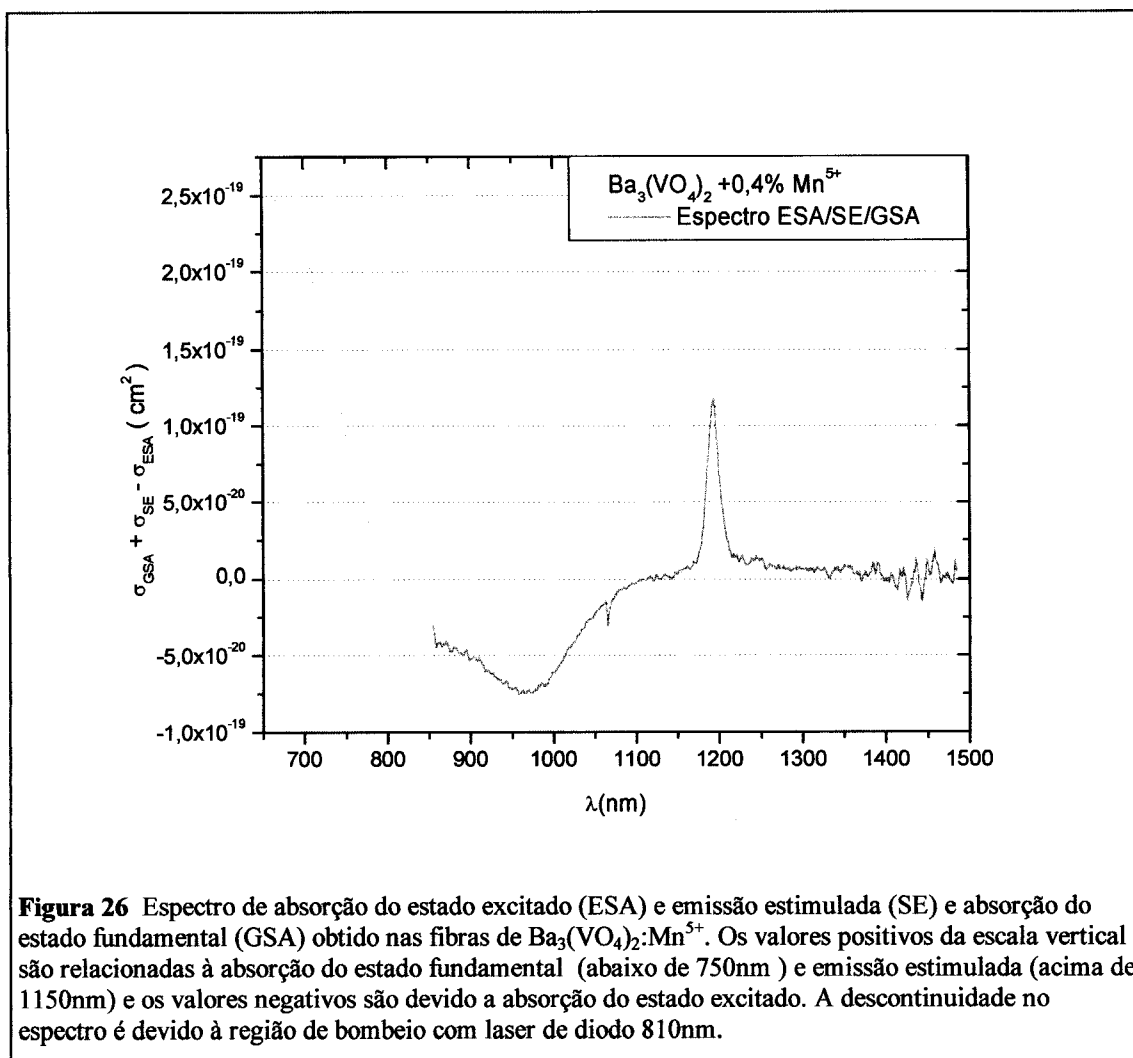


de modo a coincidir com o caminho óptico do feixe de prova, este alinhamento também é muito crítico para a realização do experimento, uma vez que todo volume na amostra percorrido pelo feixe de prova deverá ser excitado.

5.2.4.1.1 Calibração do sistema

Para a calibração do sistema, foram usadas fibras de $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Mn}^{5+}$ dopadas com 0.4% at. de Mn^{5+} [48]. Estas amostras foram escolhidas preferencialmente por possuir, altas seções de choque de absorção óptica e emissão estimulada e pelo longo tempo de vida de emissão do Mn^{5+} , de $430\mu\text{s}$ como observado nestes materiais crescidos por Czochralski [49, 55], o que favorece um aumento populacional no estado meta estável, facilitando a observação dos sinais de ESA, SE e GSA.

A Figura 26 mostra o espectro de GSA, SE e ESA da amostra de $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Mn}^{5+}$ obtido pela montagem da Figura 24. A checagem do sistema, além da comparação com os resultados da literatura, é feita sintonizando o monocromador na região do pico da emissão estimulada (Figura 26) em 1200nm e interrompendo o feixe de prova, neste caso o sinal no segundo lock-in deve ir para zero. Interrompendo o feixe



de bombeio, do laser de diodo, na amostra, o sinal no segundo lock-in também deve ser zero. Esta checagem deve ser feita para assegurar que o experimento esteja realmente

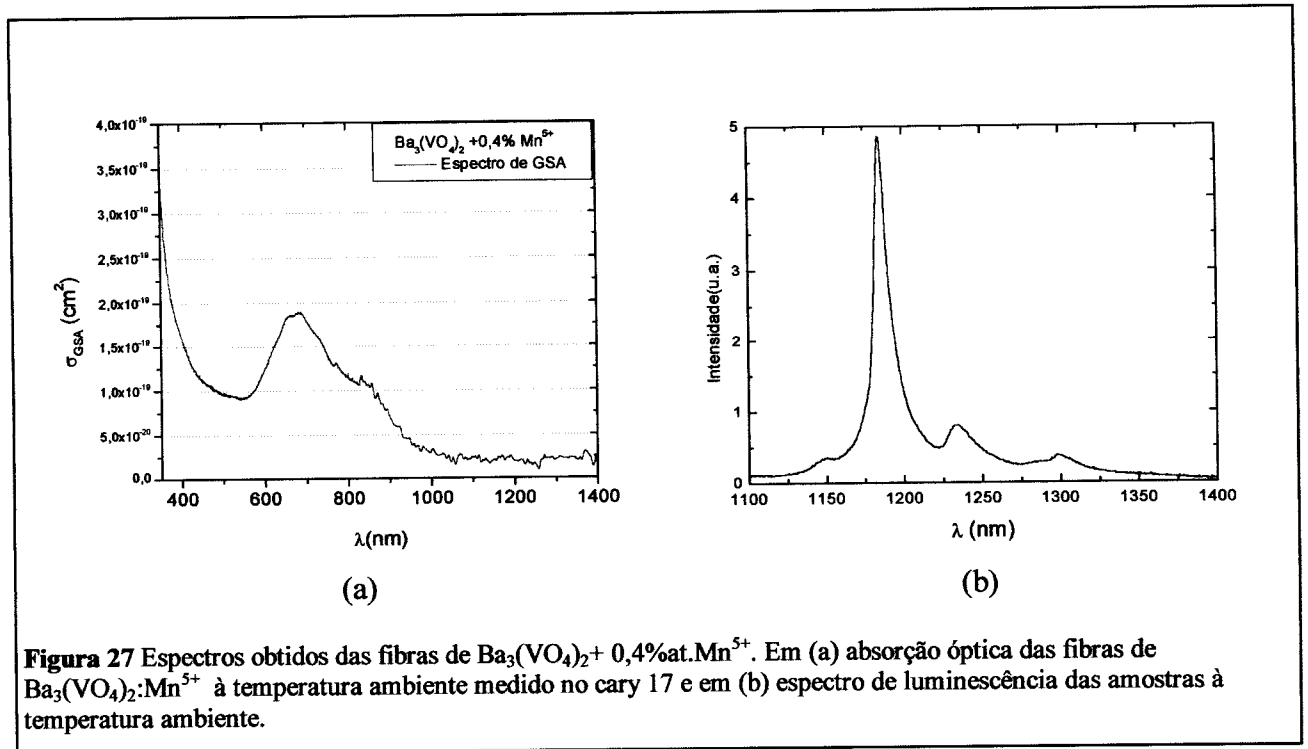


Figura 27 Espectros obtidos das fibras de Ba₃(VO₄)₂+ 0,4%at.Mn⁵⁺. Em (a) absorção óptica das fibras de Ba₃(VO₄)₂:Mn⁵⁺ à temperatura ambiente medido no cary 17 e em (b) espectro de luminescência das amostras à temperatura ambiente.

filtrando o sinal de emissão espontânea e que o sinal observado é realmente devido à emissão estimulada.

A calibração do sistema para se obter as constantes ΛNL^* da equação(38) e os valores das seções de choque de emissão estimulada e da absorção do estado excitado, é feita medindo previamente o espectro de absorção óptica e o espectro de luminescência, conforme mostrado na Figura 27. Assim, nas regiões do espectro onde não há luminescência, não haverá também emissão estimulada, e na região do espectro onde não se observa luminescência, mas que apresenta sinal positivo de $\frac{\Delta I'}{I_m}$, e que coincida com a região do espectro onde há absorção óptica do estado fundamental, pode-se afirmar que o sinal observado trata-se da absorção do estado (39) fundamental (GSA). Uma vez que σ_{GSA} e σ_{SE} possuem o mesmo módulo observando a equação (38) nestas condições, fica da forma:

$$\frac{\Delta I'}{I_m} = \Lambda NL^* \sigma_{GSA}$$

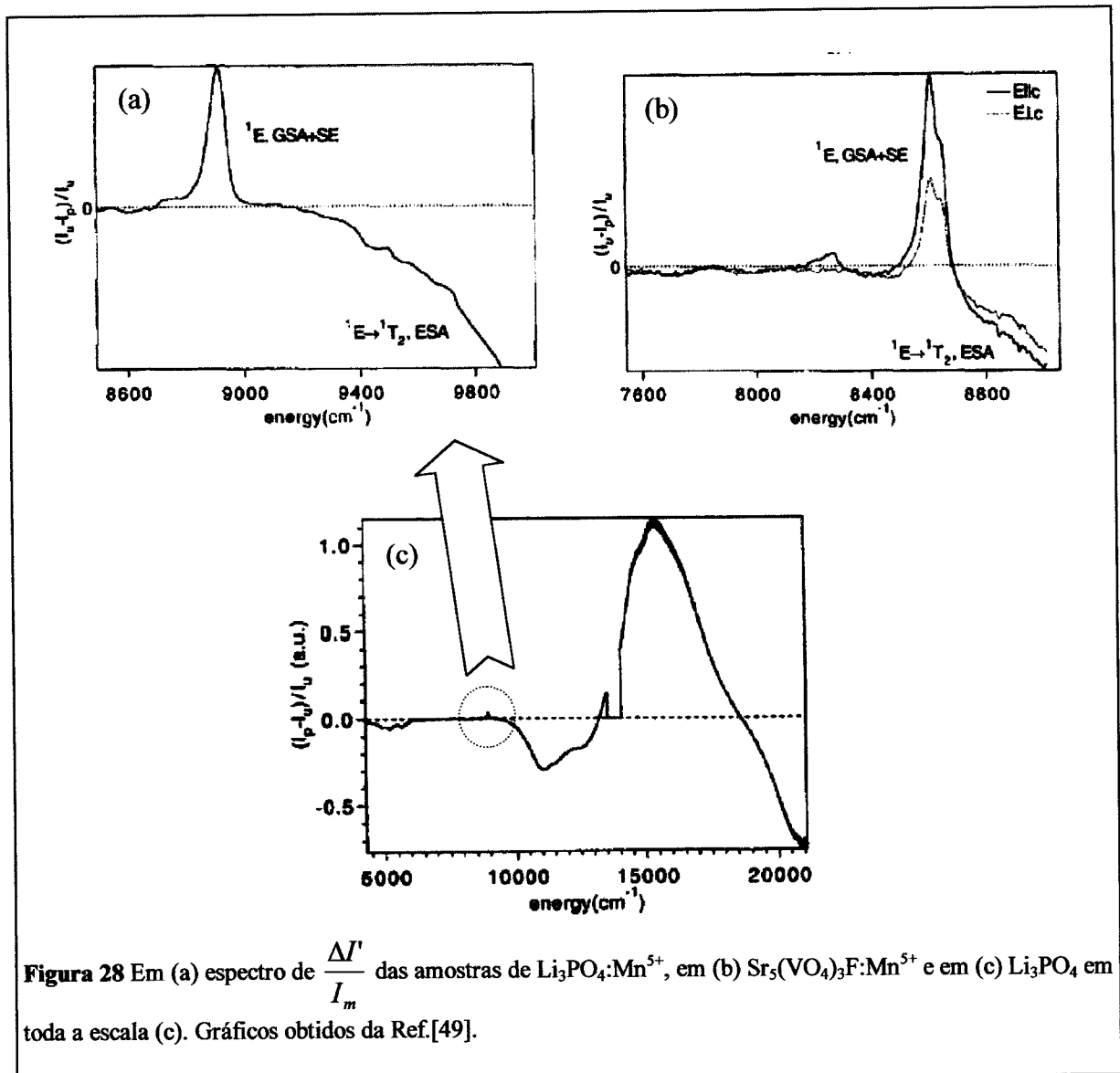
A quantidade ΔNL^* pode ser melhor obtida tomando a área do espectro de seção de choque de absorção óptica na região onde não há sinal de luminescência e de absorção do estado excitado[53]:

(40)

$$\Delta NL^* = \frac{\int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \frac{\Delta I'}{I_m} d\lambda}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \sigma_{GSA} d\lambda}$$

Onde λ_i e λ_f são os comprimentos de onda inicial e final, respectivamente, da região do espectro de absorção óptica. Para o nosso caso, a calibração do espectro foi feita tomando a região de 650 a 750nm do espectro das Figura 26 e Figura 27(a).

Podemos observar portanto, que as amostras de $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Mn}^{5+}$ possuem absorção do estado excitado na região de 750 a 1100 nm e uma região de emissão estimulada em 1200nm. Estes dados conferem tanto na forma do espectro, como no valor absoluto da seção de choque de emissão estimulada, conforme pode ser verificado na Figura 28 e ref. [49, 55, 56], esta comparação pode ser feita devido a simetria do íon Mn^{5+} nos materiais $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_2$ e Li_3PO_4 serem tetraédricas (perturbadas para baixa simetria C_3), sendo que o Mn^{5+} ocupa o sítio do V^{5+} ou P^{5+} . Dessa forma, os valores da seção de choque no pico máximo de emissão do Mn^{5+} nestas matrizes são:



$$\sigma_{SE}=1,18 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ Conforme Figura 26}$$

e

$$\sigma_{SE}=1,1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ conforme ref[55] para cristais de Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$$

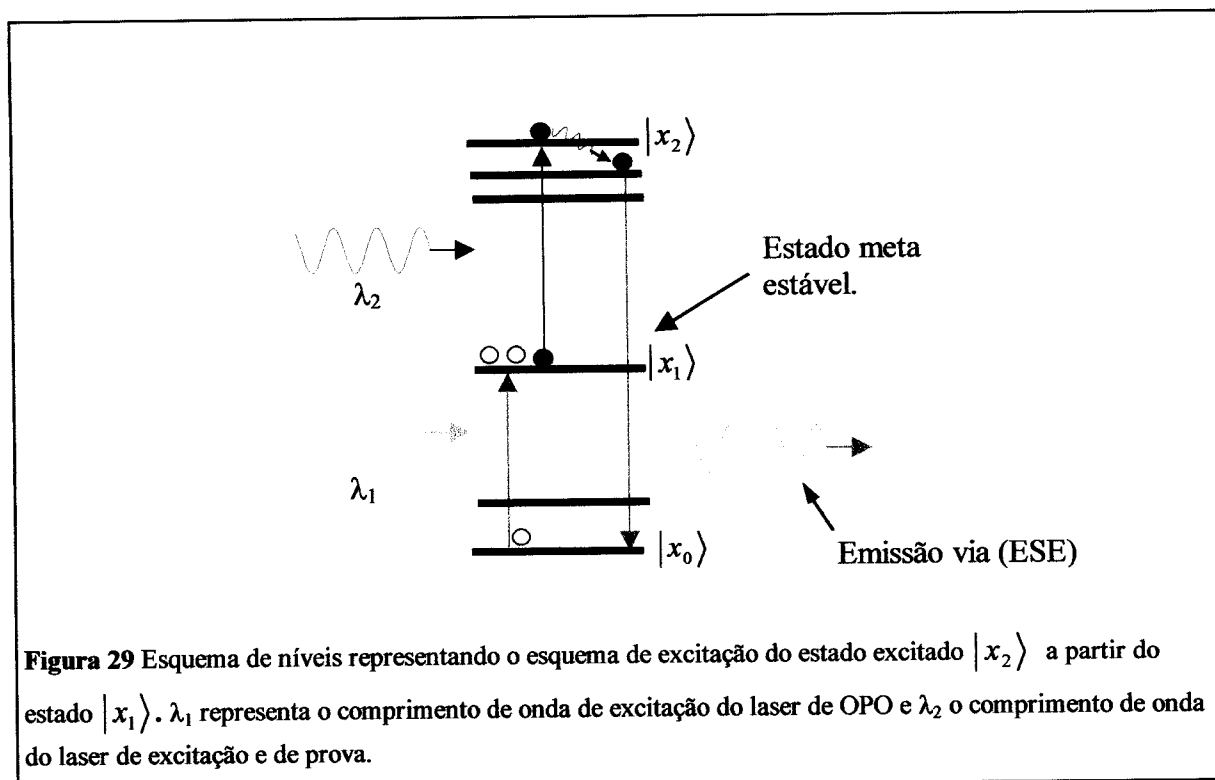
Para os cristais CVO e CMO dopados com Nd^{3+} o procedimento usado para calibração é semelhante, entretanto, o experimento é mais complicado de se observar estes sinais, uma vez que o tempo de vida do estado meta estável do Nd^{3+} ($^4\text{F}_{3/2}$) é menor do que nas amostras de $\text{BVO}:\text{Mn}^{5+}$, necessitando portanto de uma sensibilidade maior no segundo lock-in e como consequência diminuindo a relação sinal/ruído.

As limitações desta técnica ocorrem quando queremos precisar o valor da absorção do estado excitado, em uma posição do espectro que coincida com a região de emissão estimulada. Neste caso é necessário subtrair o espectro contendo ESA e SE do espectro de luminescência calibrado em termos de seção de choque. Entretanto, tal procedimento se torna difícil quando a magnitude da seção de choque de emissão é muito maior do que a absorção do estado excitado, isso ocorre em alguns estados do Nd^{3+} , que veremos nas seções a seguir.

5.2.4.2 Absorção do estado excitado pela técnica de excitação do estado excitado

A técnica de excitação do estado excitado (ESE), cujo experimento foi realizado na Universidade Claude Bernard Lyon 1 em Lyon- Fr, consiste em popular um estado meta estável $|x_1\rangle$ e a partir desse, promover a excitação a estados superiores $|x_1\rangle \rightarrow |x_{2,3,\dots,n}\rangle$ e medir a luminescência destes para o estado fundamental $|x_0\rangle$, conforme mostrado no esquema da Figura 29. Dessa forma, mesmo que haja emissão estimulada na mesma região da absorção do estado excitado, pode-se isolar este espectro através da excitação do estado excitado. Nesta técnica, o próprio feixe de bombeio, λ_2 é usado como feixe de prova, utilizando dois lasers para excitar a amostra, conforme a descrição a seguir.

O experimento realizado por esta técnica, teve como objetivo medir a absorção do estado excitado na principal região laser dos materiais envolvendo Nd^{3+} , em torno de 1060nm, envolvendo a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Para realizar este experimento, as amostras foram posicionadas na frente de um monocromador Jobin Yvon HR250 e excitadas com um laser OPO da BM Industries, sintonizado em 890nm, bombeado pelo 3º harmônico de um laser pulsado da Continuum, para popular o estado meta estável



${}^4F_{3/2}$ do íon de Nd^{3+} . Simultaneamente a amostra é excitada também por um outro sistema, composto de uma célula Raman, um laser de corante, bombeado pelo segundo harmônico de um laser pulsado da BM Industries. O feixe infravermelho, usado para excitar as amostras, foi obtido através das emissões Stokes IR de uma célula de gás Raman contendo H_2 puro, excitada por um laser de corante em 740nm cuja emissão foi obtida através da mistura dos corantes Rh 590 e Rh 610. Os pulsos de laser, com energias de $\sim 3mJ$ para os dois feixes, foram sincronizados a partir de um Boxcar SR 280 controlando dois geradores de pulsos, usados para disparar os lasers. A sincronia dos pulsos dos lasers de excitação e bombeio foi feito estabelecendo o disparo do laser de excitação $5\mu s$ após o disparo do feixe de bombeio (usado para popular o estado ${}^4F_{3/2}$). A Figura 30 mostra o esquema do experimento.

O espectro de ESE foi obtido varrendo o comprimento de onda de excitação do laser de corante na faixa de 710 a 770nm, e obtendo a emissão Stokes da célula Raman de H_2 , na faixa de 1030 a 1120nm correspondendo a excitação do estado excitado ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$, conforme a relação:

$$\frac{1}{\lambda_{IR}} = \frac{1}{\lambda_{visível}} - 4155 \text{ cm}^{-1} \quad (41)$$

O sinal de emissão em torno de 610nm, da transição ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, foi obtido fixando o monocromador nesta posição e monitorando o sinal na saída com uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo 1477 e medindo a emissão proveniente do estado. Dessa forma, obtivemos o espectro de ESE, a partir da excitação do estado ${}^4F_{3/2}$.

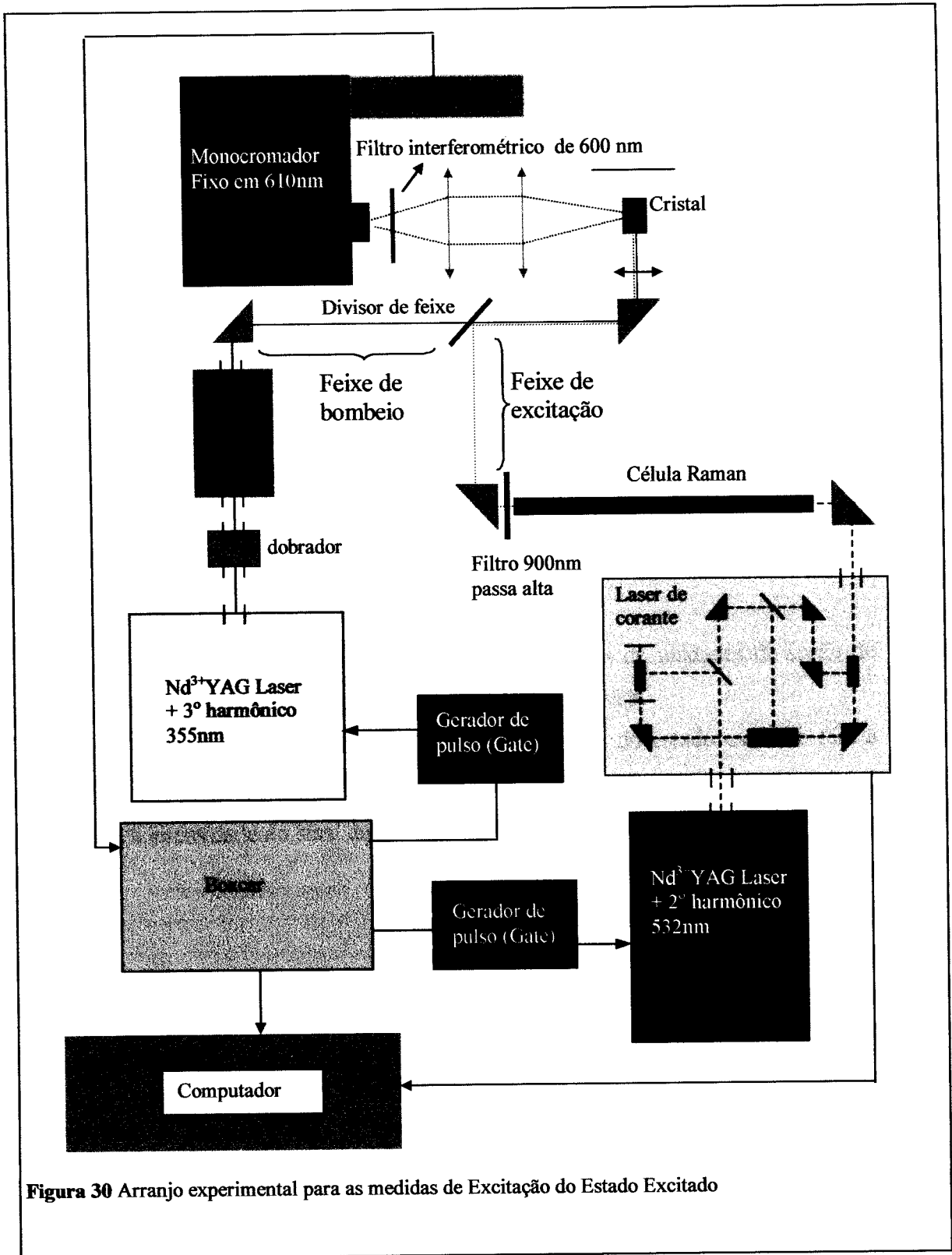


Figura 30 Arranjo experimental para as medidas de Excitação do Estado Excitado

5.2.4.2.1 Calibração Judd-Ofelt dos espectros de ESE

Os espectros de ESE podem ser calibrados em termos de unidades de seção de choque seguindo alguns conceitos básicos da teoria de Judd Ofelt.

É razoável supor que a seção de choque de absorção do estado excitado terá a forma do gráfico de intensidade obtido pelo experimento. Assim a seção de choque é proporcional a intensidade do sinal de ESE observado:

$$\sigma_{ESA} = aI_{ESE} \quad (42)$$

onde a é a constante de proporcionalidade. Através da intensidade de transição anteriormente definida, pode-se deduzir que:

$$S(J \rightarrow J') = \frac{27}{4\pi^2} \frac{1}{\alpha_f} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{2J+1}{N} \times \bar{\lambda}^{-1} \int_{J \rightarrow J'} \alpha(\lambda) d\lambda \quad (43)$$

onde α_f é o coeficiente de absorção, $\alpha_f = e^2 / \hbar c = 1/137$ conhecida como constante de estrutura fina; logo:

$$S_{calc}(J \rightarrow J') = \frac{27}{4\pi^2} \frac{1}{\alpha_f} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} (2J+1) \times \bar{\lambda}^{-1} \sigma_{ESA} \quad (44)$$

Ou

$$\sigma_{ESA} = \frac{1}{\lambda} C(n) S_{calc}(J \rightarrow J') \quad (45)$$

$$\text{sendo que } C(n) = \frac{4\pi^2 \alpha_f}{27} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{1}{2J+1}$$

e

$$S_{calc}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle J \| U^{(t)} \| J' \rangle \right|^2 \quad (46)$$

Dessa forma, comparando a equação (45) com a equação (42), e normalizando a intensidade I_{ESE} pela área sobre a curva, temos:

$$a = \frac{C(n)S_{calc}}{\lambda I_{ESE}}; \quad (47)$$

$$a' = C(n)S_{calc} \frac{\int I_{ESE} d\lambda}{\lambda I_{ESE}} = \frac{S_{calc}}{S_{exp}}$$

Assim, podemos calibrar o espectro de absorção do estado excitado, através da excitação do estado excitado, pela relação [57, 58]:

$$\sigma_{ESA} = \frac{S_{calc}}{S_{exp}} I_{ESE} \quad (48)$$

Dessa forma, o espectro de ESA pode ser identificado a partir do espectro de ESE e isolado do espectro de SE garantindo uma precisão superior nas medidas de ESA. Este experimento mostrou-se muito sensível para as medidas de ESE nas amostras contendo Nd^{3+} , na região laser. A razão para isso deve-se ao uso de lasers pulsados, com alta potência, garantindo uma boa inversão de população no estado meta estável ${}^4F_{3/2}$.

5.3 Espectroscopia multisítios

Os experimentos de excitação óptica foram realizados junto a Universidade de Lyon 1 em Lyon-Fr e tiveram como objetivo identificar, quantificar e caracterizar os sítios de Nd^{3+} nas amostras de CVO e CMO. As características multisítios são esperadas nessas amostras, devido à substituição do cátion divalente por um cátion trivalente (no nosso caso, a substituição do íon Ca^{2+} pelo íon Nd^{3+}) a qual necessita de um mecanismo compensador de carga para assegurar a neutralidade da rede e aumentar a eficiência de incorporação do íon dopante. Esta associação, chamada “isomorfismo heterovalente” traz como consequência a formação de vários multisítios devido às várias acomodações distintas possíveis do íon compensador de carga e o íon ativo [59, 60 e 61]. Este é o caso do CMO:NdNbO_4 cujo efeito já foi observado por alguns autores como Ducan [16] e Blistanov [60]. Este efeito é refletido no alargamento das bandas de emissão e absorção óptica nestes materiais.

Descreveremos a seguir o procedimento experimental para identificar os multisítios observados nas amostras de CMO:NdNbO_4 e CVO:Nd^{3+} . Entretanto, nas amostras de CVO:Nd^{3+} a grande diversidade de sítios que estes experimentos indicaram, impossibilitou que pudessem ser identificados e caracterizados, conforme será discutido no capítulo 6.

Todas as medidas relacionadas à excitação óptica, foram realizadas com as amostras fixadas com tinta prata, em um criostato de hélio líquido, resfriado a 15 K e a excitação óptica foi realizada com a radiação obtida de um laser de corante, bombeado por um laser de YAG:Nd^{3+} . O feixe do laser de corante, com emissão sintonizável na região do vermelho foi usado para bombear uma célula Raman de H_2 , cuja emissão Stokes foi usada para excitar as amostras. O feixe de excitação pôde ser sintonizado pelo laser de corante na região de 850 a 890nm, com uma largura de linha de $0,2\text{cm}^{-1}$ e energia de 0,5mJ por pulso. O sinal de infravermelho emitido pelas amostras foi processado por um Boxcar Stanford Research RS250 e analisado por um osciloscópio Lecroy 9400 cujo espectro foi gravado em um microcomputador conectado a estes instrumentos.

5.3.1 Excitação óptica

Os espectros de excitação foram realizados no nível stark $^4F_{3/2}$, varrendo a excitação de 850 a 885nm e observando a emissão integrada da amostra, usando um detector de Ge à temperatura ambiente e filtrando o sinal de emissão com um filtro DJ 1160, isolando assim somente o sinal infravermelho. Este procedimento permitiu verificar o número de sítios diferentes nas amostras. O esquema desse experimento é mostrado na Figura 31. O espectro obtido assemelha-se ao espectro de absorção óptica a

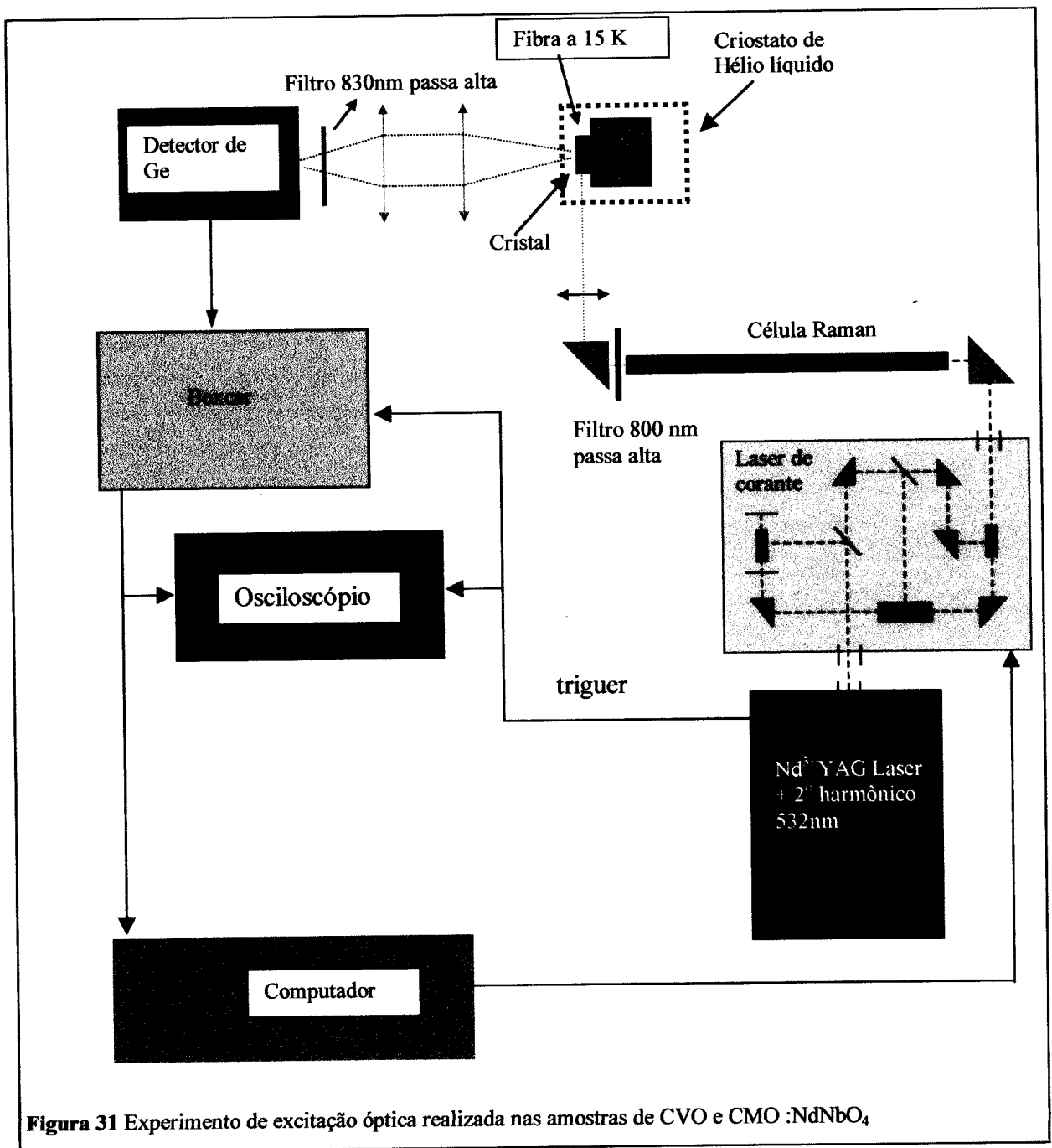


Figura 31 Experimento de excitação óptica realizada nas amostras de CVO e CMO :NdNbO₄

baixa temperatura nessa mesma região, com a diferença que usando o experimento de excitação, conseguimos uma resolução no espectro muito superior do que no espectro de absorção óptica, devido à estreita largura espectral do laser de corante.

5.3.2 Seleção de sítios por excitação laser

Este experimento permite distinguir com mais exatidão cada um dos sítios existentes nas amostras, além de identificar cada uma das componentes starks do nível ${}^4F_{3/2}$ (o nível ${}^4F_{3/2}$ possui duas componentes, nomeadas aqui como sendo R_1 e R_2 em ordem crescente de energia). Além dessas informações, as posições e a separação desses sub níveis nos dão informações sobre o campo cristalino que atua, em cada sítio sobre cada íon de Nd^{3+} .

A montagem desse experimento seguiu um procedimento semelhante ao anterior, conforme mostrado na Figura 32, adicionando na frente da amostra um monocromador Jobin Yvon HRS2 com uma rede de 600 linhas/mm e um detetor de germânio refrigerado a 77K. Tomando como base o espectro obtido na excitação óptica, sintonizamos o comprimento de onda de excitação do laser de corante sobre um dos picos observados, pertencente ao grupo de sub níveis starks R_1 . Sintonizamos o monocromador até obtermos, na região entre 1030 a 1100nm o pico de emissão mais intenso e fixando-o nesta posição (conforme mostrado do diagrama de níveis simplificado da Figura 15. Foi realizado então a varredura de excitação de 850 a 885nm e obtivemos assim o espectro de excitação revelando as componentes starks R_1 e R_2 do nível ${}^4F_{3/2}$. Este procedimento foi repetido para cada uma das bandas identificadas no espectro de excitação.

Algumas regiões de emissão da amostra, entre 1030 e 1100nm, onde a posição do monocromador foi fixada, a excitação revelou a existência de mais de dois picos. Isso indica que na região observada há emissão de mais de um sítio de Nd^{3+} . Sintonizamos então uma nova posição da emissão do sítio em análise no monocromador e repetimos o procedimento.

5.3.3 Luminescência seletiva a 15K

Após identificado cada um dos sítios, fixamos o comprimento de onda de excitação do laser de corante sobre cada sítio pertencente ao subnível $^4F_{3/2}(R_1)$ identificado anteriormente e realizamos varredura do espectro, de 1050 a 1150nm, controlando o comprimento de onda do monocromador e monitorando a intensidade de

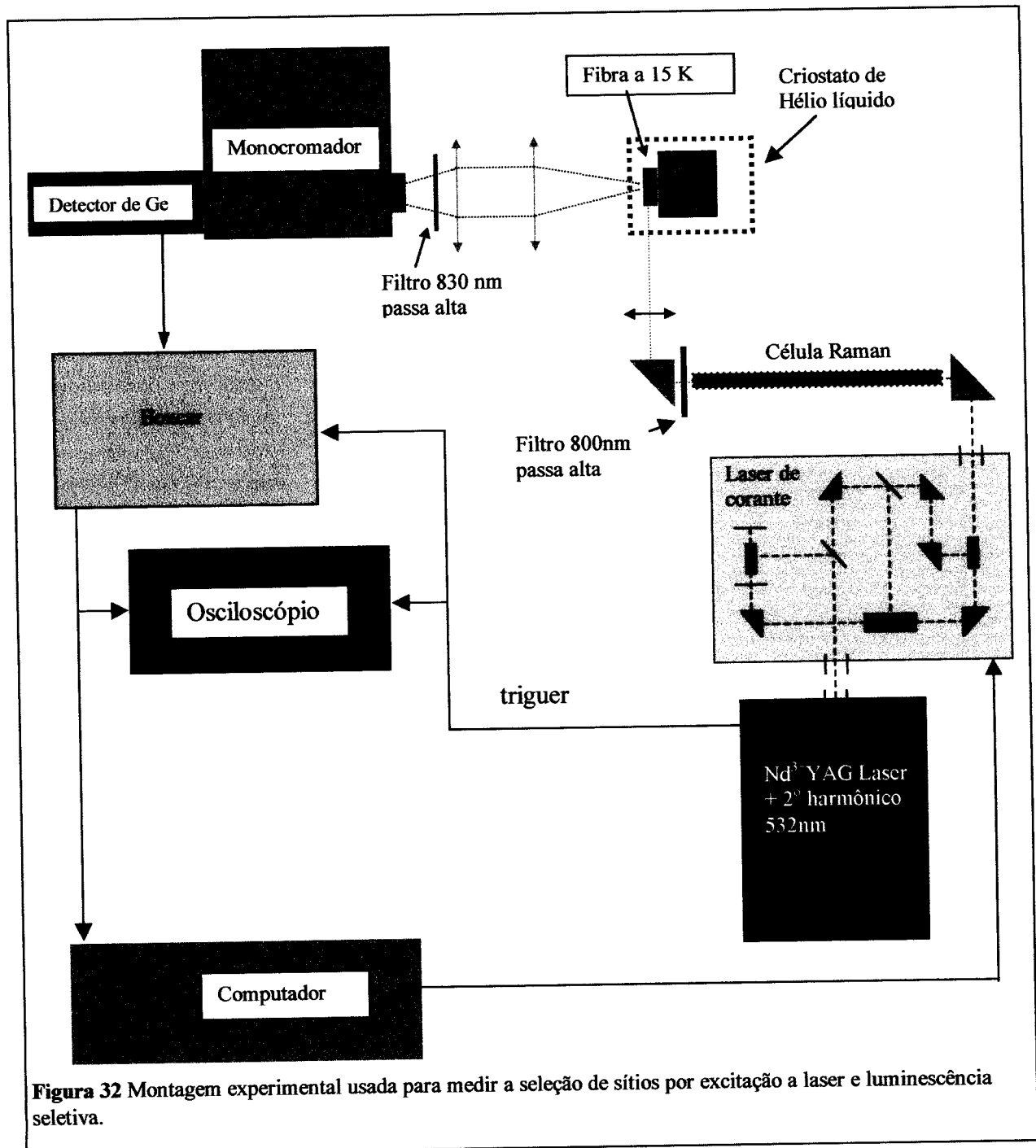


Figura 32 Montagem experimental usada para medir a seleção de sítios por excitação a laser e luminescência seletiva.

resposta no detetor, conforme mostrado na Figura 32. Este procedimento nos permite observar o espectro de emissão oriunda de cada sítio. Para esta configuração, e a esta temperatura, somente a transição do sub nível ${}^4F_{3/2}(R_1)$ para os seis sub níveis starks do nível ${}^4I_{11/2}(Z_{1, 2, 3...6})$ é possível, eliminando qualquer possibilidade de emissão do sub nível ${}^4F_{3/2}(R_2)$ o qual não pode ser populado termicamente. Assim é esperado um espectro contendo seis bandas de emissão óptica. Entretanto, excitando em alguns sítios obtivemos um espectro contendo mais de seis bandas, indicando que tal comprimento de onda de excitação atua sobre mais de um sítio. Varremos então o comprimento de onda de excitação, dentro do grupo de bandas pertencentes ao sub nível ${}^4F_{3/2}(R_1)$, com um passo de 2,5 Å e registra-se o espectro de luminescência para cada passo. A seqüência de posição dos picos de luminescência nos permitiu isolar o espectro de emissão de cada um dos sítios.

6 Resultados

6.1 Amostras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ com Nd^{3+}

Será discutido aqui os resultados experimentais obtidos das amostras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$ com as técnicas experimentais descritas na seção anterior. As técnicas usadas para caracterizar estas amostras basearam-se em experimentos de espectroscopia óptica e tiveram como objetivo o estudo das propriedades ópticas desse material como meio ativo para laser, as quais foram muito pouco exploradas neste material, provavelmente devido às dificuldades de crescimento pelas técnicas convencionais usadas algumas décadas atrás.

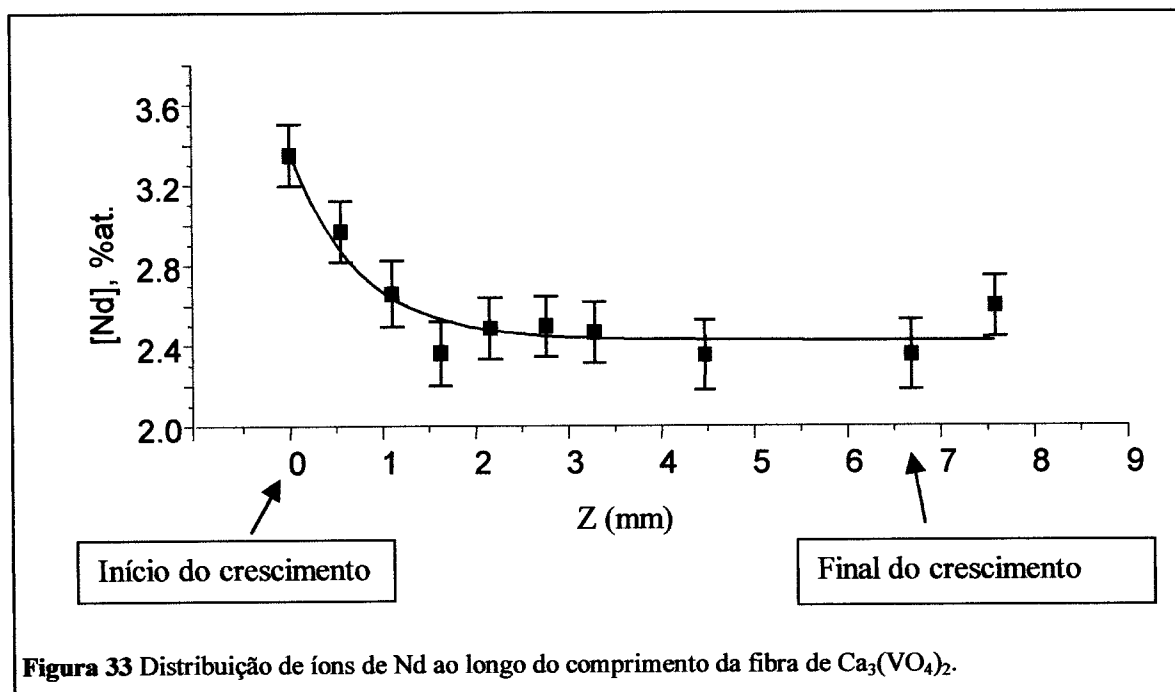
Apesar de terem sido crescidas amostras de $\text{CVO}:\text{Nd}^{3+}$ com concentração de 1,3 átomo % de Nd^{3+} , os experimentos descritos na seção 5 (com exceção dos experimentos de tempo de vida) foram dedicados às amostras de CVO dopadas com 2,4 átomo % de Nd^{3+} devido a disponibilidade de amostras e por estas apresentarem qualidades cristalinas superiores.

A concentrações das amostras nos resultados mencionados a seguir (tanto para as amostras de $\text{CVO}:\text{Nd}^{3+}$ quanto para as amostras de $\text{CMO}:\text{NdNbO}_4$) referem-se à concentração efetiva das amostras medida pelos experimentos de EDX.

6.1.1 EDX das amostras de CVO com Nd³⁺

Os resultados da análise composicional realizada através dos experimentos de EDX (Energy-dispersive X-Ray) indicaram as porcentagens atômicas de 56,4 átomos % de Ca, 2,4 átomos % de Nd e 40 átomos % de V. Devido às porcentagens atômicas de V e Ca+Nd serem similares às concentrações de Ca e V no CVO, respectivamente, e da diferença de raio iônico entre o Ca²⁺ (0,99 Å) e o Nd³⁺ (0,98 Å) é plausível que a maior parte dos íons de Nd³⁺ da dopagem substituem o Ca, com a concentração de V permanecendo inalterada. Este resultado permite escrever $\text{Ca}_{2,82}\text{Nd}_{0,12}\phi_{0,06}(\text{VO}_4)_2$ como uma possível composição do cristal, onde ϕ representa as vacâncias geradas pelo desequilíbrio eletrônico devido ao Nd³⁺ [62].

Os resultados dos experimentos de EDX realizado para analisar a concentração de Nd ao longo da fibra mostrada na Figura 7 da seção 3.3.4 são descritos na Figura 33.



Na preparação das preformas de crescimento, a concentração usada na dopagem foi de 2,0% molar de Nd₂O₃. Podemos observar que no início do crescimento, a concentração de Nd³⁺ incorporada nas fibras foi maior do que a de dopagem, estabilizando em um valor em torno de 2,4% atômico. Este resultado indica que durante a parte inicial do crescimento o Nd difunde para a parte superior da zona fundida, como

conseqüência da temperatura, forçando uma maior incorporação inicial desse átomo, dessa forma as fibras tendem a absorver o Nd³⁺ das preformas, sendo que à medida que o crescimento se estabiliza, a concentração de Ca na zona fundida aumenta comparada com o cátion de Nd, forçando a queda na concentração de íons Nd incorporados, procurando um equilíbrio compatível com as proporções de Nd e Ca iniciais das preformas. Considerando que o diâmetro das fibras sofre uma alteração muito pequena no diâmetro ao longo do crescimento, e que o diâmetro da fibra é igual ao da preforma, a distribuição longitudinal de íons de Nd nas fibras pode ser ajustada segundo a equação de Pfann[63, 64]

$$C_S(z) = C_o \left[1 - (1 - k_o) \exp\left(-\frac{k_o}{l} z\right) \right] \quad (49)$$

Onde $C_S(z)$ é a concentração ao longo da fibra e C_o é a concentração da preforma usada para alimentar a zona fundida, k_o é o coeficiente de distribuição de equilíbrio, l é o comprimento da zona fundida. O valor encontrado para k_o ajustando para a curva da Figura 33 é 1,4. Como comparação, o valor descrito na literatura, para os cristais de CVO:Nd³⁺, com a mesma composição nominal das amostras estudadas, mas crescidas pela técnica de Czochralski é reportada como sendo $k_o \cong 1$. Um valor maior do que o esperado de k_o e um valor estacionário da concentração de Nd³⁺ são efeitos da reação de crescimento (1) da seção 3.3.2 e das características estruturais do CVO, este efeito tem sido observado por alguns autores em materiais óxidos crescidos por LHPG [65]. Um possível efeito de concentração de Nd³⁺ maior do que esperado nas fibras, indica a possibilidade da formação de uma outra fase estrutural composta de NdVO₄, com energia menor do que a fase estrutural do Ca₃(VO₄)₂:Nd³⁺. A técnica de LHPG também facilita a incorporação de dopantes, qualquer rejeição desse material durante o processo de crescimento, causa um aumento elevado de sua concentração na zona fundida a qual possui um volume existente somente na região do foco do laser de CO₂.

Tomando as dimensões da célula unitária, descritas na seção 3.3.1, o número de fórmulas por célula unitária e a concentração estacionária de Nd³⁺ nas amostras, podemos determinar o número de íons de Nd³⁺ por célula unitária:

$$\frac{Nd^{3+}}{cm^3} = \frac{Z \times N_z}{V} \times \frac{C}{100} = 2,18 \times 10^{20} \text{ átomos/cm}^3 \quad (50)$$

Onde Z é o número de fórmulas por célula unitária, N_z é o número de íons por fórmula onde o dopante entra substitucional, V é o volume da célula unitária e C é a concentração de impurezas das amostras. Assumindo que o Nd contido do cristal entre no sítio do íon de Ca com valência 3+ (o qual pode ser confirmado pelos espectros de absorção óptica mostrados posteriormente), a referida concentração será expressa em unidades de íons/cm^3

6.1.2 Absorção óptica das amostras de CVO:Nd³⁺

Os espectros de absorção óptica obtidos a 300 K para as três amostras cortadas em três direções perpendiculares, conforme descrito na seção 3.3.4 são mostrados na Figura 34.

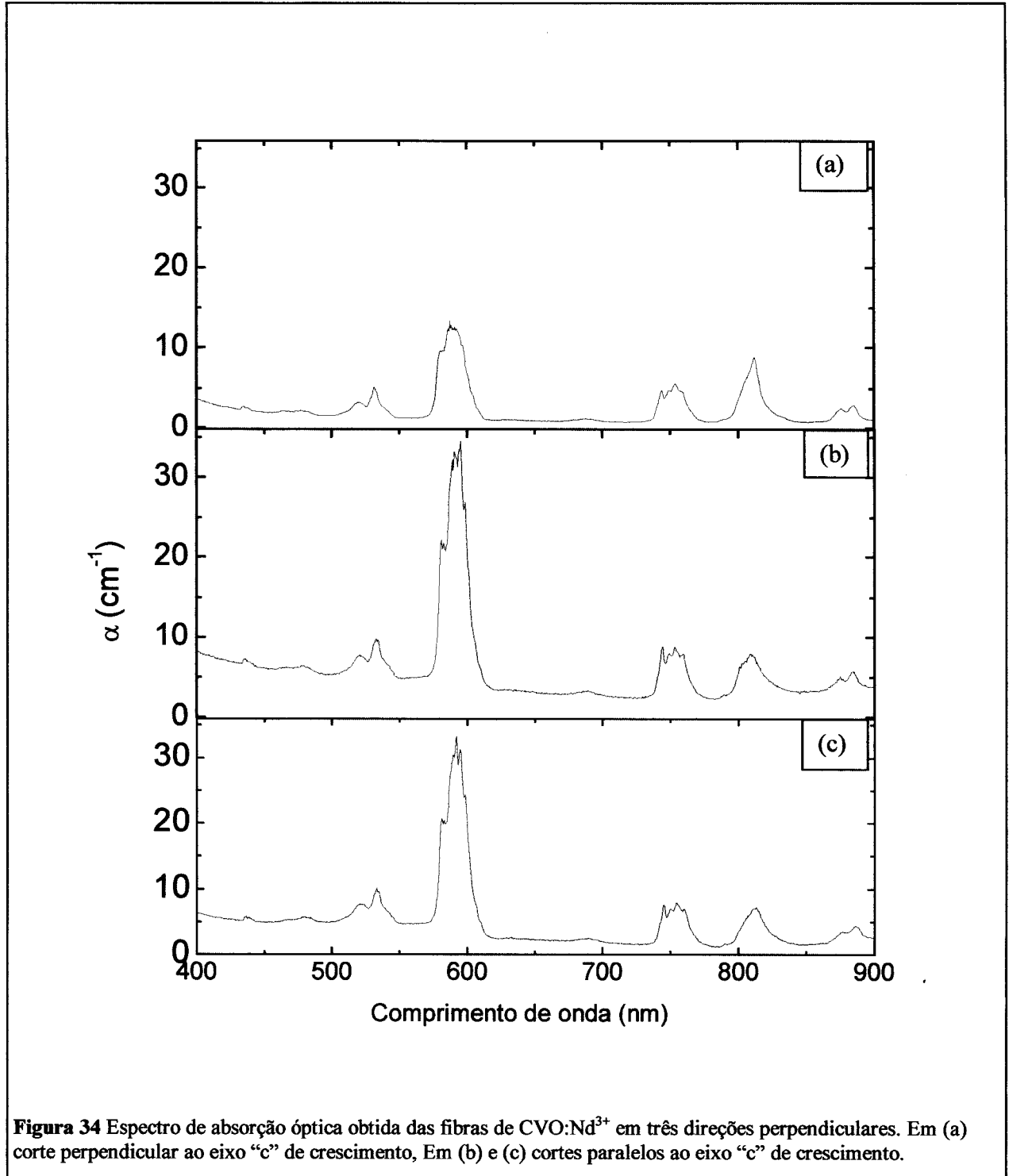


Figura 34 Espectro de absorção óptica obtida das fibras de CVO:Nd³⁺ em três direções perpendiculares. Em (a) corte perpendicular ao eixo “c” de crescimento, Em (b) e (c) cortes paralelos ao eixo “c” de crescimento.

Estes espectros de absorção podem ser comparados com o espectro do íon livre simulado em uma solução 0,2M de HCl contendo Nd³⁺ [66], conforme mostrado na Figura 35. Esta solução ácida é escolhida para garantir o caráter iônico do Nd³⁺ na solução.

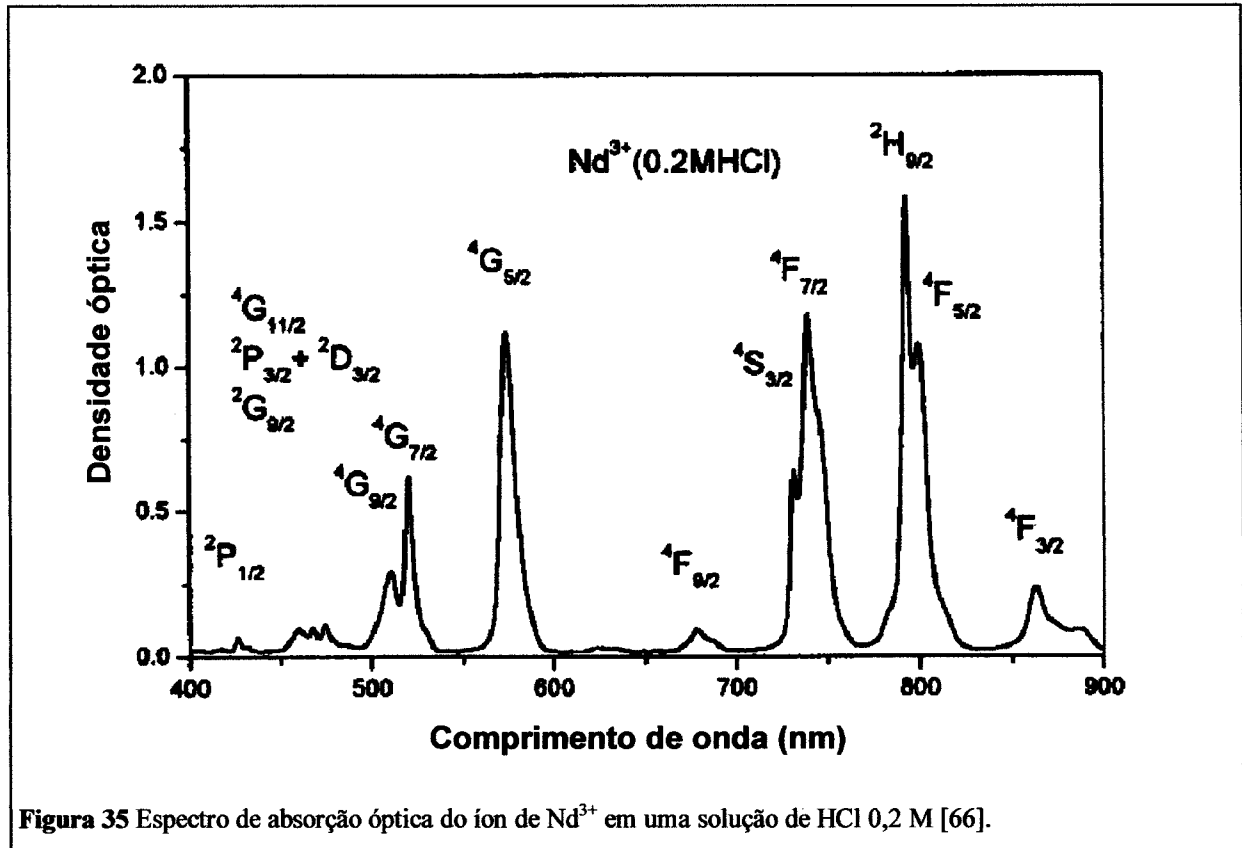


Figura 35 Espectro de absorção óptica do íon de Nd³⁺ em uma solução de HCl 0,2 M [66].

A transição óptica ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, em torno de 880nm, mostra duas bandas de absorção as quais são atribuídas aos dois subníveis starks ${}^4F_{3/2}$. A transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2} + {}^2H_{9/2}$, em torno de 812nm, é a mais importante para bombeio usando laser de diodo, apresenta-se como sendo uma banda simples com uma largura a meia altura (FWHM) de 11nm ($\sim 160\text{cm}^{-1}$) a qual é quase 12 vezes mais larga do que apresentada nas amostras de YAG:Nd³⁺, na mesma região do espectro[67], essa característica é desejável em aplicações envolvendo bombeio com laser de diodo, uma vez que uma banda de absorção larga nesta região, evita a necessidade de um controle rigoroso de temperatura da junção do laser de diodo, para que mantenha o comprimento de onda de bombeio inalterado[68]. A transição hipersensitiva ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$, em torno de 590 nm, a maior em intensidade, apresenta uma largura a meia altura de 21nm. Estas bandas de absorção, cuja posição no espectro, são características em materiais envolvendo o íon de Nd³⁺ associadas com as altas intensidades de absorção, permitem que estas amostras

possam ser excitadas eficientemente com lâmpadas de Hg e Xe, luz solar, laser de Tí-safira e laser de diodo[36].

Em 808,5nm, os valores dos coeficientes de absorção α , a largura de linha a meia altura $\Delta\lambda$ e a seção de choque de absorção óptica σ_{GSA} para alguns importantes materiais encontrados na literatura, são mostrados na Tabela 2. Os quatro primeiros materiais citados são os que possuem característica multisítios e que, em geral, apresentam uma banda de absorção óptica na região de 810nm mais alargadas, quando comparada com os últimos quatro materiais que apresentam somente um tipo de sítio de Nd³⁺. Dessa forma, pode-se observar que os valores dos parâmetros de absorção óptica, do CVO:Nd³⁺ pode ser comparado com os de materiais conhecidos por seu desempenho como bons meios ativos para laser, como o YAG:Nd³⁺

<i>Material dopado com Nd³⁺</i>	$\alpha(cm^{-1})$	$\sigma_{GSA}(x10^{-20}cm^2)$	$\lambda(nm)$	$\Delta\lambda(nm)$	<i>Ref</i>
CVO	8,94	4,1	811	11	Este
Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄	26,8 (direção π)	14,74	808.5	6.2	66
LNA	3,1	1,03	~810	22	70
ASN	10,7	2,14	~810	-	70
<hr/>					
GdVO₄	5,7	9,40	806	4.7	69
YAG	3,4	2,8	~810	5.5	70
YVO₄	13	6,5	~810	24	70
GGG	5,4	2,7	~810	8	70

Tabela 2 Coeficiente de absorção α , seção de choque de absorção σ e largura de linha de absorção $\Delta\lambda$ para alguns importantes materiais laser comparados com o CVO: Nd³⁺

A Figura 36 mostra o espectro de absorção óptica a 12 K obtido nas amostras de

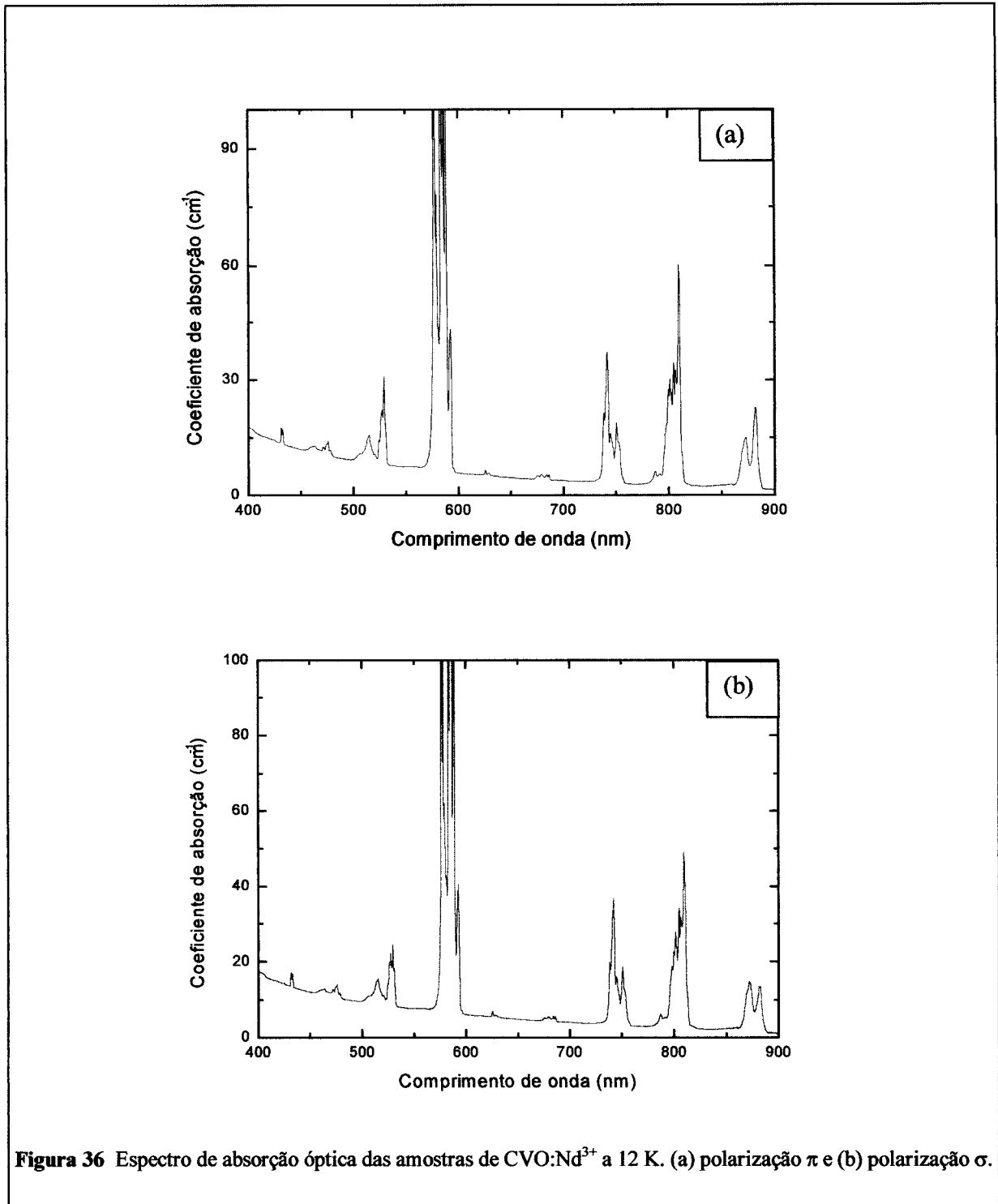
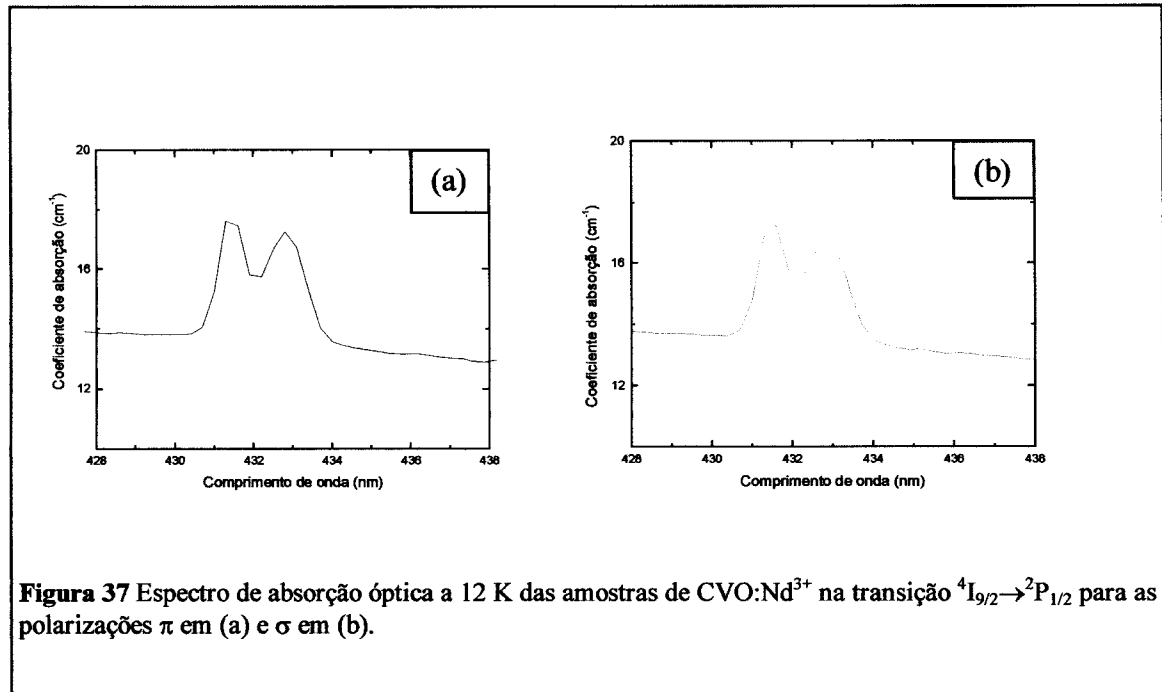


Figura 36 Espectro de absorção óptica das amostras de CVO:Nd^{3+} a 12 K. (a) polarização π e (b) polarização σ .

$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$. Pode-se observar que ainda que a amostra seja resfriada, o espectro de absorção não aparece bem resolvido, em virtude das características multisítios desse material. Isso pode ser melhor observado no nível ${}^2P_{1/2}$ que sob a influência do campo cristalino não é degenerado, e a esta temperatura de 12 K somente o primeiro nível ${}^4I_{9/2}$

do estado fundamental é populado, permitindo que tenhamos somente uma banda de absorção relacionada a este nível. A Figura 37 mostra os detalhes do espectro de absorção para este nível; pode-se observar a presença de duas bandas de absorção alargadas nesta região, as quais podem ser interpretadas, em primeira instância, como



sendo dois grupos de sítios do íon Nd³⁺. Entretanto, a resolução do espectrofotômetro nesta região não permite que tenhamos resolução suficiente para identificar com maior precisão o número de sítios de Nd³⁺ nestas amostras. Neste caso, os experimentos de excitação óptica são mais apropriados para caracterizar estes sítios[71]. Pode-se observar que a polarização causa um pequeno efeito para as transições ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ do que para a transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$.

Baseando-se nos espectros de absorção óptica a baixa temperatura, e nas posições das bandas de absorção óptica do íon livre[29 32, 72], pode-se determinar algumas transições do íon de Nd³⁺ na matriz de CVO. A Tabela 3 lista a maioria das transições que puderam ser obtidas através do espectro da Figura 36. Pode se observar que, além da transição ${}^2P_{1/2}$, outras transições também predizem a existência de multisítios, como é o caso dos níveis ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$, ${}^4G_{7/2}$. Outros níveis como ${}^4F_{9/2}$ apresentam bandas alargadas e um número de bandas identificadas na tabela, menor que a degenerescência esperada, devido a sua multiplicidade, associada aos multisítios e à

resolução limitada do espectrofotômetro impedindo que tais bandas possam ser resolvidas e identificadas adequadamente.

Estados	E(cm ⁻¹)	λ(nm)
⁴ F _{3/2}	11336.6	882.1
	11461.3	872.5
^F _{5/2} + ² H _{9/2}	12348.7	809.8
	12400.8	806.4
	12427.0	804.7
	12459.5	802.6
	12479.7	801.3
	12504.7	799.7
	12531.3	798.0
	12562.8	796.8
	12637.4	791.3
	12704.9	787.1
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	13282.0	752.9
	13320.9	750.7
	13344.0	749.4
	13424.6	744.9
	13475.3	742.1
	13541.0	738.5
⁴ F _{9/2}	14573.0	686.2
	14617.7	684.1
	14725.4	679.1
	14797.3	675.8
² H _{11/2}	15815.3	632.3
	15903.3	628.8
	15984.6	625.6
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	16863.4	593.0
	16891.9	592.0
	16977.9	589.0
	17001.0	588.2
	17070.7	585.8
	17117.4	584.2
	17140.9	583.4
	17199.9	581.4
	17253.3	579.6
	17304.0	577.9
⁴ G _{7/2}	17343.0	576.6
	18828.8	531.1
	18885.7	529.5
	18964.5	527.3
	18989.7	526.6
⁴ G _{9/2}	19058.5	524.7
	19204.9	520.7
	19331.1	517.3
	19406.2	515.3
	19455.3	514.0
	19743.3	506.5
² G _{9/2} + ⁴ G _{11/2} + ² K _{15/2} , ² D _{3/2}	20859.4	479.4
	20903.0	478.4
	20929.3	477.8
	21008.4	476.0
	21048.2	475.1
	21168.5	472.4
	21226.9	471.1
	21579.6	463.4
² P _{1/2}	21706.1	460.7
	23105.4	432.8
	23175.0	431.5

Tabela 3 Níveis de energia observados nas amostras de CVO:Nd³⁺

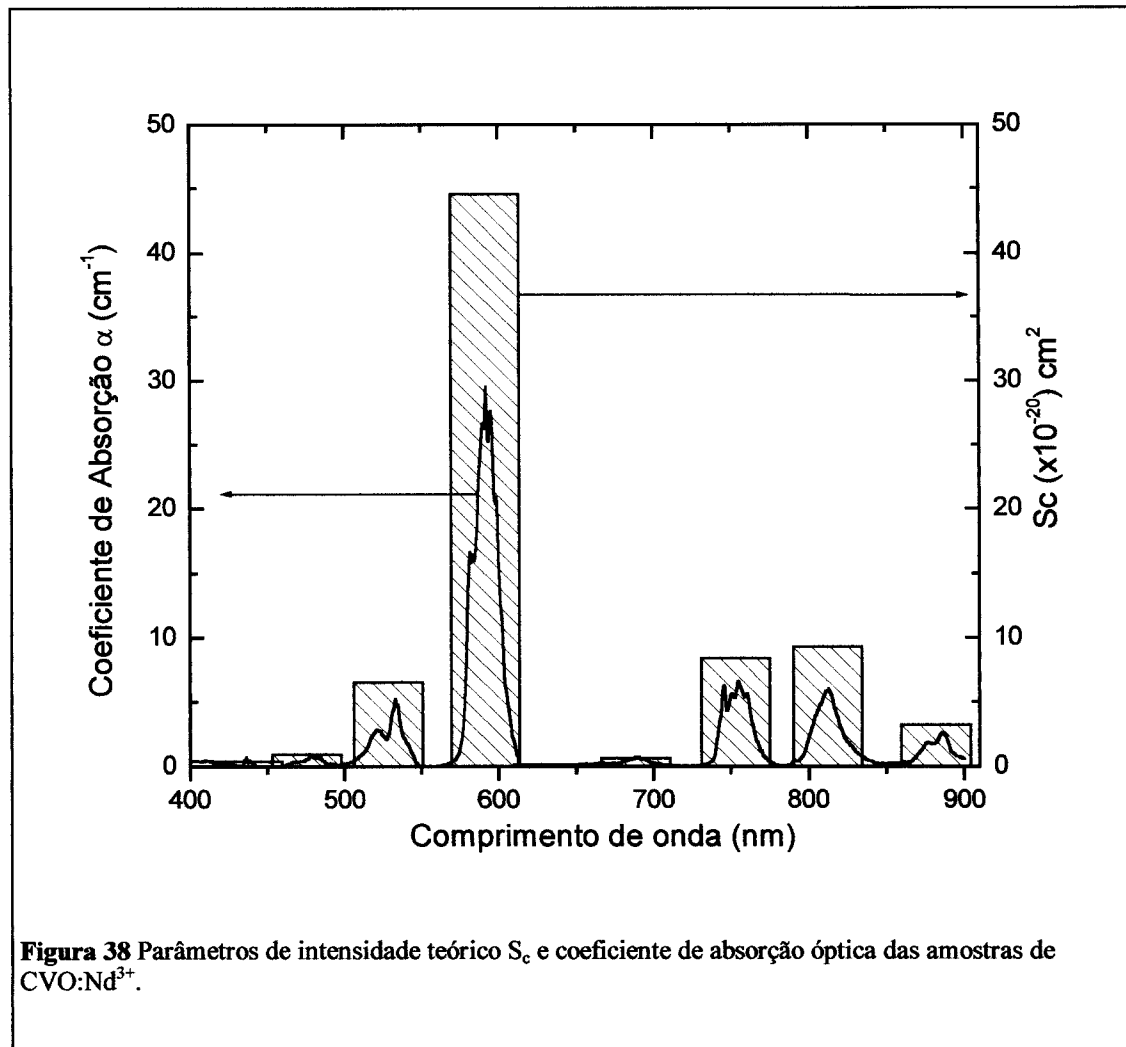
6.1.3 Análise de Judd-Ofelt para as amostras de CVO:Nd³⁺

Com os espectros de absorção óptica à temperatura ambiente, mostrados na seção anterior, pode-se determinar os parâmetros de Judd-Ofelt conforme previsto pelas equações (12) e (14) da seção 4.2. Para os cálculos, as áreas dos espectros de absorção óptica foram obtidas, através do programa Microcal Origin (Ver. 6), após as perdas por reflexões serem subtraídas do espectro. O índice de refração do CVO:Nd³⁺ usado nos cálculos foi assumido como sendo aproximadamente o mesmo dos cristais não dopados CVO ($n=1.89$)[73] e constante para os comprimentos de onda na faixa espectral da absorção óptica. A concentração de íons de Nd³⁺ nas amostras, usada nos cálculos, obtida pelo EDX foi de $2,18 \times 10^{20}$ íons/cm³ (assumindo que a concentração de átomos de Nd medidos se encontram na valência 3+). Os parâmetros de intensidade espectrais S_{exp} , S_c e S_i ($i=1, 2, 3$) calculados para as fibras de CVO:Nd³⁺ são mostrados na Tabela 4.

Estados	$\lambda_{\text{médio}}$ (nm)	S_1 ($\times 10^{-20}$ cm ²)	S_2 ($\times 10^{-20}$ cm ²)	S_3 ($\times 10^{-20}$ cm ²)	S_{exp} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	S_c ($\times 10^{-20}$ cm ²)
⁴ F _{3/2}	881,7	2,82	3,19	2,97	2,99	3,25
⁴ F _{5/2} + ² H _{9/2}	812,4	8,36	8,08	7,42	7,95	9,30
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	753,1	6,80	10,4	10,2	9,13	8,44
⁴ F _{9/2}	688,3	0,51	0,82	0,73	0,69	0,64
² H _{11/2}	631,7	0,15	0,12	0,05	0,11	0,16
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	591,2	23,1	53,4	56,9	44,5	44,6
² K _{13/2} + ⁴ G _{7/2} + ⁴ G _{9/2}	528,2	5,68	10,2	9,19	8,36	6,52
² K _{15/2} + ² G _{9/2}	475,5	1,06	1,73	1,64	1,48	0,97
(² D, ² P) _{3/2} + ⁴ G _{11/2}						
² P _{1/2}	437,3	0,30	0,43	0,51	0,41	0,41

Tabela 4 Intensidade de linha experimental (S_{exp}) e calculada (S_c) para o comprimento de onda médio $\lambda_{\text{médio}}$ da banda de absorção óptica para as três direções mutuamente perpendiculares do CVO:Nd³⁺ a 300 K

O desvio padrão médio calculado para os valores da intensidade de linha foi de $\Delta S_{rms} = 1,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ o qual é da mesma ordem dos valores publicados cujos autores consideram como bons ajustes para o íon de Nd³⁺ em materiais óxidos e vítreos [67, 74, 75 e 76]. A Figura 38 mostra o gráfico do coeficiente de absorção α e os parâmetros de intensidade teóricos S_c ajustados através dos parâmetros experimentais S_m . Observa-se que as intensidades das bandas de absorção óptica acompanham os parâmetros de intensidade teóricos, resultado de um bom ajuste teórico.



Os valores obtidos para $\Omega_{2,4}$ e Ω_6 obtidos através dos cálculos de Judd-Ofelt são: $\Omega_2 = 38,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 11,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = 12,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Como mencionado na seção 4.3, o valor de Ω_2 é muito sensível ao meio no qual o íon está exposto podendo fornecer informações acerca do campo cristalino do sítio. Seu valor também está relacionado às transições hipersensitivas, assim quanto maior seu valor for, mais hipersensitiva é a

transição[77], além de seu valor relacionar também a covalência do íon de Nd³⁺ na estrutura[34]. Observando também os elementos da matriz reduzida, para as transições do estado fundamental $^4I_{9/2}$, conforme mostrado no apêndice final 9, podemos observar que o valor de Ω_2 é mais influenciado pela transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ na região de 590nm, como pode ser observado na Figura 34 esta transição é a mais intensa, justificando um alto valor de Ω_2 . Assim, como será mostrado na seção 6.2.3 o íon de Nd³⁺ na matriz de CVO, apresenta um caráter muito mais covalente do que em materiais conhecidos, como é o caso de YAG, YVO₄ e outros, devido ao valor Ω_2 ser mais intenso do que nestes materiais.

De acordo com a seção 4.3, os valores de Ω_4 e Ω_6 apresentam uma dependência linear, seus valores são importantes para prever a relação de intensidade de luminescência nas bandas de emissão.

Dessa forma, com os parâmetros de intensidade calculados, pode se estimar as probabilidades de emissão radiativa para cada transição. A Tabela 5 resume os valores das probabilidades de transição radiativa A , a probabilidade de transição radiativa normalizada β e o tempo de vida τ_{rad} para cada transição, para os valores cuja a probabilidade de transição radiativa é maior do que 0,001. Estes dados foram calculados através das relações (24) e (25) da seção 4.3 utilizando o programa cuja listagem se encontra no apêndice 9.1. Os dados apresentados serão discutidos juntamente com os espectros de luminescência medidos para este material na próxima seção.

Transição	λ (nm)	β	A (s ⁻¹)	τ_{rad} (μ s)	
${}^4F_{3/2} \rightarrow$	${}^4I_{9/2}$	900	0.436	5904	67
	${}^4I_{11/2}$	1070	0.474	6432	
	$I_{13/2}$	1350	0.089	1218	
	$I_{15/2}$	1900	0.01	0.59	
${}^4G_{7/2} \rightarrow$	${}^4F_{7/2}$	1818.2	0.007	880	8
	${}^2H(2)_{9/2}$	1526.7	0.012	1475	
	${}^4F_{5/2}$	1503.8	0.020	2315	
	${}^4F_{3/2}$	1307.2	0.012	1468	
	${}^4I_{15/2}$	766.3	0.004	473	
	${}^4I_{13/2}$	660.1	0.062	7341	
	${}^4I_{11/2}$	583.1	0.694	82153	
	${}^4I_{9/2}$	526.3	0.185	21870	
${}^2P_{3/2} \rightarrow$	${}^2G(1)_{9/2}$	1980.2	0.026	492	54
	${}^4G_{9/2}$	1503.8	0.030	550	
	${}^4G_{7/2}$	1408.4	0.008	139	
	${}^2K_{13/2}$	1360.5	0.078	1711	
	${}^2G(1)_{7/2}$	1142.8	0.013	258	
	${}^4G_{5/2}$	971.0	0.024	438	
	${}^2H(2)_{11/2}$	873.4	0.144	2661	
	${}^4F_{9/2}$	793.6	0.046	853	
	${}^2H(2)_{9/2}$	732.6	0.200	3697	
	${}^4F_{5/2}$	727.3	0.028	509	
	${}^4F_{3/2}$	678.0	0.031	581	
	${}^4I_{15/2}$	496.3	0.022	412	
	${}^4I_{13/2}$	449.4	0.093	1722	
	${}^4I_{11/2}$	412.4	0.197	3641	
${}^4I_{9/2}$	383.1	0.032	596		
${}^4D_{3/2} \rightarrow$	${}^4G_{7/2}$	1087.0	0.017	6332	2.7
	${}^2K_{13/2}$	909.1	0.061	22264	
	${}^2G(1)_{7/2}$	909.1	0.038	13889	
	${}^2H(2)_{11/2}$	738.0	0.019	7095	
	${}^4F_{9/2}$	680.3	0.117	42588	
	${}^4S_{3/2}$	680.3	0.126	46055	
	${}^4F_{5/2}$	630.9	0.070	25542	
	${}^4F_{3/2}$	593.5	0.109	39929	
	${}^4I_{15/2}$	449.5	0.005	1740	
	${}^4I_{13/2}$	410.7	0.017	6142	
	${}^4I_{11/2}$	379.5	0.214	78231	
	${}^4I_{9/2}$	354.6	0.187	68258	

Tabela 5 Probabilidade de emissão radiativa absoluta A e relativa β e tempo de vida τ_{rad} para as transições do Nd³⁺ no cristal de CVO. As transições são resumidas para valores com a probabilidade de emissão maior que 1% do valor total para β .

6.1.4 Luminescência das amostras de CVO:Nd³⁺

As medidas de luminescência não polarizadas nas amostras de CVO:Nd³⁺, realizadas à temperatura ambiente foram realizadas segundo o procedimento descrito na seção 5.2.2. A Figura 39 mostra o espectro de emissão infravermelho, obtido com a

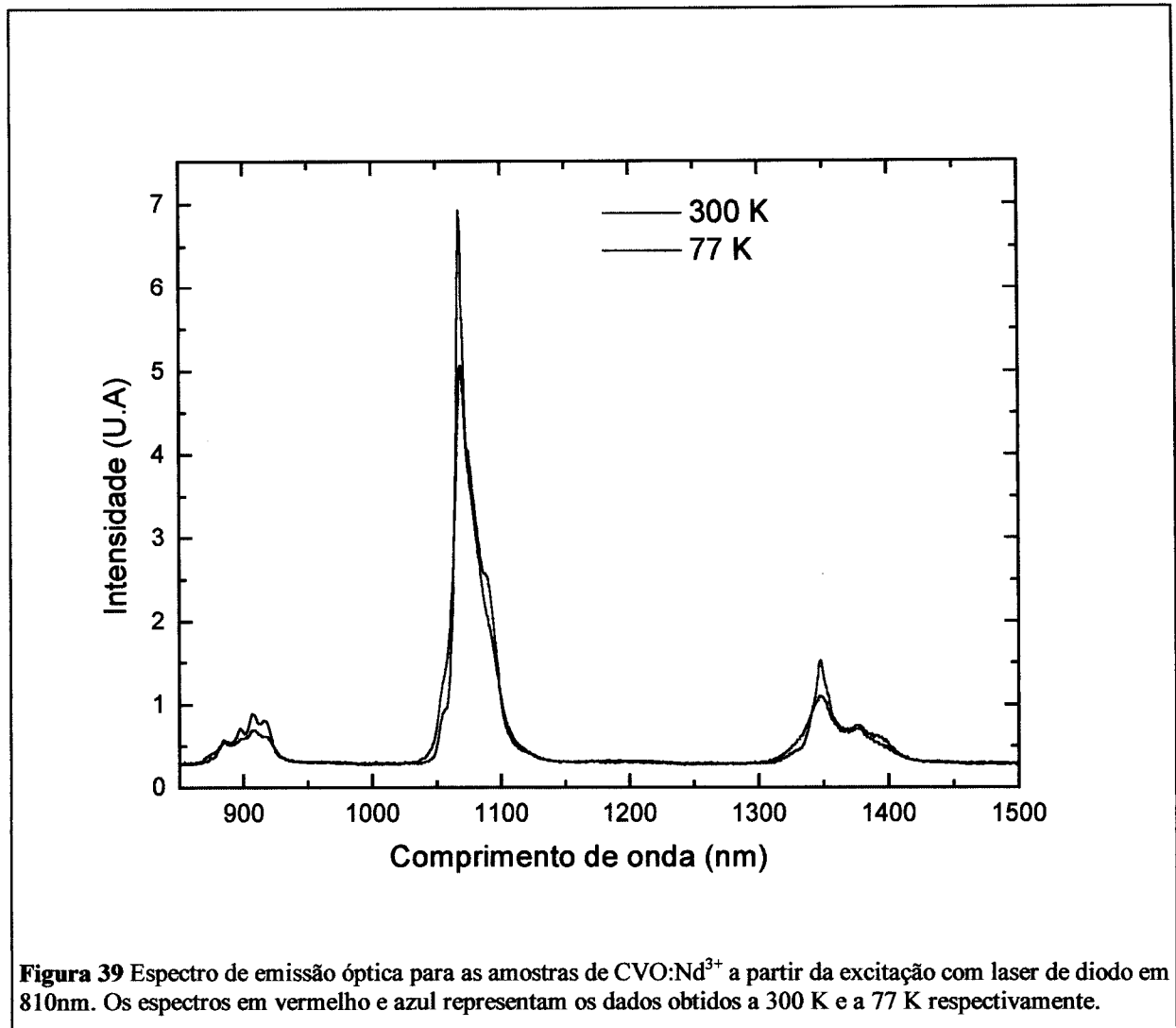


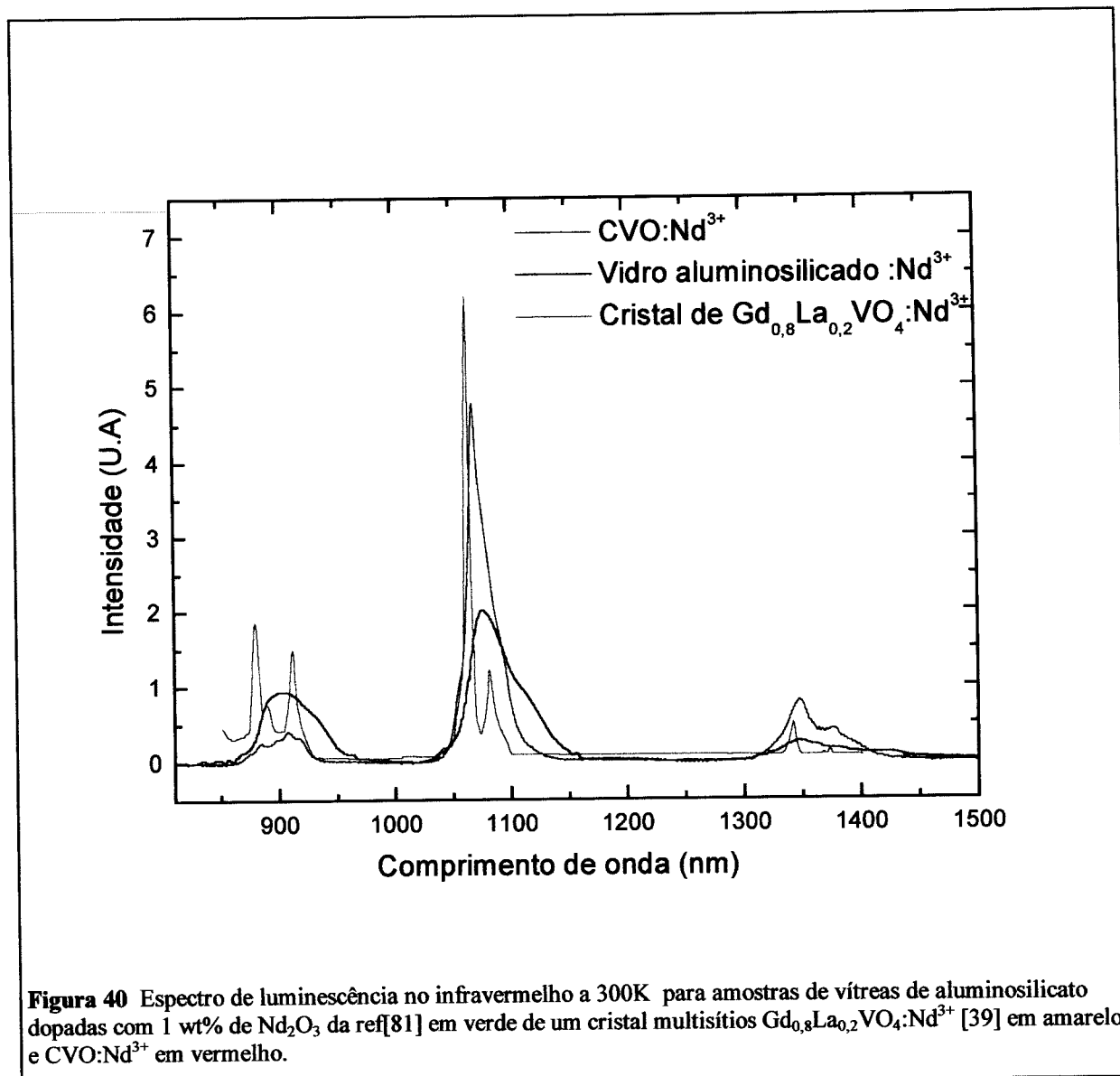
Figura 39 Espectro de emissão óptica para as amostras de CVO:Nd³⁺ a partir da excitação com laser de diodo em 810nm. Os espectros em vermelho e azul representam os dados obtidos a 300 K e a 77 K respectivamente.

excitação em 810nm de 1W, para as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ em 900nm, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em 1070nm e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ em 1350nm. Um espectro idêntico, porém com intensidade menor, foi observado excitando as amostras com outros comprimentos de onda em 520,8; 530,9 e 568,2nm, com 1 W de potência de um laser de Kr⁺. A emissão em torno de 1350nm possui uma largura de linha a meia altura de 62nm (336 cm⁻¹), mais larga do que a emissão em 900nm, que possui uma largura de linha a meia altura de 29nm

($\sim 350\text{cm}^{-1}$), e que a emissão em torno de 1070nm que apresenta uma largura de linha de 22 nm ($\sim 191\text{cm}^{-1}$). Observando os valores de β da Tabela 5, e as áreas do espectro da Figura 39, pode-se perceber que as áreas da emissão da região de 900nm deveria ser próximo ao valor da área em 1070nm, isso indica que o espectro obtido apresenta uma distorção quanto a forma. Esta distorção quanto à forma vem da diferença na sensibilidade do detector de Ge, cuja sensibilidade espectral em torno de 1070nm é maior que em 900nm e devido ao efeito de reabsorção na transição de emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a qual não pode ser evitada completamente. Observa-se que as bandas de emissão neste material, não apresentam linhas finas de emissão, as quais são características de materiais cristalinos dopados com Nd³⁺, muito discutidos na literatura[33, 78], ou até de materiais cristalinos com características multisítios[39, 79, 80].

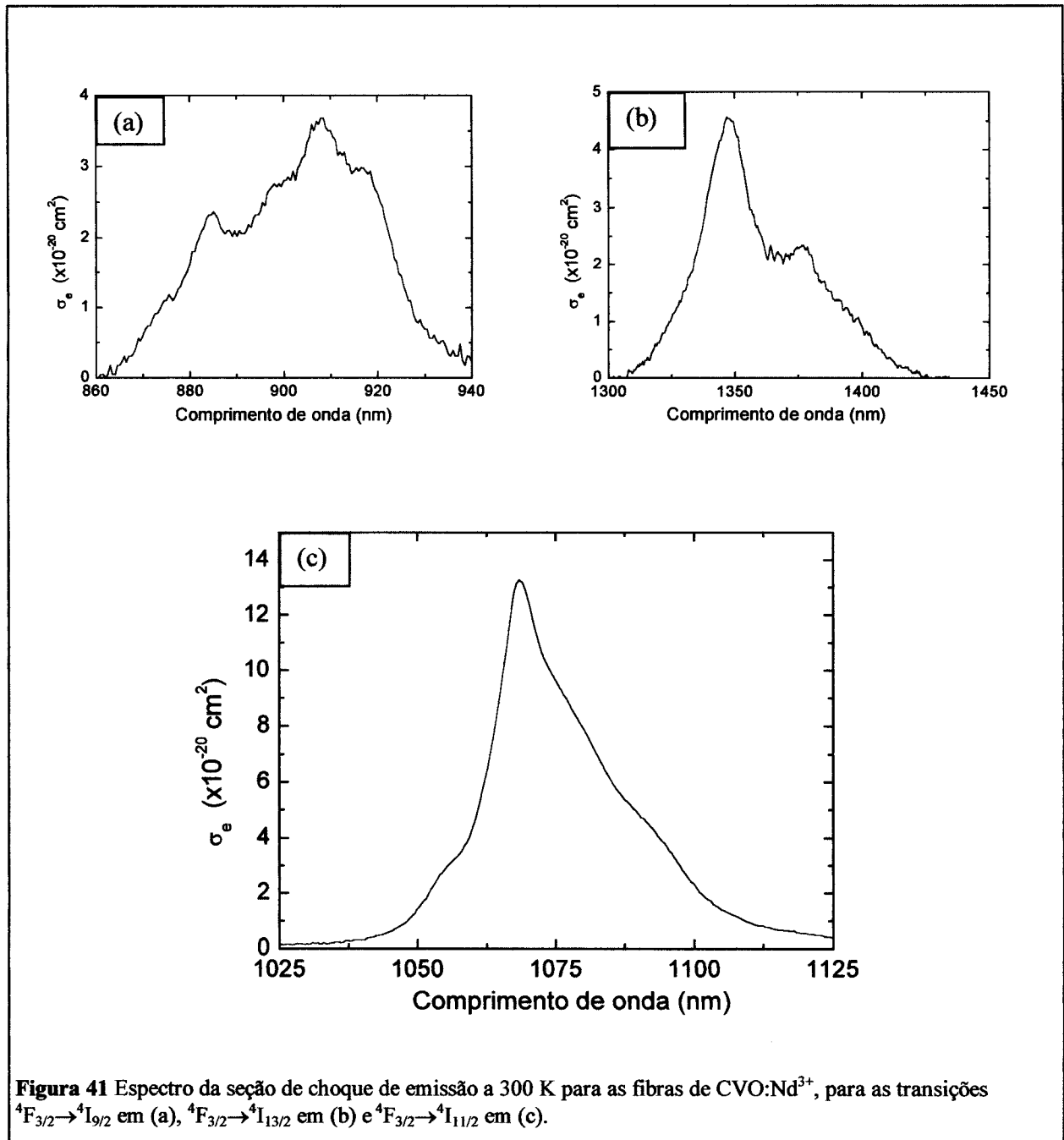
A forma do espectro de emissão do CVO:Nd³⁺ pode ser comparado com de matérias vítreos, onde é observado a presença de bandas mais largas de emissão como o mostrado na Figura 40 [39, 81], diferenciado quanto a forma de linha de emissão até mesmo de outros materiais cristalinos que exibem propriedades de multisítios. Estas características indicam que este material possui propriedades ópticas que se assemelham a materiais com estrutura amorfa. A razão para tal comportamento vem das características de multisítios previstas na reação de crescimento da seção 3.3.2 que prevê a formação de vacâncias e da própria estrutura cristalina do CVO descrita na seção 3.3.1 a qual prevê por si mesmo cinco posições diferentes do íon de Ca²⁺ da rede, onde o Nd³⁺ entra substitucional.

Através da equação (29) e dos dados da probabilidade de transição e tempo de vida da Tabela 5, podemos calcular a seção de choque de emissão para as emissões na região do infravermelho. A Figura 41 mostra o espectro da seção de choque de emissão para as transições do infravermelho.



A banda de emissão na região de 1070nm, mostrada na Figura 41 c, é a mais estudada entre os materiais envolvendo o Nd³⁺. A seção de choque no pico máximo de emissão, em 1067 nm, apresenta um valor de $13,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ o qual pode ser comparado com alguns meios ativos cristalinos conhecidos, que possuem poucos sítios de ocupação do Nd³⁺, e apresentam alta eficiência laser com linhas de emissão mais estreitas, como é o caso do GGG:Nd³⁺ ($20 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) ou LNA:Nd³⁺ ($4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [70]. Apesar da forma das bandas de emissão do CVO:Nd³⁺ ser semelhante a de materiais vítreos, sua seção de choque é seis vezes maior do que de alguns vidros silicatos descritos na literatura[81] chegando em alguns casos ser mais de uma ordem de

grandeza superior a desses materiais[82]. Este alto valor da seção de choque de emissão, comparado com os materiais que apresentam banda larga de emissão, é consequência do tempo de vida curto do estado ${}^4F_{3/2}$, obtido pelos cálculos de Judd-Ofelt da equação (29).



6.1.5 Tempo de vida das amostras de CVO:Nd³⁺

As medidas de tempo de vida, foram realizadas nas amostras de CVO:Nd³⁺ à temperatura ambiente, com concentrações de Nd³⁺ de 1,3 e 2,4% at. A Figura 42 mostra os espectros de tempo de vida do estado ⁴F_{3/2} obtido em duas amostras de CVO:Nd³⁺

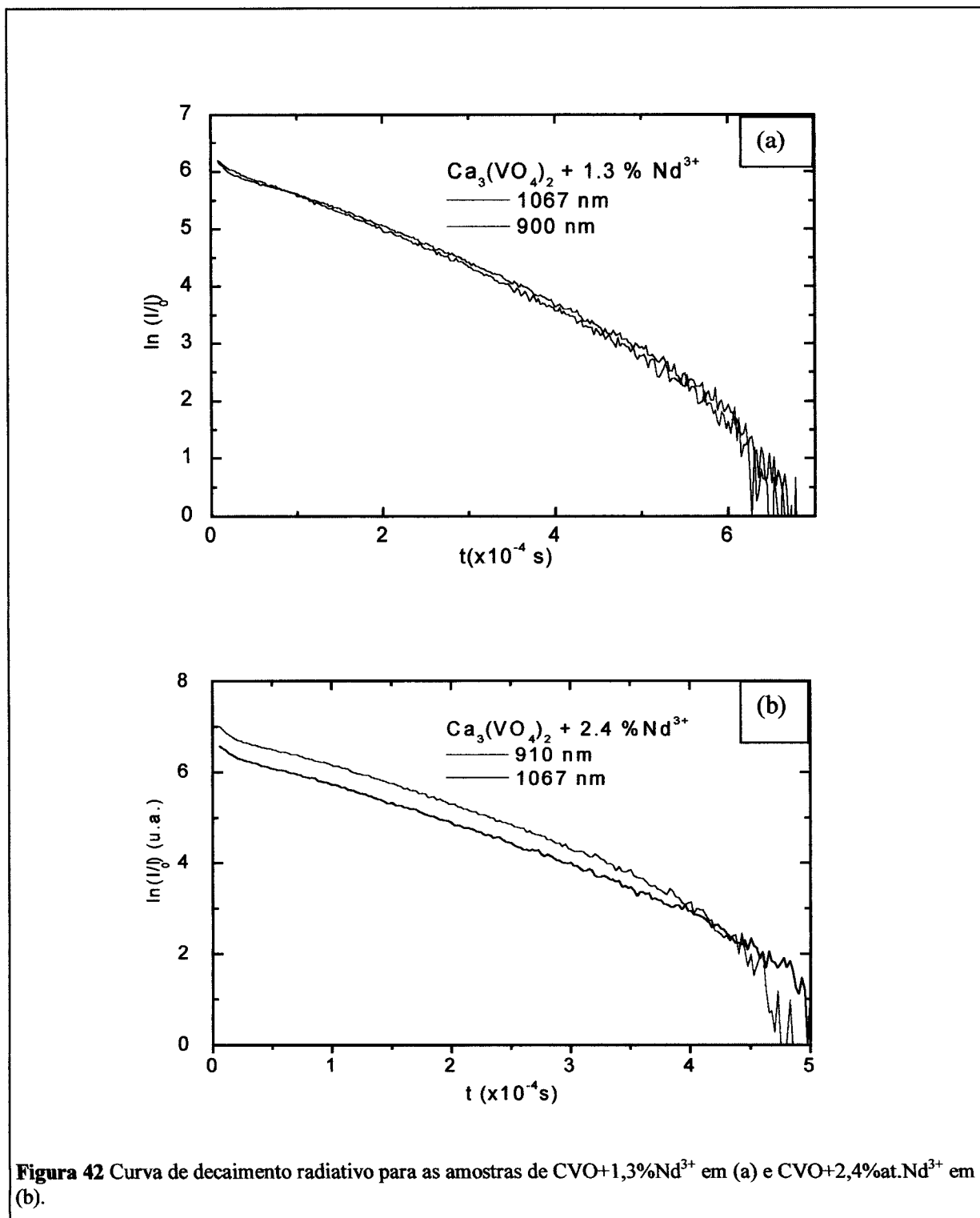
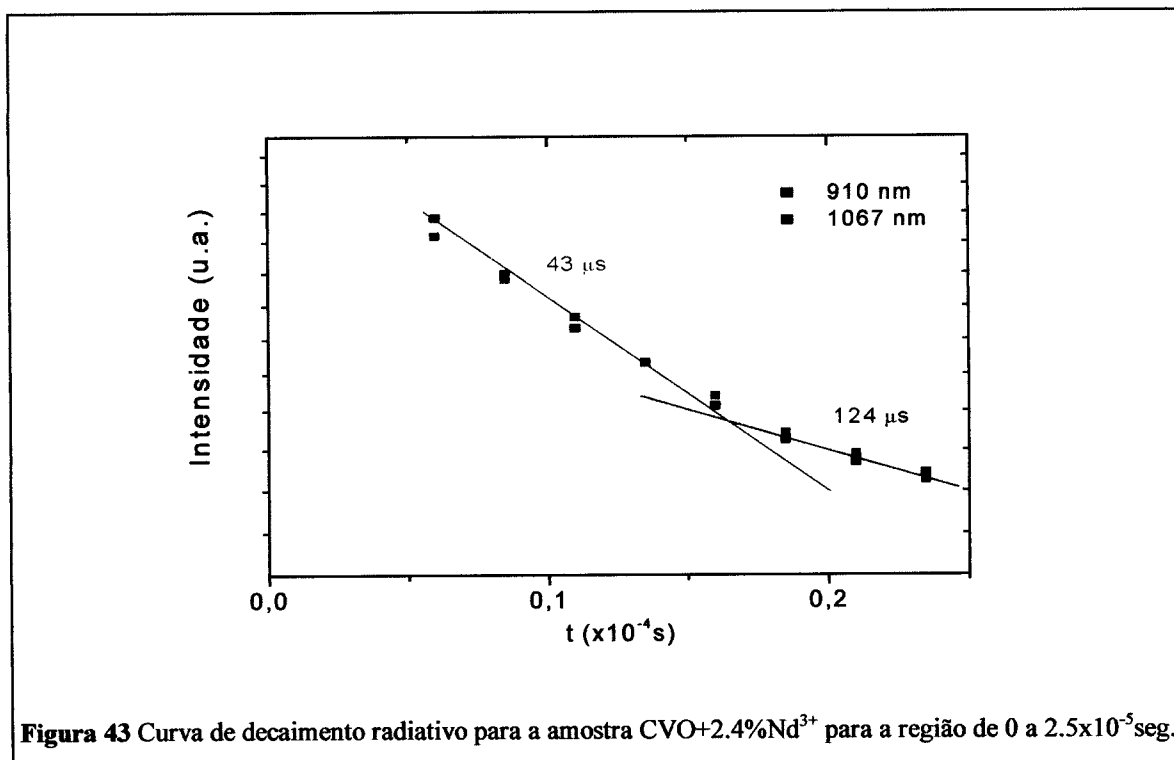


Figura 42 Curva de decaimento radiativo para as amostras de CVO+1,3%Nd³⁺ em (a) e CVO+2,4%at.Nd³⁺ em (b).

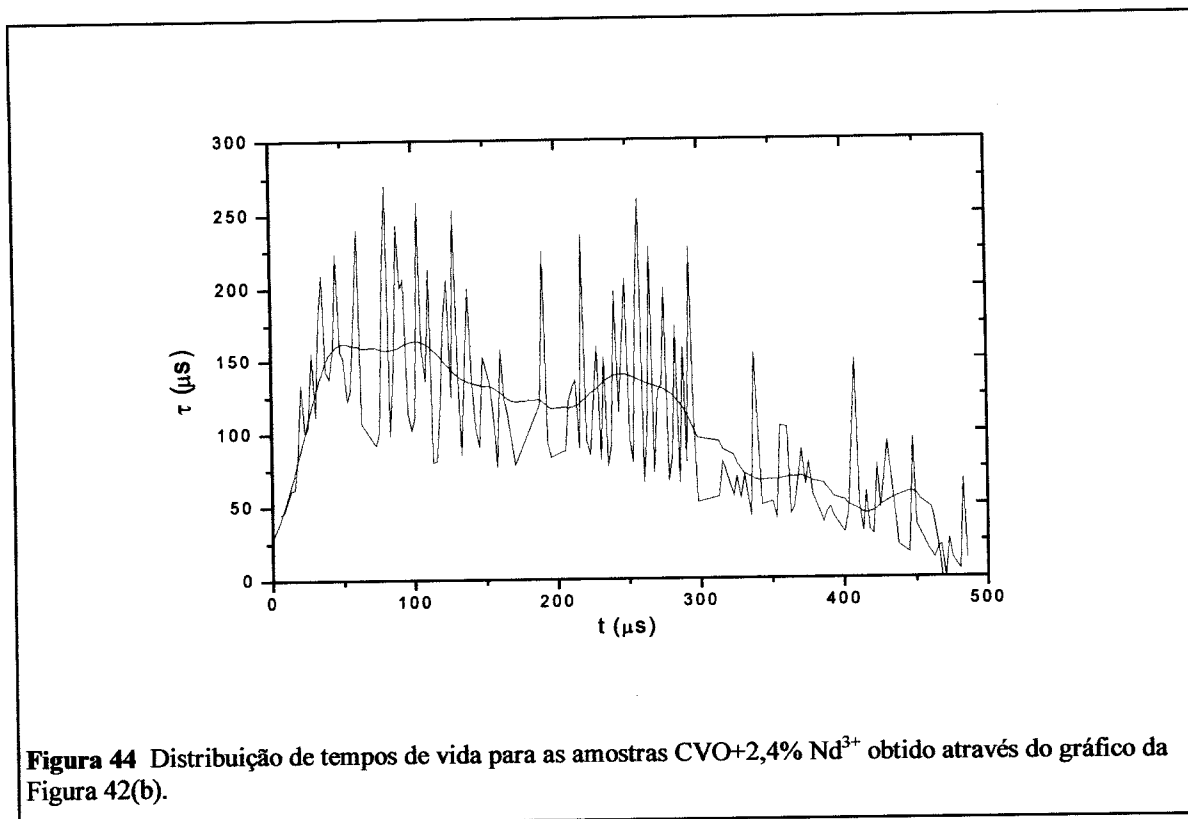
excitando o estado ${}^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$ e observando as emissões em 910 e em 1067nm como consequência das transições ${}^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$ e ${}^4I_{11/2}$. Aproximando as curvas de decaimento radiativo em uma reta, obtemos os tempos de vida de 150 e 116 μ s para as curvas com concentrações de 1,3 e 2,4%at respectivamente.

Pode-se observar que o formato dos gráficos não apresenta um comportamento linear, confirmando a existência de múltiplos tempos de vida. Tomando por exemplo a região de 0 a 25 μ s da Figura 42 (b), temos a região mostrada na Figura 43. Nesta



primeira porção do gráfico, podemos observar dois valores de tempos de vida : 43 e 124 μ s. A Figura 44 mostra a distribuição de tempos de vidas possíveis, de 0 a 180 μ s, calculados a partir da Figura 42 (b). Como a excitação foi realizada à temperatura ambiente em um nível superior ao ${}^4F_{3/2}$ temos garantia que todos os sítios de Nd³⁺ contidos nas amostras de CVO são excitados, assim o espectro da Figura 44 mostra a variação do comportamento de decaimento radiativo em função do tempo para o CVO obtido pela derivada temporal de primeira ordem da Figura 42 (b). À temperatura ambiente, este comportamento pode indicar a existência de vários sítios no material, onde cada sítio contribui com um tempo de decaimento radiativo juntamente com um efeito de transferência de energia entre sítios (quenching), o que também distorceria a

curva de tempo de vida[83]. A associação de cada faixa de tempo de vida a diferentes



tipos de sítios no material, leva a confirmação da existência de vários sítios de Nd³⁺ nas amostras.

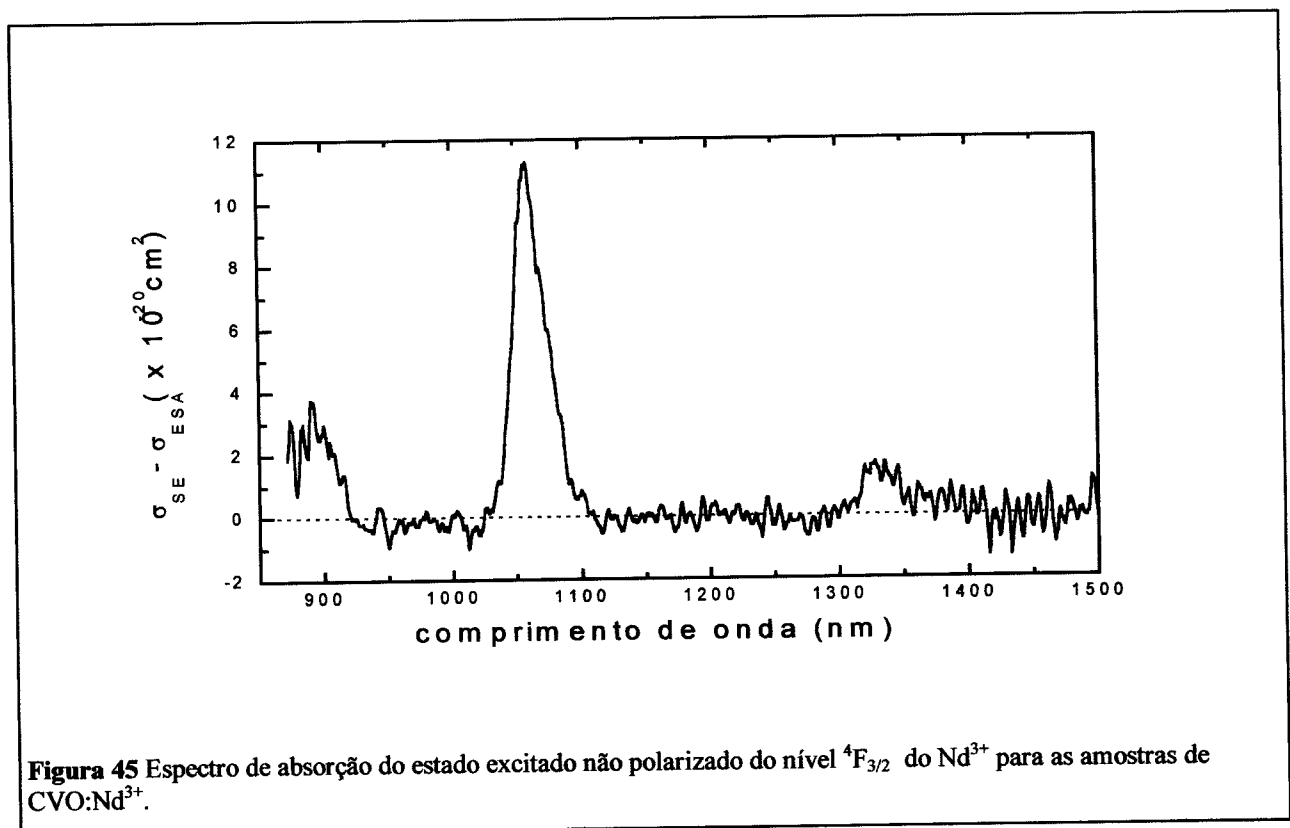
Pode-se observar que o tempo de vida experimental para a amostra de 2.4%at de Nd³⁺ é superior ao tempo de vida radiativo, calculado pela análise de Judd Ofelt da seção 4.3. Uma vez que a análise de Judd Ofelt no caso do CVO:Nd³⁺ nas condições de crescimento aqui apresentadas fornece somente uma estimativa do tempo de vida médio do estado ⁴F_{3/2} e que não leva em conta a situação de multisítios do material, torna-se impossível estimar a eficiência quântica desse material.

Os tempos de vida radiativo para os estados superiores, calculados e listados na Tabela 5, como ²P_{3/2}, ⁴G_{7/2} e ⁴D_{3/2} na maioria dos casos, é cerca de várias ordens de grandeza menor devido a decaimentos não radiativos e por esta razão em alguns casos a luminescência na região do visível vinda desses estados é difícil de ser observada[33, 84].

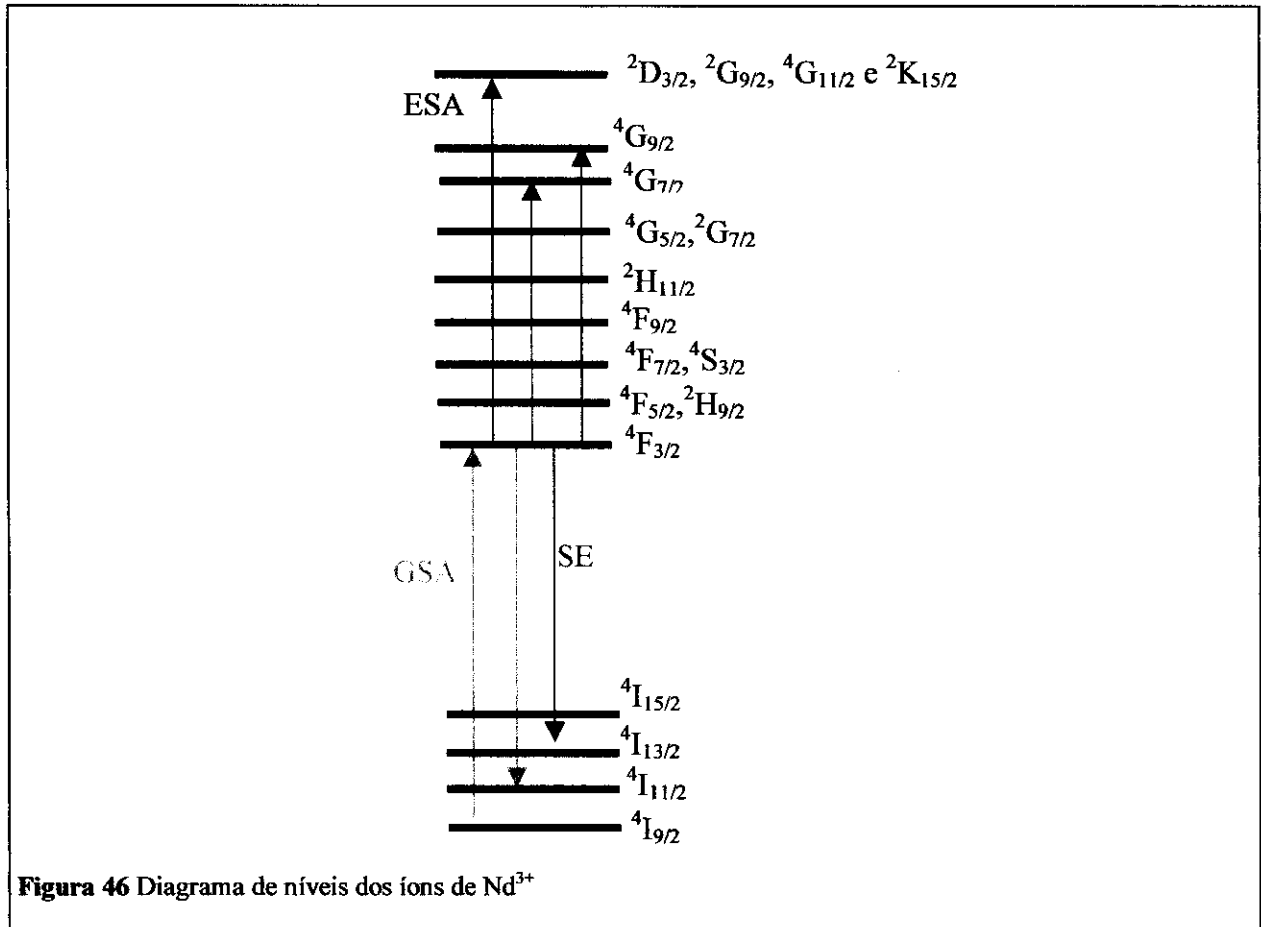
6.1.6 Absorção do estado excitado e emissão estimulada do CVO:Nd³⁺

6.1.6.1 Bombeio e feixe de prova contínuos em um esquema de dupla modulação.

Os experimentos de bombeio e feixe de provas contínuos em um esquema de dupla modulação, foram realizados nas amostras de CVO:Nd³⁺, conforme o esquema mostrado na Figura 24. A Figura 45 mostra o espectro do CVO:Nd³⁺ obtido pela técnica descrita. Pode-se observar que quase nenhuma absorção do estado excitado é visualizada nesta região do espectro.



Na região de 960 a 1050nm pode ocorrer a absorção do estado excitado ${}^4F_{3/2}$ para os estados ${}^2D_{3/2}$, ${}^2G_{9/2}$, ${}^4G_{9/2}$ e ${}^2K_{15/2}$ e na região de 1190 a 1340nm para os estados ${}^4G_{7/2}$ e ${}^4G_{9/2}$, conforme pode ser calculado da Tabela 3 e da Figura 46 segundo posições de energia do espectro de absorção óptica (GSA) do CVO:Nd³⁺. A calibração do espectro foi realizada usando a equação (29) de Fuchtbauer-Ladenburg, observando os valores no espectro de energia onde não é esperado ocorrer ESA ou GSA. A Figura 46 mostra além do diagrama simplificado de níveis para as transições ESA também do SE no Nd³⁺. Pode-



se observar claramente que, embora por esta técnica seja difícil precisar os valores da seção de choque ESA sob a região onde também é esperado observar emissão estimulada, na transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, a qual é a região do espectro de emissão laser mais estudada em Nd³⁺, a emissão estimulada supera as perdas por absorção do estado excitado. Isso pode ser verificado também comparando a forma do espectro de emissão estimulada com o espectro de luminescência da Figura 39. Pode-se verificar também, com esta comparação, que na região de 1300nm a absorção do estado excitado interfere mais no espectro de emissão estimulada. Este comportamento também foi verificado por alguns autores em materiais vítreos [85, 86] e em materiais cristalinos contendo Nd³⁺ [87, 88].

A partir dos resultados de Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 determinados para o CVO:Nd³⁺, podemos calcular os parâmetros de intensidade de linha S_c para as transições ESA a partir do estado ${}^4F_{3/2}$, conforme listado na Tabela 6. Estes resultados indicam que devido aos baixos valores de S_c nas regiões de 950 a 1050nm, quando comparado com outros valores de S_c e S_m das transições do estado fundamental para os estados superiores da Tabela 4 a

intensidade da absorção do estado excitado para esta região, deve ser baixa, e mais intensa para a região próxima a 1350nm, conferindo portanto com os dados experimentais.

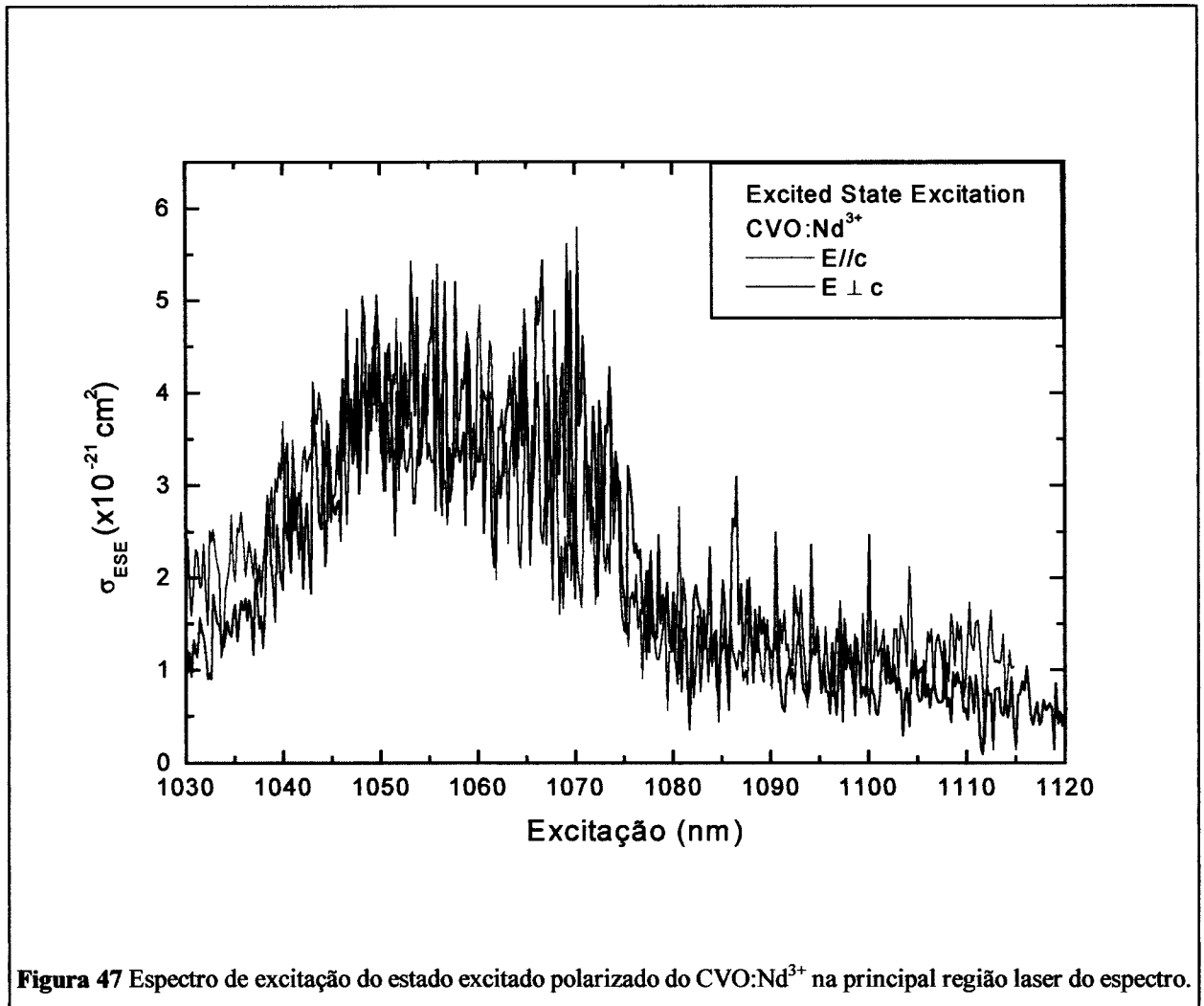
Transição $^4F_{3/2} \rightarrow$	S ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	E (cm^{-1})	λ (nm)
$^4G_{7/2}$	10.3	7650	1307.2
$^4G_{9/2}$	2.5	8100	1234.6
$^2D_{3/2}$	0.17	9800	1020.4
$^2G_{9/2}$	0.53	9700	1030.9
$^4G_{11/2}$	1.21	10100	990.1
$^2K_{15/2}$	0.11	9550	1047.1

Tabela 6 Parâmetros de intensidade de linha S calculados para a absorção do estado excitado $^4F_{3/2}$.

Este resultado também pode ser visualizado pelo espectro de absorção óptica do estado fundamental da Figura 36. Uma vez que todas as transições partem principalmente do estado fundamental $^4I_{9/2}$, a probabilidade de transição só depende dos estados superiores, assim pode-se observar que na região de 530nm as bandas de absorção são pouco intensas, o que implica em uma probabilidade menor de absorção do estado excitado. Seguindo a mesma análise, podemos concluir que a interação ESA deve ser muito mais intensa para os estados $^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$. Calculando os parâmetros de intensidade de linha para estas transições, temos: $S_c[{}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}] = 19,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $S_c[{}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}] = 3,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ os quais são mais intensos que os valores da Tabela 6 para a região de 950nm a 1060nm. Embora estes valores sejam intensos, a região ESA para estas transições deve ocorrer na região de 1710nm não interferindo, portanto em nosso espectro de emissão estimulada apresentado o qual abrange a principal região laser nas amostras.

6.1.6.2 Absorção do estado excitado pela técnica de excitação do estado excitado.

Para distinguir o espectro de ESA do espectro de SE, utilizamos a técnica de ESE descrita na seção 5.2.4.2. A Figura 47 mostra o espectro ESE obtido pelo esquema do experimento mostrado na Figura 30, calibrado de acordo com as equações (44) (46) e



(47) para as polarizações π e σ . Este resultado mostra que a absorção do estado excitado praticamente não distorce o espectro de SE o qual é duas ordens de grandeza superior a ESA. A Figura 48 ilustra os espectros ESA e SE para o CVO:Nd³⁺ na principal região laser para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Pode ser observado que a superposição das bandas praticamente não afeta a seção de choque de emissão desse material. O valor da seção

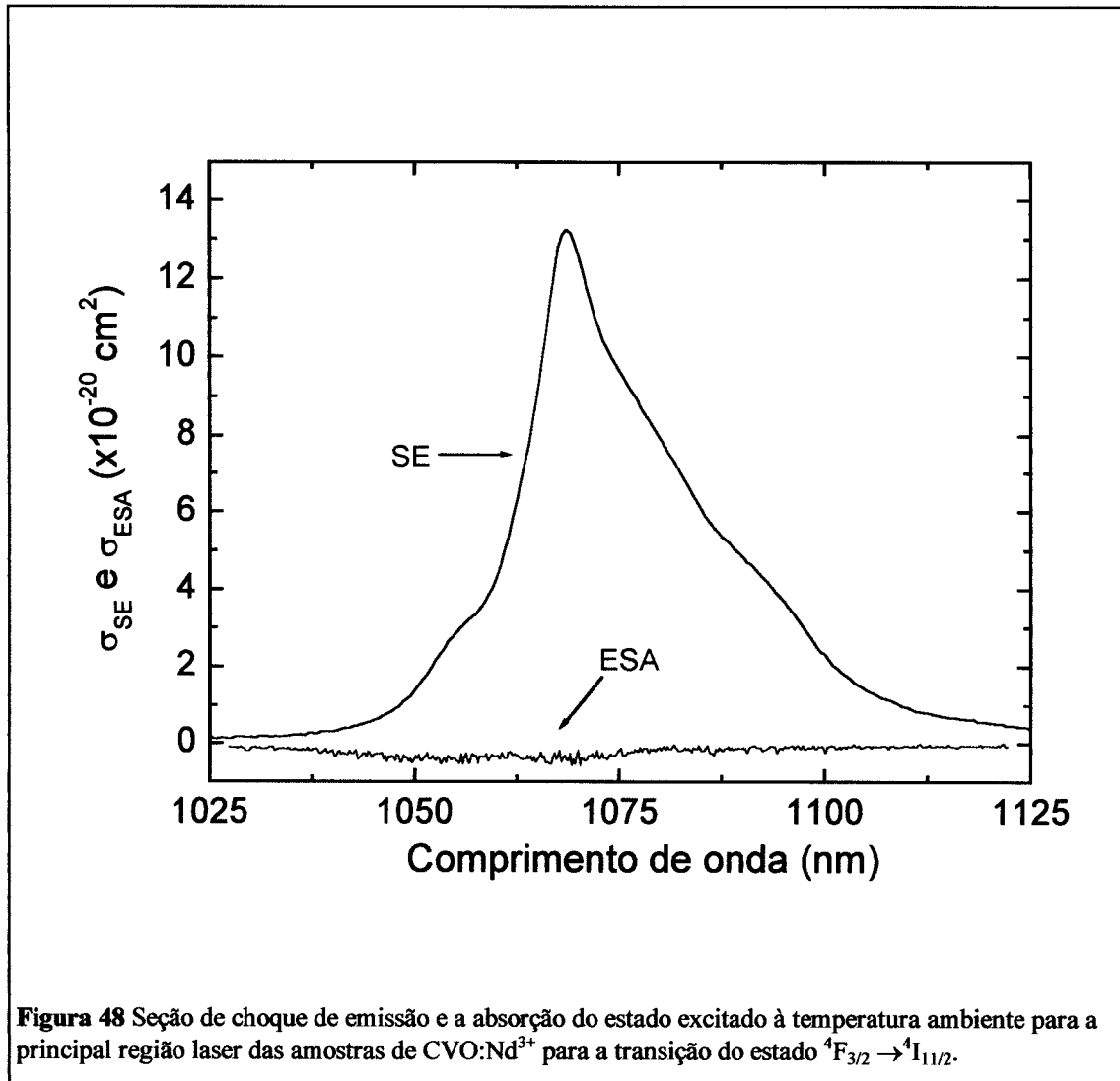


Figura 48 Seção de choque de emissão e a absorção do estado excitado à temperatura ambiente para a principal região laser das amostras de CVO:Nd³⁺ para a transição do estado ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

de choque ESA para esta região do espectro é da mesma ordem de grandeza da maioria dos materiais cristalinos ou vítreos encontrados na literatura.

A diferença é que, no caso presente, temos uma seção de choque de emissão muito mais intensa do que estes materiais. Este resultado reforça a possibilidade do uso do CVO:Nd³⁺ como meio ativo para laser na região de 1070nm e coloca este material em vantagem em relação a vidros fluoretos, sulfetos e fosfatos e silicatos[85, 86]. Pode-se observar na Figura 47, um efeito muito pequeno da polarização no espectro ESA para o CVO:Nd³⁺, essa característica associada aos resultados luminescência, indica que este material possui um comportamento quase isotrópico. Possivelmente esse resultado é devido à existência de multisítios dos íons de Nd³⁺ nas amostras, dando a este material, muitas características de materiais vítreos quanto a forma das bandas de emissão, mas mantendo algumas características de materiais cristalinos como a alta seção de choque de emissão.

6.1.7 Espectroscopia multisítios das amostras de CVO:Nd³⁺

6.1.7.1 Excitação Óptica

Os experimentos de excitação óptica, foram realizados segundo o procedimento descrito na Figura 31 da seção 5.3.1 . A

Figura 49 mostra o espectro de excitação óptica a 15K, realizado no estado $^4F_{3/2}$ do CVO:Nd³⁺. No estado $^4F_{3/2}$, é esperado observar as duas componentes starks R_1 e R_2 prevista pela degenerescência de Kramer ($J+1/2$) e cinco componentes starks $Z_1, Z_2 \dots Z_5$ para o estado fundamental $^4I_{9/2}$ [89, 90]. Como a esta temperatura somente a primeira componente stark do nível $^4I_{9/2}$ é populada, deverá ser observada as transições $^4I_{9/2}(Z_1) \rightarrow ^4F_{3/2}(R_1, R_2)$. Nestas condições, o espectro de excitação se assemelha ao espectro de absorção óptica, mas com uma resolução muito superior ao espectro de absorção óptica[91] o que permite visualizar separadamente as bandas das componentes starks de cada sítio de Nd³⁺. Entretanto, o espectro da

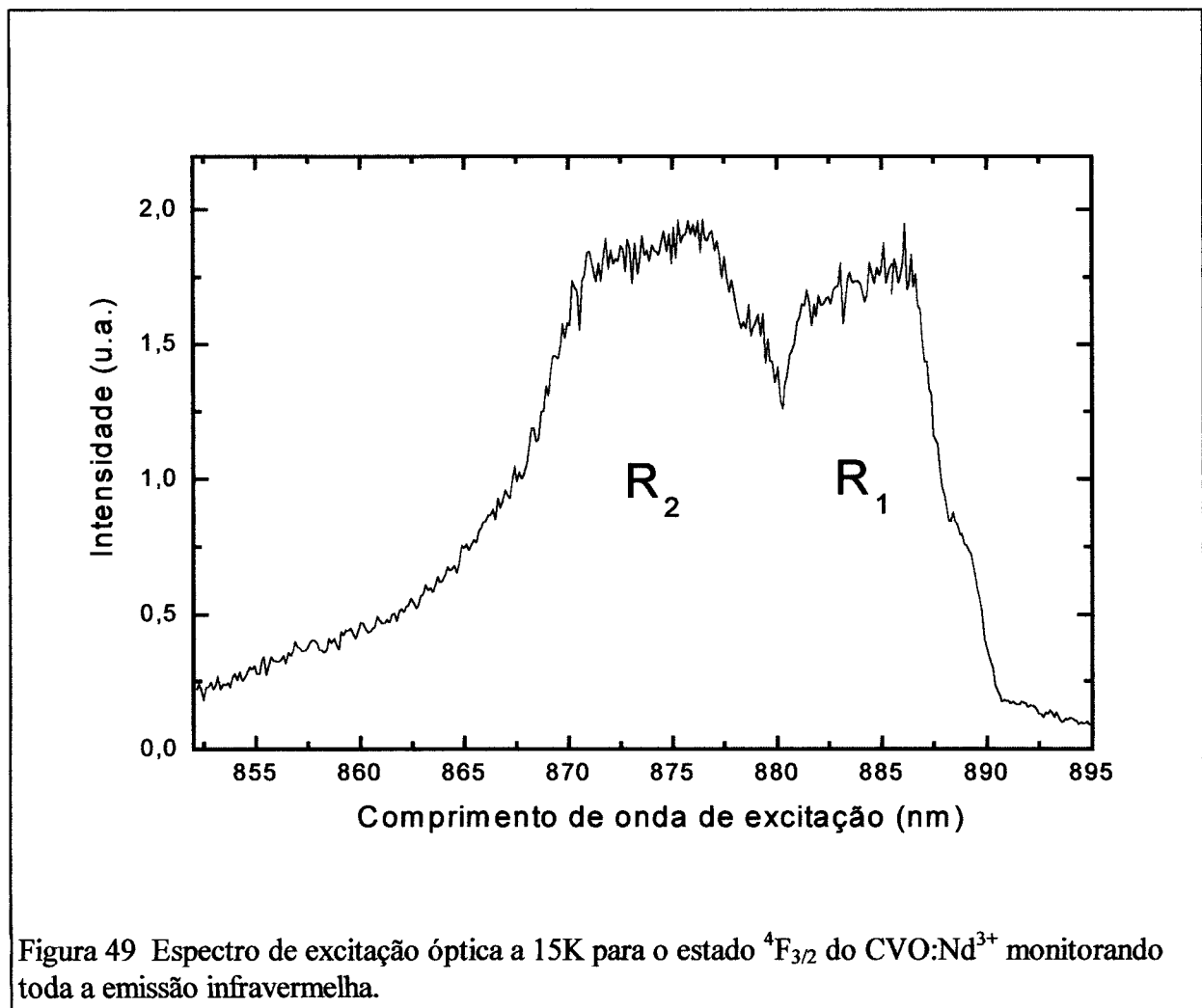
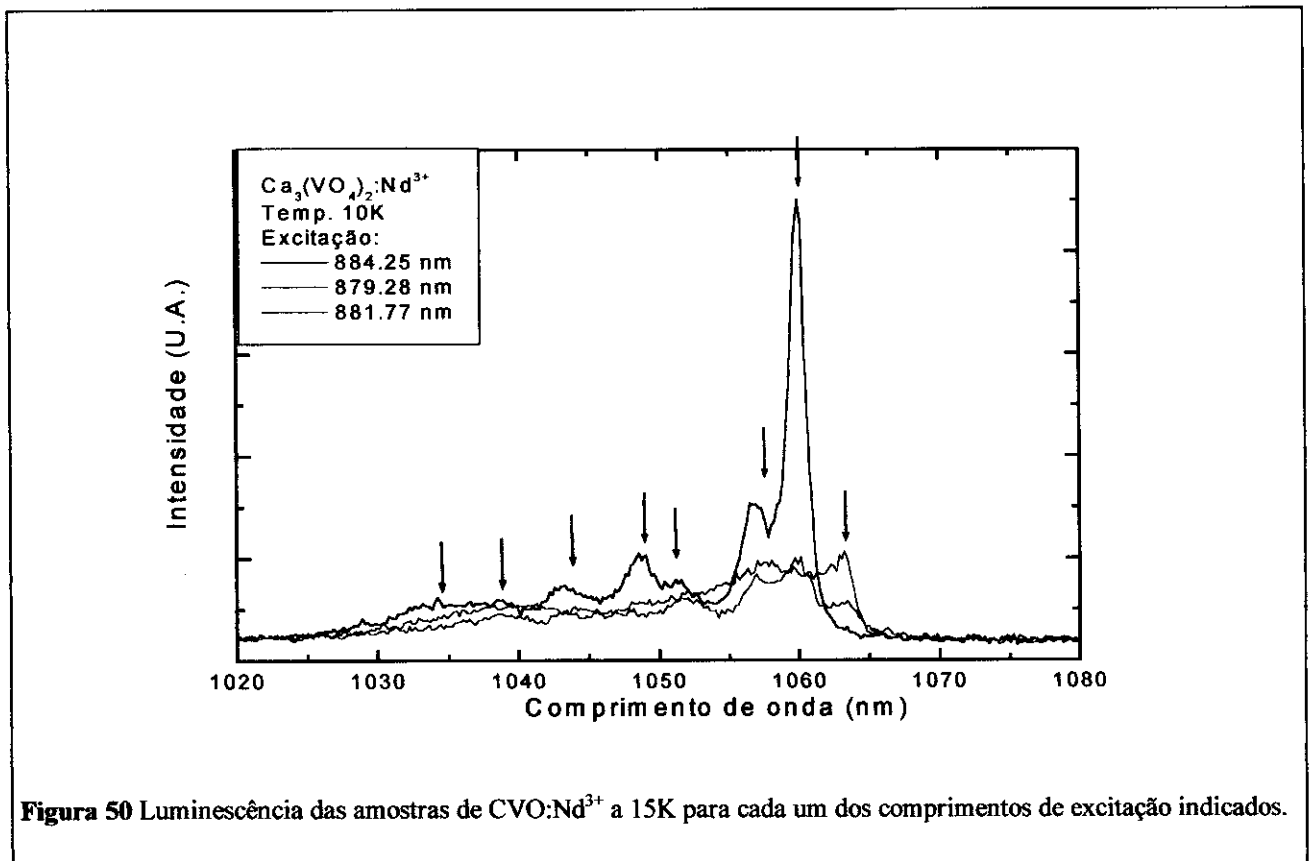


Figura 49 não permite distinguir tais linhas oriundas da absorção da componente stark de cada sítio, este comportamento é devido a existência de um número grande de sítios contido no CVO:Nd³⁺, até mesmo as duas componentes starks R₁ e R₂ aparecem parcialmente sobrepostas no espectro mostrado na Figura 49.

Por esta razão também, os experimentos de seleção de sítios por excitação laser, embora tentado, não foi possível distinguir cada um dos sítios devido à proximidade e sobreposição entre as bandas de absorção oriundas de cada sítio. Este comportamento no espectro de excitação confirma as suposições da existência de vários sítios de Nd³⁺, conforme mencionado nas seções 6.1.2, 6.1.4 e 6.1.5.

6.1.7.2 Luminescência seletiva a 15K

Da mesma forma que os experimentos de excitação óptica, os experimentos de luminescência realizados nas amostras de CVO:Nd³⁺ seguindo a descrição experimental apresentada na seção 5.3.3 e a Figura 32, não puderam separar os espectros de emissão provenientes da cada sítio. A Figura 50 mostra um exemplo de alguns espectros de luminescência a 15K para cada excitação indicada no nível stark $^4F_{3/2}(R_1)$, observando a



luminescência $^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow ^4I_{11/2}$. Pode-se observar até mesmo nesta temperatura, a presença de bandas alargadas de emissão e o indício da existência de mais de seis picos de emissão alargados para a região de 1020 a 1080nm indicando que a excitação popula mais de um sítio de Nd³⁺. Este comportamento comprova a existência de vários sítios os quais vem justificar os alargamentos nas bandas de absorção óptica e de luminescência discutidos anteriormente, dando a este material propriedades ópticas isotrópicas e espectroscópicas semelhantes a materiais com estruturas amorfas.

6.2 Amostras de CMO:NdNbO₄

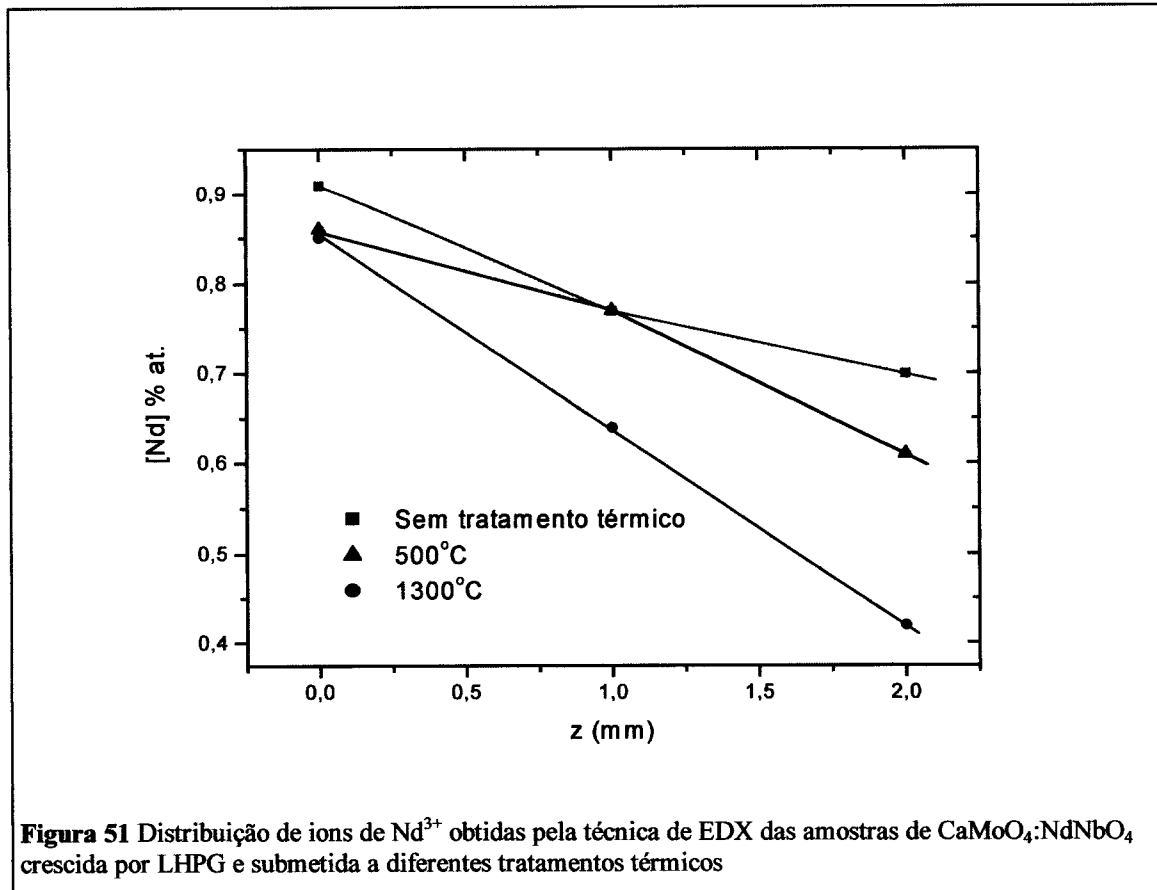
Nesta seção, descreveremos os resultados experimentais obtidos das amostras de CaMoO₄:NdNbO₄ seguindo procedimentos semelhantes aos usados para caracterizar opticamente as amostras de CVO:Nd³⁺. As técnicas utilizadas basearam-se em experimentos de EDX e espectroscopia óptica descritas na seção 5 e tiveram como objetivo o estudo das propriedades ópticas desse material como meio ativo para laser. Estes experimentos foram dedicados às amostras de CMO dopadas apenas com concentração de 0,4% at. de NdNbO₄ (com exceção dos experimentos de tempo de vida), devido à disponibilidade de amostras e por apenas estas apresentarem uma qualidade cristalina suficiente para que fossem realizados os demais experimentos.

Foi demonstrado que CMO:NdNbO₄, usando o Nb⁵⁺ como compensador de carga, apresenta um baixo limiar laser de 1 Joule a temperatura ambiente e 0,65 Joule a 77K, por Duncan e Brixner[15,16] além de outras características ópticas interessantes descritas na seção 3.4. Apesar deste material apresentar muitas características laser interessantes, poucos trabalhos são encontrados na literatura desse material e suas características foram pouco exploradas, provavelmente devido às dificuldades de crescimento de cristais pelas técnicas convencionais usadas algumas décadas atrás.

Os resultados experimentais aqui descritos mostram que estas amostras podem ser caracterizadas do ponto de vista espectroscópico, de forma que a previsão do comportamento óptico se torna claro, podendo definir o destino das aplicações desse material.

6.2.1 EDX das amostras de CMO:NdNbO_4

Os experimentos de EDX foram realizados nas amostras de CMO:NdNbO_4 usando o experimento descrito na seção 5.1. A Figura 51 mostra os valores da



concentração de Nd medida em três posições diferentes na amostra e para cada condição de tratamento térmico. Pode ser observado que a concentração de Nd incorporada na amostra é menor do que a concentração de dopagem (2% atômico), estabilizando em 0,75% atômico após 2mm sem tratamento térmico, e estabilizando em 0,4 % atômico para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 1300°C, após o crescimento, nas condições em que os experimentos de espectroscopia foram realizados.

Segundo a equação (36) da seção 6.1.1, estes resultados indica um coeficiente de distribuição k_0 mostram um comportamento diferente do obtido por Brixner[14], o qual obteve um coeficiente de distribuição de k_0 maior do que 1 para os cristais de $\text{CaMoO}_4:\text{NdNbO}_4$ crescidos pela técnica de Czochralski, usando a mesma metodologia de caracterização. Este resultado indica que ao contrário das amostras de CVO:Nd^{3+} , o

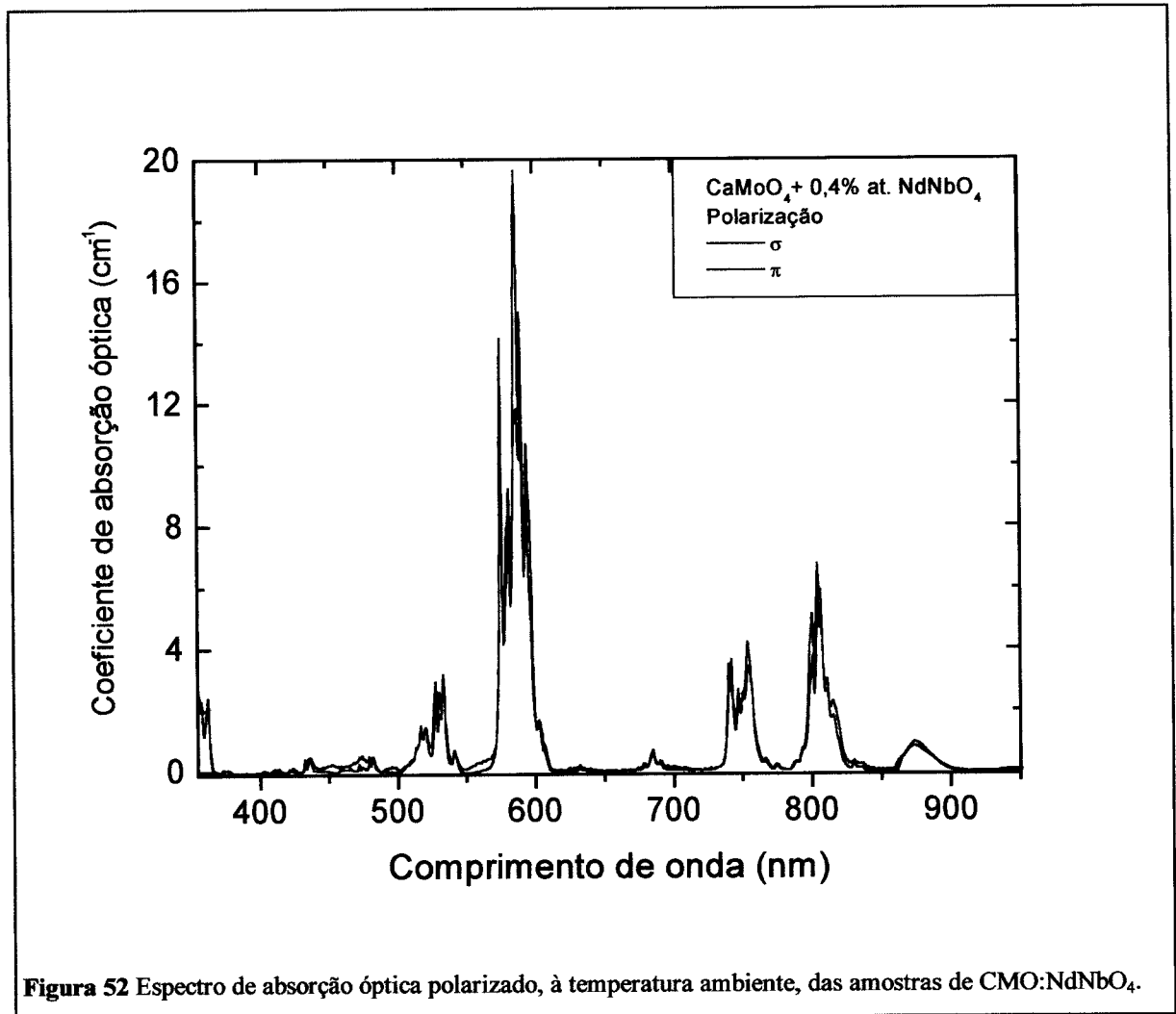
sistema de LHPG não favorece a incorporação de Nd para as amostras de CMO, entretanto, tal comportamento deve também ser dependente dos parâmetros de crescimento, como velocidades de alimentação e de puxamento e temperatura da zona fundida os quais podem ser otimizados nesta técnica.

A concentração de Nb não pode ser observada, devido as bandas de emissão de raio X desse íon ser muito próxima das bandas de emissão do Mo e sua concentração ser muito menor do que a do Mo contida no CMO:NdNbO₄. Assumimos que a concentração de Nb acompanha o mesmo valor da concentração de Nd contida na rede, já que somente o par garantiria a neutralidade local na rede.

Da mesma forma que no CVO:Nd³⁺, assumimos que nas amostras de CMO:NdNbO₄ o Nd contido encontra-se em valência 3+ substituindo o Ca²⁺ e o Nb como elemento compensador de carga, com valência 5+ substituindo o Mo⁶⁺.

6.2.2 Absorção óptica das amostras de CMO:NdNbO₄

A Figura 52 mostra os espectros de absorção óptica polarizados para a amostra de CMO:NdNbO₄ obtido a 300K. Este espectro pode ser comparado com o espectro do íon livre de Nd³⁺ em solução de HCl da Figura 35, confirmando que as bandas de



absorção observadas são exclusivas do íon de Nd³⁺. Este espectro apresenta algumas características similares ao CVO:Nd³⁺ quanto ao formato e intensidade das bandas, além de um pequeno efeito da polarização na forma das curvas de absorção, indicando um comportamento quase isotrópico para este material. Da mesma forma que no CVO:Nd³⁺, a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$, em torno de 590 nm, a maior em intensidade, apresenta uma largura a meia altura de 23,6nm ($\sim 690\text{cm}^{-1}$) mais larga portanto que no CVO:Nd³⁺, a transição $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ em torno de 807nm, cuja seção de choque de

absorção é mostrado na Figura 53, apresenta uma banda com formato inhomogêneo com uma largura a meia altura (FWHM) de 11,5nm (178cm⁻¹), a qual é mais larga do que observado em alguns meios ativos laser conhecidos envolvendo Nd³⁺ como YAG [92] e

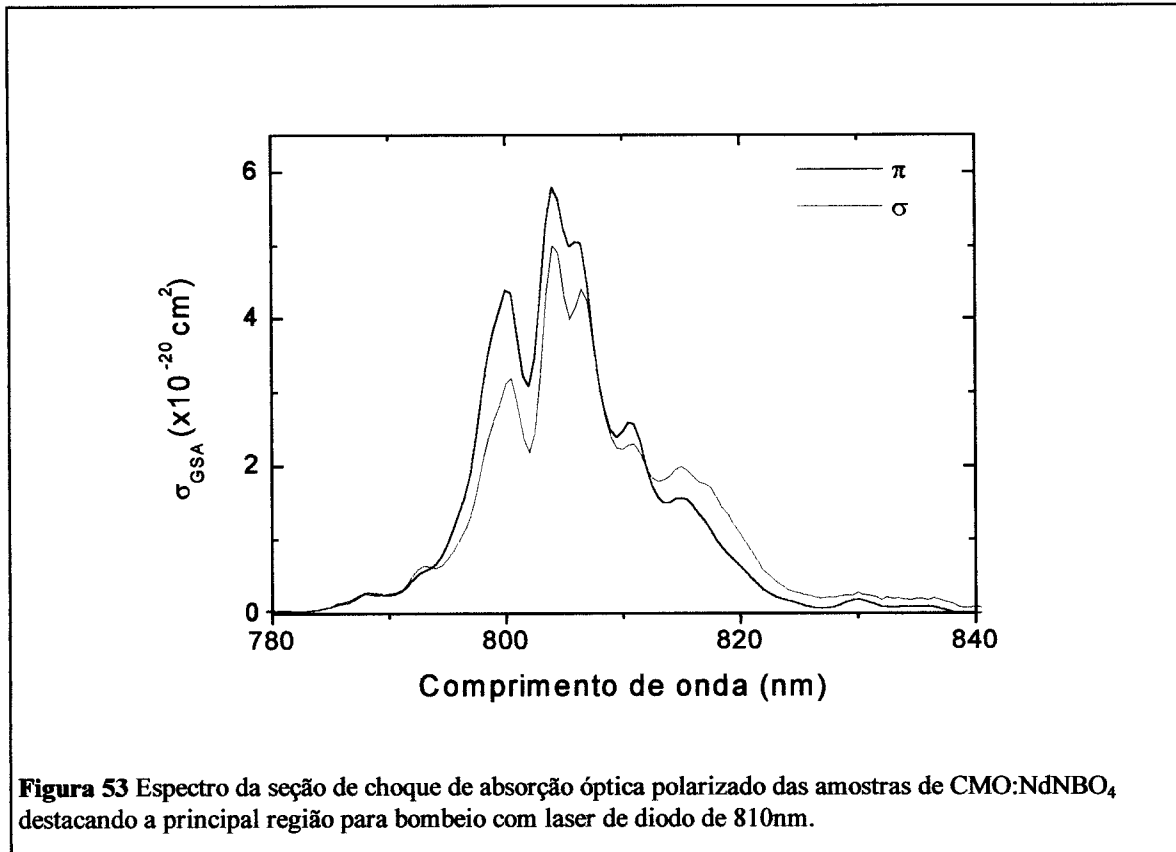
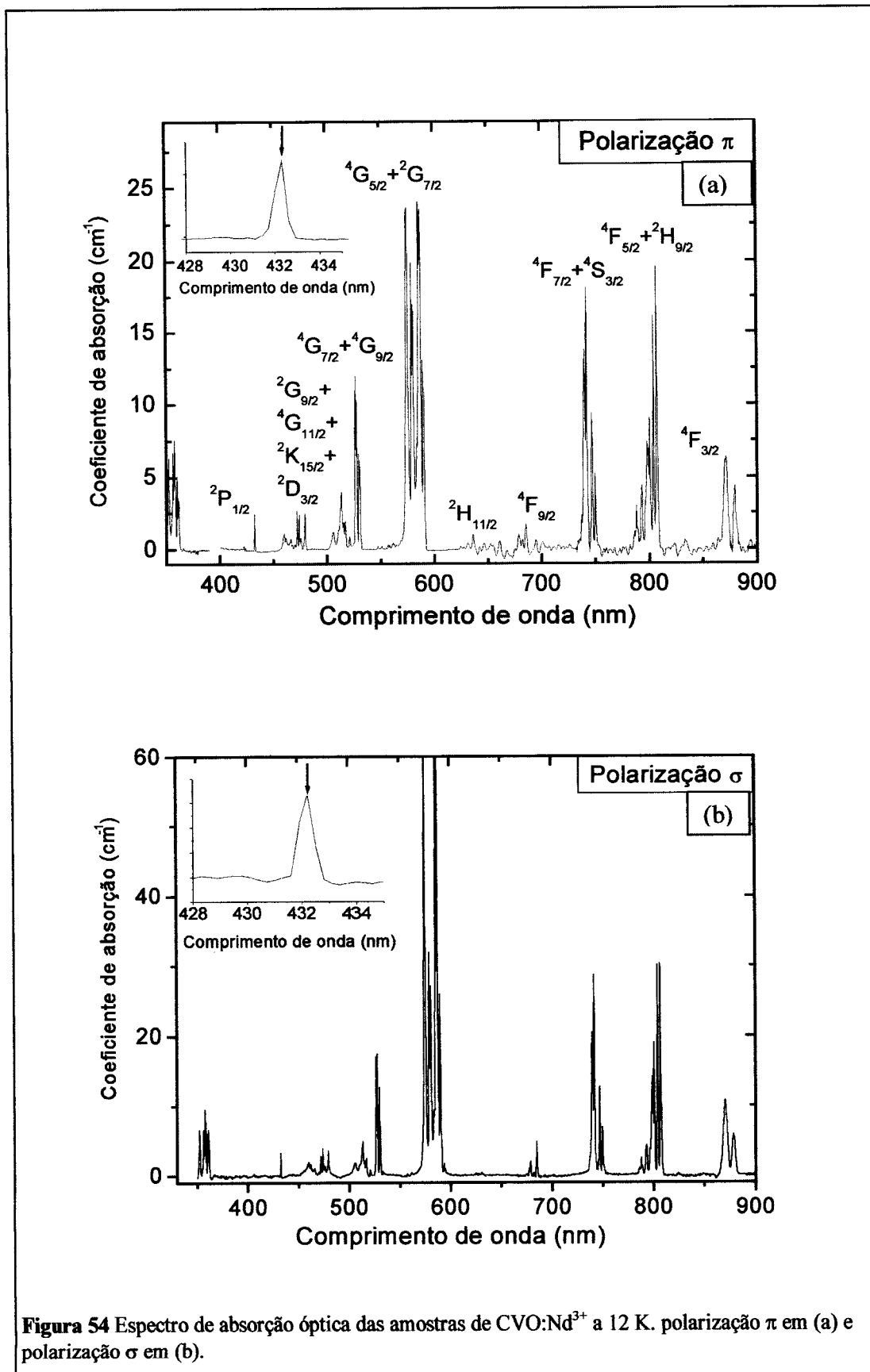


Figura 53 Espectro da seção de choque de absorção óptica polarizado das amostras de CMO:NdNBO₄ destacando a principal região para bombeio com laser de diodo de 810nm.

KGd(WO₄)₂[93] e do que o próprio CVO:Nd³⁺, compartilhando portanto, das propriedades ópticas do CVO:Nd³⁺ desejáveis para bombeio com laser de diodo, como as descritas na seção 0. Estas características de absorção óptica permitem que estas amostras possam ser excitadas eficientemente com lâmpadas de Hg e Xe, luz solar, laser de Ti-safira e laser de diodo[36].

A Figura 54 mostra o espectro de absorção óptica a 12 K obtido nas amostras de CMO:Nd³⁺ para duas polarizações diferentes com as transições ópticas observadas. Pode-se observar que a transição ⁴I_{9/2}→²P_{1/2}, de 420 a 440nm, mostra somente uma banda de absorção, o que poderia indicar a princípio, a existência de somente um sítio de Nd³⁺ nos cristais de CMO. Entretanto, observando outras transições como ⁴D_{3/2} e ⁴F_{9/2}, observa-se a existência de mais bandas de absorção do que prevista pela regra de Kramer[29] e [30] indicando a existência de mais de um sítio de Nd³⁺. Este resultado

mostra que a resolução obtida neste espectro de absorção (SBW=1,5nm e passo 0,3nm), não é suficiente para determinar e identificar os sítios de Nd³⁺ existentes no material.



Contudo, a resolução usada é suficiente para identificar as principais transições e o nível de energia correspondente a cada transição, baseado nas posições de absorção óptica do íon livre como mostrado na Tabela 7 [72,94].

Estados	E(cm ⁻¹)	Comprimento de onda (nm)
⁴ F _{3/2}	11376,6	879,0
	11481,1	871,0
⁴ F _{5/2} , ² H _{9/2}	12390,0	807,1
	12434,7	804,2
	12492,2	800,5
	12514,1	799,1
	12529,7	798,1
	12547,1	797,0
	12613,5	792,8
12690,3	788,0	
⁴ F _{7/2} , ⁴ S _{3/2}	13338,7	749,7
	13390,5	746,8
	13417,4	745,3
	13480,7	741,8
	13519,0	739,7
	13566,7	737,1
⁴ F _{9/2}	14596,4	685,1
	14615,6	684,2
	14647,7	682,7
	14669,2	681,7
	14731,9	678,8
	14762,3	677,4
² H _{11/2}	15730,7	635,7
	15855,4	630,7
	15933,7	627,6
	16010,2	624,6
⁴ G _{5/2} , ² G _{7/2}	16843,5	593,7
	16949,1	590,0
	16957,8	589,7
	17024,2	587,4
	17073,6	585,7
	17129,1	583,8
	17214,7	580,9
	17274,1	578,9
	17394,3	574,9
⁴ G _{7/2}	18860,8	530,2
	18875,0	529,8
	18957,3	527,5
	18997,0	526,4
⁴ G _{9/2}	19349,8	516,8
	19417,5	515,0
	19493,2	513,0
	19592,5	510,4
	19778,5	505,6
² G _{9/2}	20876,8	479,0
	21043,8	475,2
	21105,9	473,8
	21199,9	471,7
	21294,7	469,6
⁴ G _{11/2} , ² K _{15/2} , ² D _{3/2}	21394,9	467,4
	21468,4	465,8
	21519,2	464,7
	21575,0	463,5
	21663,8	461,6
	21748,6	459,8
21796,0	458,8	
² P _{1/2}	23132,1	432,3
² D _{5/2}	23596,0	423,8
	23697,7	422,0
⁴ D _{3/2}	27647,2	361,7
	27716,2	360,8
	27777,8	360,0
⁴ D _{1/2} + ² I _{11/2}	27956,4	357,7
	28082,0	356,1
	28392,9	352,2

Tabela 7 Níveis de energia observados nas amostras de CMO:NdNbO₄

6.2.3 Análise de Judd-Ofelt

Os parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras de CMO:NdNbO₄ foram calculados, seguindo os procedimentos descritos na seção 4.3, baseando-se nos espectros de absorção óptica a 300K mostrados na Figura 52, as áreas do espectros de absorção óptica foram calculadas através do programa Microcal Origin Ver. 6, como da mesma forma como foram realizadas nas amostras de CVO:Nd³⁺. O índice de refração usado nos cálculos ($n=1,99$) foi assumido como sendo o mesmo dos cristais não dopados[15] e constante para os comprimentos de onda na faixa onde foi obtido o espectro de absorção óptica. A concentração de íons de Nd³⁺ de $1,175 \times 10^{20}$ íons/cm³ foi calculada baseando nos experimentos de EDX e nos dados estruturais do CMO, seguindo o procedimento da ref.[36] e assumindo a substituição provável dos íons de Ca²⁺ pelos íons de Nd³⁺ conforme discutido na seção 5.2.4. Os parâmetros espectrais de intensidade calculados para as fibras de CMO:NdNbO₄ são mostrados na Tabela 8.

O valor do desvio padrão médio calculado para os parâmetros de intensidade foi

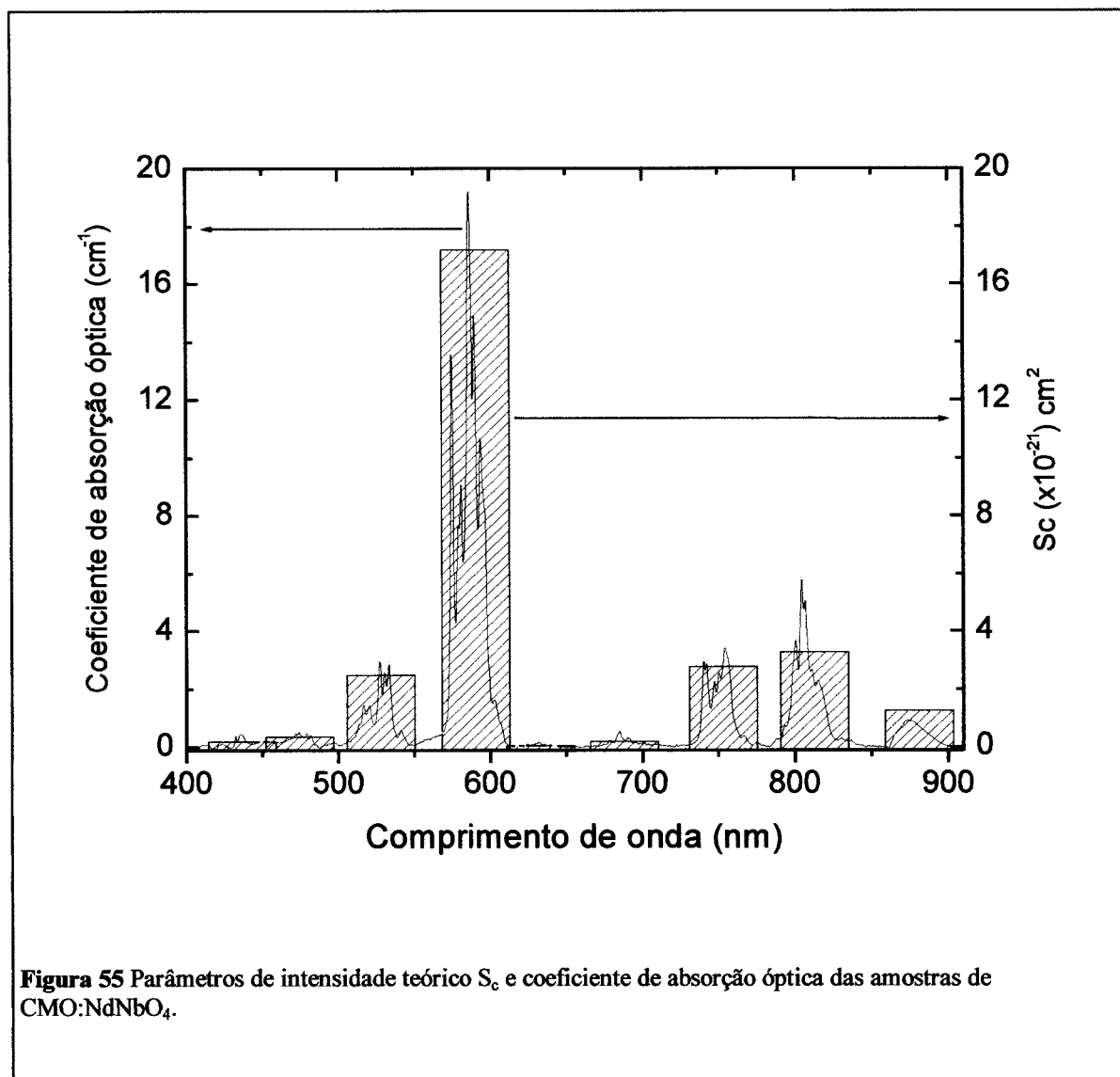
Estados	λ (nm)	S_{exp} ($\times 10^{-21} cm^2$)	S_c ($\times 10^{-21} cm^2$)	$ S_m - S_c $ ($\times 10^{-21} cm^2$)
$^2P_{1/2}$	436,4	1,76	1,98	0,22
$^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} +$ $(^2D, ^2P)_{3/2} + ^4G_{11/2}$	474,2	4,78	3,74	1,04
$^2K_{13/2} + ^4G_{7/2} + ^4G_{9/2}$	527,7	27,97	25,12	2,96
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	590,1	171,58	171,80	0,22
$^2H_{11/2}$	632,8	5,02	0,55	4,47
$^4F_{9/2}$	687,9	10,33	2,11	8,23
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	752,7	25,99	27,87	1,88
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	812,6	34,10	32,78	1,32
$^4F_{3/2}$	881,1	8,85	12,73	3,88

Tabela 8 Intensidade de linha experimental (S_{exp}) e calculada (S_c) para o CMO:NdNbO₄ a 300 K e a diferença entre os valores de intensidade $|S_m - S_c|$ para cada transição.

de $\Delta S_{c_{rms}} = 4,4 \times 10^{-21} cm^2$ o qual representa um bom ajuste dos cálculos de Judd Ofelt para o os resultados, sendo da mesma ordem dos valores obtidos por outros autores na literatura em materiais óxidos cristalinos e vítreos dopados com Nd³⁺ [28, 36, 39, 69].

Este resultado pode ser melhor visualizado, sobrepondo os valores calculados de S_c da Tabela 8 e o gráfico da absorção óptica do CMO:NdNbO₄, conforme mostrada na Figura 55. Pode-se verificar que os valores das intensidades de linha teóricas se ajustam bem aos valores relativos do coeficiente de absorção óptica.

Os valores de $\Omega_{2,4 \text{ e } 6}$ calculados que se ajustam aos valores da intensidade de linha S_c são $\Omega_2=14,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4=4,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6=3,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; estes valores são claramente menores que os valores calculados para o CVO:NdNbO₄. Uma comparação



dos valores de Ω_i e os valores de X para diferentes materiais laser dopados com Nd³⁺ é mostrada na Tabela 9. Pode ser notado que o CMO:NdNbO₄ e outros materiais pertencentes à família das scheelitas apresentam um alto valor de Ω_2 , indicando um caráter de ligação muito mais covalente entre os sistemas listados, ficando abaixo

somente do CVO:Nd^{3+} . Esta hipótese corrobora com o efeito significativo na posição e intensidade dos picos Raman no CaMoO_4 (deslocamento Raman de $879,3 \text{ cm}^{-1}$) tornando este material atrativo para aplicações em espalhamento Raman estimulado, como já observado também em outros materiais da família da

<i>Cristal</i>	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	<i>X</i>	<i>Ref</i>
<i>CaMoO₄</i>	14,65	4,63	3,87	1,20	Este
<i>KGd(WO₄)₂</i>	12,67	10,15	7,48	1,36	[90]
<i>KGd(WO₄)₂</i>	6,74	2,21	2,06	1,07	[96]
<i>KY(WO₄)₂</i>	6,04	3,21	2,10	1,53	[6]
<i>Ca₃(VO₄)₂</i>	38,1	11,3	12,0		[Este e 45]
<i>Y₃Al₅O₁₂</i> <i>(YAG)</i>	0,2	2,7	5,0	0,54	[6]
<i>LiNbO₃</i>	3,15	5,24	3,84	1,36	[46]
<i>MgO:LiNbO₃</i>	3,13	5,62	4,20	1,33	[46]
<i>LiTaO₃</i>	2,63	4,63	4,40	1,05	[46]
<i>Gd₃Ga₅O₁₂</i>	0,05	3,25	3,66	0,88	[96]
<i>La₂Be₂O₅</i>	2,11	4,39	6,04	0,72	[96]
<i>YVO₄</i>	5,88	4,08	5,11	0,80	[96]

Tabela 9 Parâmetros de intensidade de Judd Ofelt Ω_t ($t=2,4,6$) e parâmetro de qualidade espectroscópico X para alguns importantes materiais laser. Os primeiros quatro materiais listados são da família da scheelita.

scheelita [93, 95].

Observa-se também que os materiais com a estrutura da scheelita apresentam um valor de X maior que 1 o que é desvantajoso para um aumento da emissão em torno de 1070nm onde os outros cristais citados como o YAG, YVO_4 , LaBe_2O_5 dopados com Nd^{3+} ficam em vantagem.

Com os parâmetros de intensidade calculados, pode se estimar as probabilidades de emissão radiativa para cada transição. A Tabela 10 mostra os valores das probabilidades de transição radiativa A , a probabilidade de transição radiativa

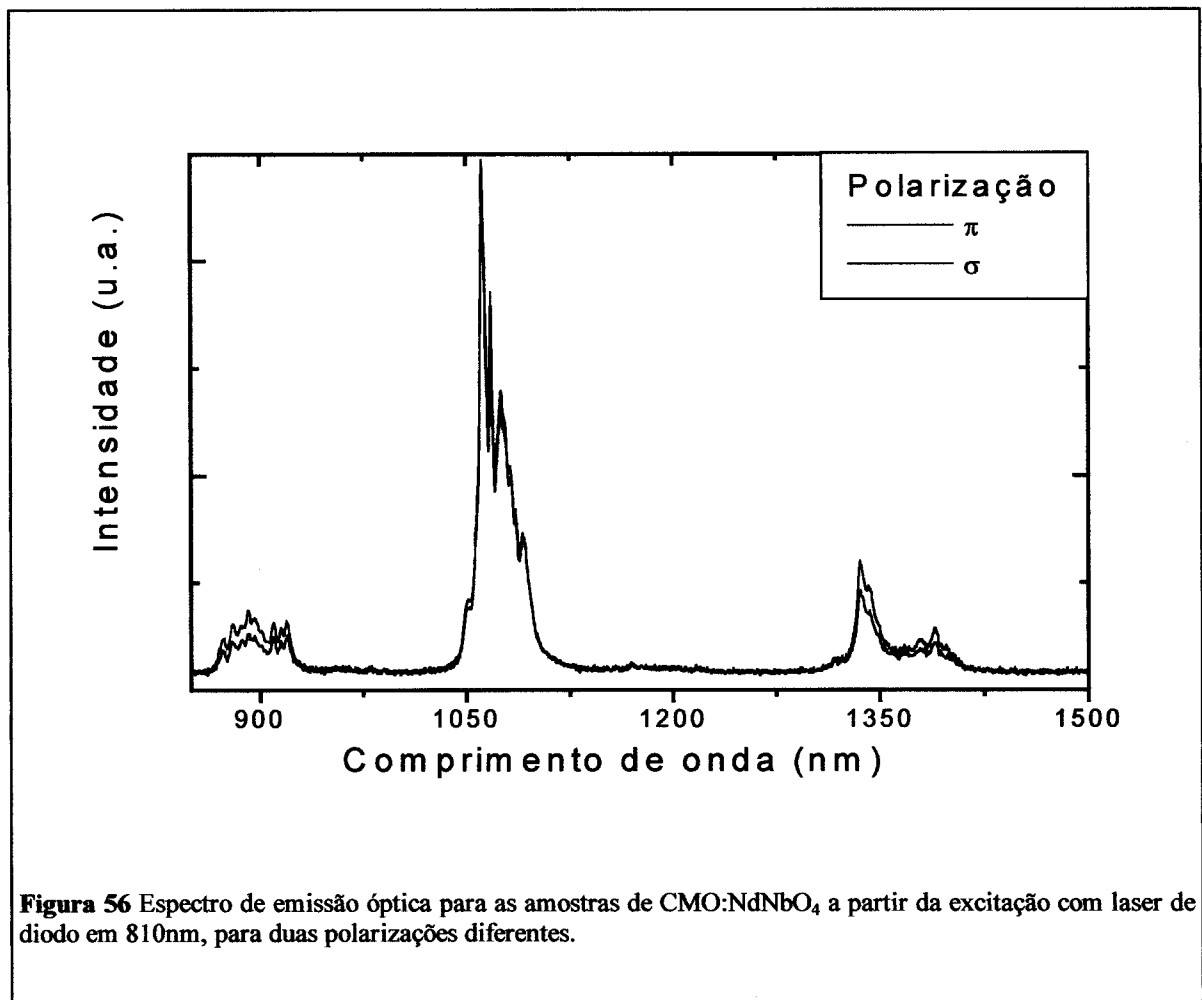
normalizada β e o tempo de vida radiativo τ_{rad} para cada transição. Embora o programa do apêndice 9.1 possibilite prever tanto a probabilidade de emissão radiativa como o tempo de vida para todas as transições possíveis $4f-4f$, envolvendo todos os terras raras, limitamos somente as transições envolvendo as transições do Nd^{3+} mais estudadas as quais são responsáveis pela emissão óptica do visível (quatro estados meta estáveis $^4F_{3/2}$, $^4G_{7/2}$, $^2P_{3/2}$ e $^4D_{3/2}$), estes dados foram calculados, segundo o programa mostrado no apêndice. Os valores listados na tabela foram resumidos mostrando somente valores cuja probabilidade de transição radiativa é maior do que 0,001. Os dados apresentados serão discutidos juntamente com os espectros de luminescência medidos para este material na próxima seção.

Transição	λ (nm)	β	A (s^{-1})	τ_{rad} (μs)	
${}^4F_{3/2}$	${}^4I_{9/2}$	900	0,448	2441	183
	${}^4I_{11/2}$	1070	0,455	2478	
	$I_{13/2}$	1350	0,092	501	
	$I_{15/2}$	1900	0,004	23	
${}^4G_{7/2}$	${}^4F_{7/2}$	1818,2	0,007	317	23
	${}^2H(2)_{9/2}$	1526,7	0,011	490	
	${}^4F_{5/2}$	1503,8	0,019	800	
	${}^4F_{3/2}$	1307,2	0,012	535	
	${}^4I_{15/2}$	766,3	0,005	210	
	${}^4I_{13/2}$	660,1	0,072	3123	
	${}^4I_{11/2}$	583,1	0,676	29146	
${}^2P_{3/2}$	${}^4I_{9/2}$	526,3	0,194	8370	150
	${}^2G(1)_{9/2}$	1980,2	0,026	178	
	${}^4G_{9/2}$	1503,8	0,030	208	
	${}^4G_{7/2}$	1408,4	0,008	54	
	${}^2K_{13/2}$	1360,5	0,078	532	
	${}^2G(1)_{7/2}$	1142,8	0,013	90	
	${}^4G_{5/2}$	971,0	0,024	166	
	${}^2H(2)_{11/2}$	873,4	0,150	1016	
	${}^4F_{9/2}$	793,6	0,044	299	
	${}^2H(2)_{9/2}$	732,6	0,180	1219	
	${}^4F_{5/2}$	727,3	0,029	196	
	${}^4F_{3/2}$	678,0	0,030	203	
	${}^4I_{15/2}$	496,3	0,019	128	
	${}^4I_{13/2}$	449,4	0,079	535	
${}^4I_{11/2}$	412,4	0,243	1648		
${}^4I_{9/2}$	383,1	0,035	238		
${}^4D_{3/2}$	${}^4G_{7/2}$	1087,0	0,015	2234	6,9
	${}^2K_{13/2}$	909,1	0,054	7838	
	${}^2G(1)_{7/2}$	909,1	0,034	4869	
	${}^2H(2)_{11/2}$	738,0	0,023	3266	
	${}^4F_{9/2}$	680,3	0,103	14925	
	${}^4S_{3/2}$	680,3	0,114	16464	
	${}^4F_{5/2}$	630,9	0,071	10245	
	${}^4F_{3/2}$	593,5	0,097	13994	
	${}^4I_{15/2}$	449,5	0,004	541	
	${}^4I_{13/2}$	410,7	0,013	1910	
	${}^4I_{11/2}$	379,5	0,246	35656	
${}^4I_{9/2}$	354,6	0,210	30472		

Tabela 10 Probabilidade de emissão radiativa absoluta A e relativa β e tempo de vida τ_{rad} para as transições do CMO:NdNbO₄.

6.2.4 Luminescência no infravermelho do CMO:NdNbO₄

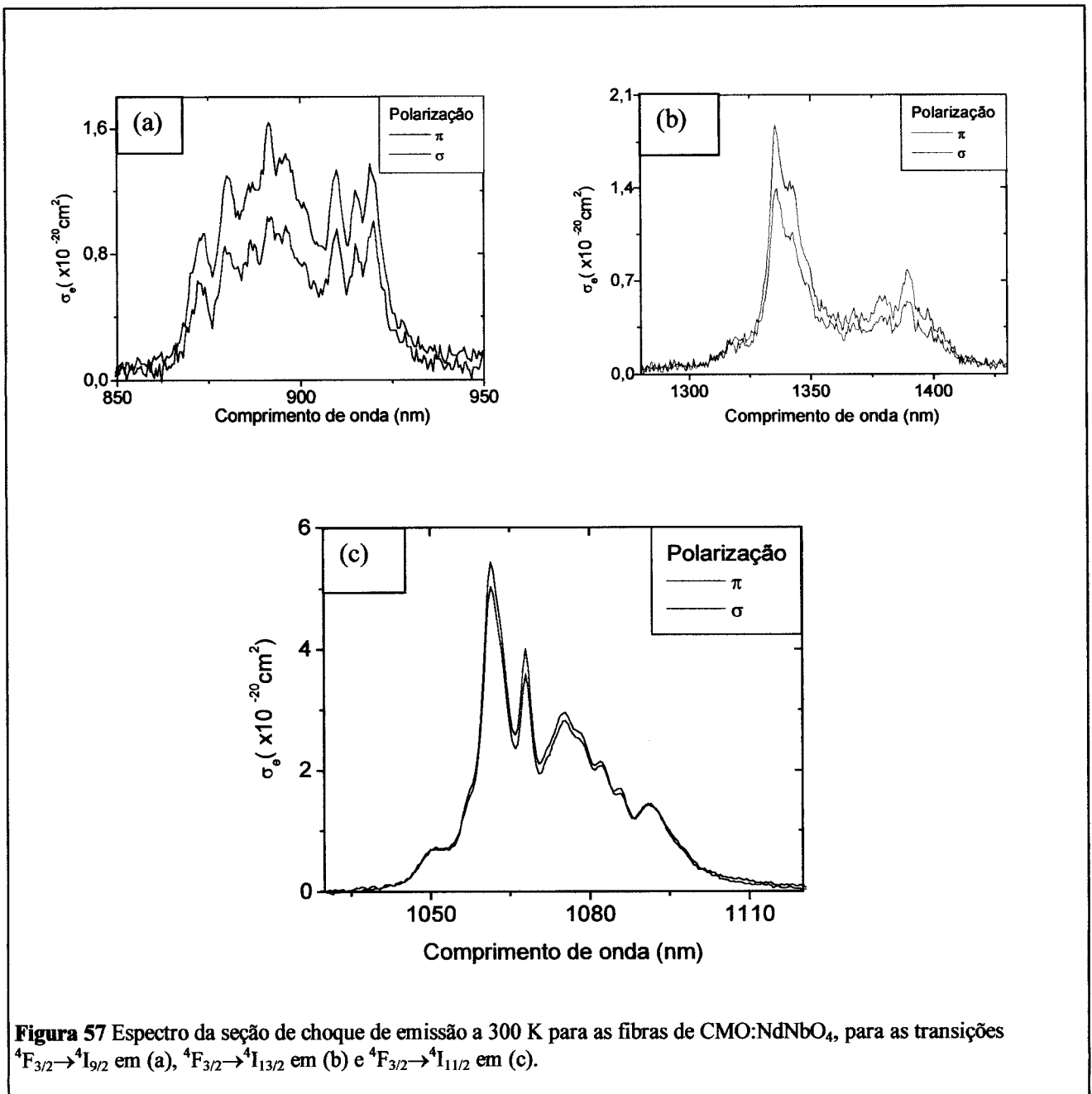
Segundo os procedimentos experimentais descritos na seção 5.2.2, foi obtido os espectros de emissão das amostras de CMO:NdNbO₄. A Figura 56 o espectro de luminescência na região do infravermelho a 300 K, onde pode ser observado as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ em $\sim 900\text{nm}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em $\sim 1070\text{nm}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ em



$\sim 1350\text{nm}$. Observando os valores de β para as transições no infravermelho, na seção anterior, e as áreas do espectro da Figura 39, pode-se perceber que as áreas da emissão da região de 900nm deveria ser próximo ao valor da área em 1070nm, isso indica que o espectro obtido apresenta uma distorção quanto a forma, da mesma forma também que no espectro do CVO:Nd³⁺, devido a resposta espectral do detector e ao efeito de reabsorção na transição de emissão ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ a qual não pode ser evitada

completamente. Pode-se observar aqui que, ao contrário do CVO:Nd³⁺ e ainda que possuindo multisítios, o CMO:NdNbO₄ apresenta um espectro de emissão típico de materiais cristalinos, possuindo linhas finas de emissão na região de 1070nm as quais são características de materiais cristalinos dopados com Nd³⁺, muito discutidos na literatura[14, 33, 97] assim, baseando-se na forma do espectro de luminescência e a observação de linhas estreitas para as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2, 11/2}$ e $13/2$, pode-se concluir que o CMO:NdNbO₄ apresenta uma quantidade de sítios muito menor do que do CVO:Nd³⁺.

A Figura 57 mostra os espectros da seção de choque de emissão, calculados a



partir dos no espectro de luminescência da Figura 56, da equação de Füchtbauer-Ladenburg (29), nos dados da probabilidade de transição radiativa e do tempo de vida radiativo. Na região da transição mais estudada para o Nd^{3+} , ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, pode-se observar duas linhas de emissão mais intensas em 1062,2 nm e 1068,3nm com seções de choque de emissão de $5,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $4,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e larguras de linha a meia altura de 6 nm e 4 nm ($\Delta\nu = 53 \text{ cm}^{-1}$ e 31 cm^{-1}), respectivamente. Estes valores podem ser comparados com alguns importantes materiais lasers conhecidos da literatura, como

<i>Material</i>	$\sigma_e (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$
<i>Gd₃Ga₅O₁₂</i>	24.6	6
<i>YLiF₄</i>	22	
<i>YVO₄</i>	56	
<i>Y₃Al₅O₁₂</i>	40	
<i>La_{1-x}Nd_xMgAl₁₁O₁₉</i>	5.7	18
<i>Sr_{1-x}Nd_xMg_xAl_{12-x}O₁₉</i>	4.8	18
<i>Gd₃(Ca,Zr)_{0,45}Ga_{4,5}Gd_{0,005}O₁₂</i>	7.6	13
<i>(Gd,Ca)₃(Zr,Mg,Ca)₅O₁₂</i>	4.9	13
<i>Ca_{1-x}Nd_xNb_xMoO₄</i>	5.5	53 31
<i>Ca_{3-3x}Nd_{3x}(VO₄)₂</i>	13.3	-

Tabela 11 Seção de choque de emissão σ_e e largura de linha $\Delta\nu$ para alguns importantes meios ativos laser. Os quatro primeiro cristais listados são os que apresentam uma largura de linha de emissão homogênea, e os cinco últimos (incluindo o CMO:NdNbO₄) são os meios ativos laser que apresentam uma largura de linha de emissão inhomogênea

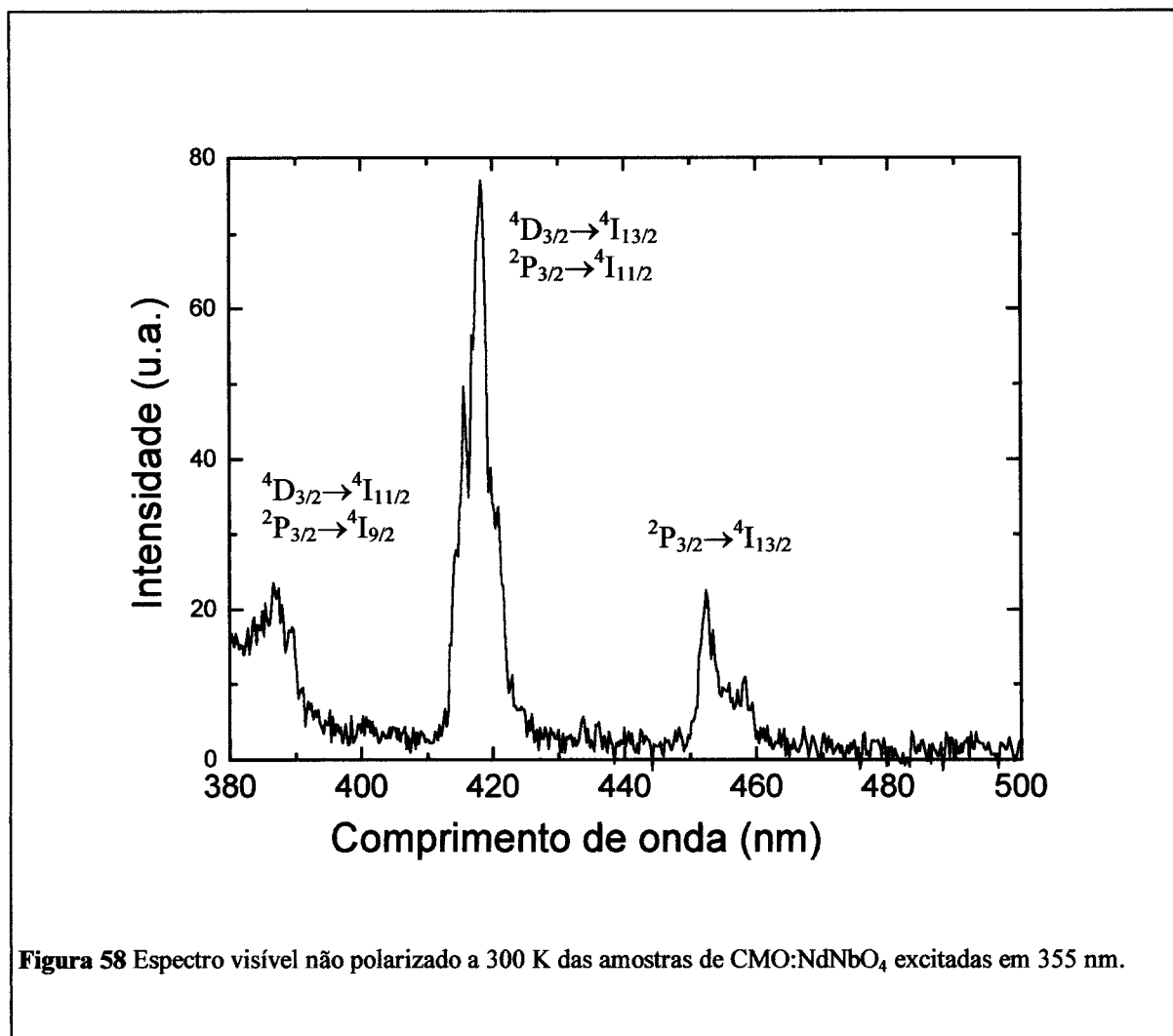
mostrado na Tabela 11 [70].

Observa-se que o CMO:NdNbO₄ apresenta um alto valor de largura de linha inhomogênea $\Delta\nu$ comparado com os materiais listados e um valor intermediário de σ_e entre os materiais mostrados que possuem características multisítios de Nd^{3+} ou alguma variação no campo cristalino ao redor do sítio ocupado pelo Nd^{3+} como os seis últimos elementos mostrados. Entretanto o valor de σ_e desses materiais são muito menores

quando comparados com os materiais que apresentam um alargamento de linha quase homogênea (os quatro primeiros elementos listados). Isto reflete a relação recíproca que existe entre o alargamento de linha de emissão e a seção de choque de emissão de cada material. Pode-se observar que existe uma pequena diferença nas intensidades da seção de choque para as duas polarizações. No caso do CVO:Nd^{3+} a comparação com a largura de linha não pode ser feita, uma vez que as linhas de emissão para este material não são resolvidas à temperatura ambiente.

6.2.5 Luminescência Visível do CMO:NdNbO₄

Realizando os experimentos de luminescência na região do visível, seguindo o procedimento experimental mostrado na Figura 20 da seção 5.2.2.1 pode-se obter o espectro de emissão na região do visível de 380 a 500nm, conforme mostrado na Figura 58. Devido à baixa energia da banda de condução do CMO (3,4 eV) [103] não foi



possível medir a emissão abaixo de 350 nm. Entretanto pôde-se identificar quatro bandas de emissão e as transições relacionadas a estas, cujos valores de probabilidade de emissão radiativa e as transições relacionadas a estas bandas, são obtidos através da análise de Judd-Ofelt e mostrado na Tabela 10 da seção 6.2.3. Devido à excitação ter

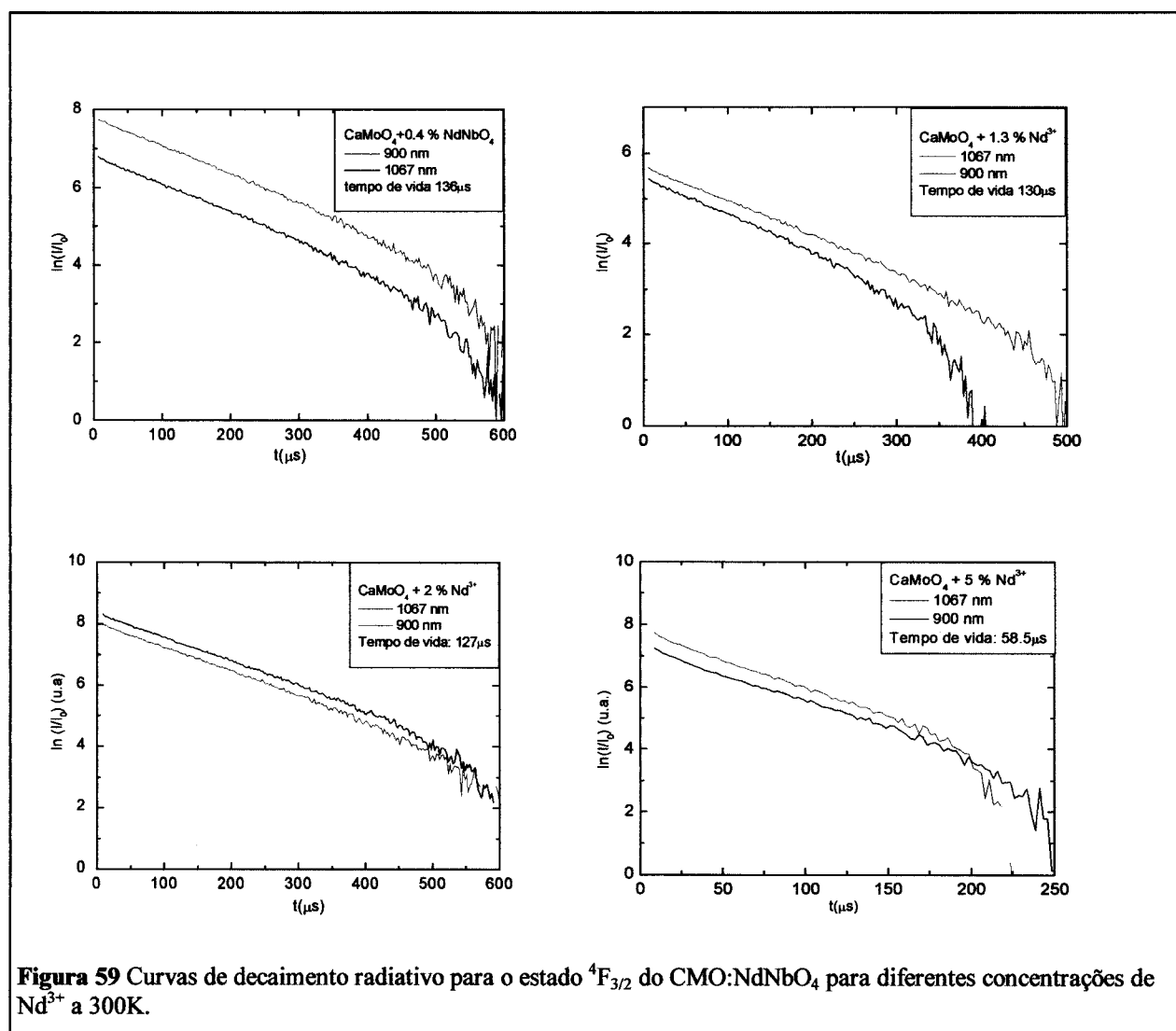
sido realizada em 355nm, com energia superior a banda de condução desse material, as bandas observadas são devido a transferência de energia do material para o Nd^{3+} .

Pode-se observar que as transições no visível observadas no espectro mostrado, vem dos níveis $^2\text{P}_{3/2}$ e $^4\text{D}_{3/2}$, da mesma forma como observado em outros trabalhos da literatura [33]. Estas bandas de emissão observadas, apresentaram uma intensidade de emissão muito baixa em vista da baixa eficiência quântica radiativa desses estados, o que é comum em materiais envolvendo Nd^{3+} [33].

Não foi observado nenhum efeito da polarização na região visível dessas amostras, indicando um comportamento isotrópico das amostras de CMO:NdNbO_4 para a luminescência. Possivelmente tal comportamento seja devido à existência de multisítios, da mesma forma que para as amostras de CVO:Nd^{3+} , este tópico sera discutido na seção 6.2.8

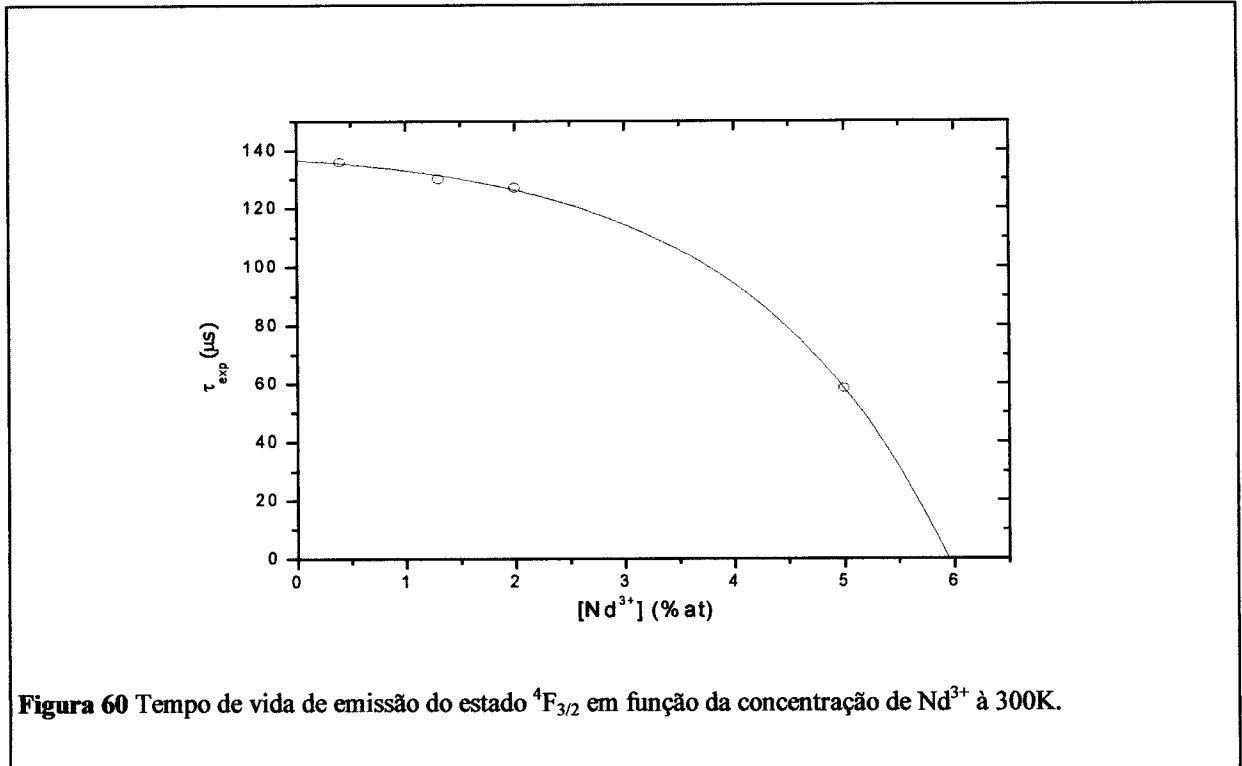
6.2.6 Tempo de Vida

As medidas de tempo de vida nas amostras de CMO:NdNbO_4 foram realizadas à temperatura ambiente, seguindo os procedimentos descritos na seção 5.2.3 para as amostras com concentração de 0,4 a 5% at. de Nd^{3+} entretanto, somente as amostras com concentração de 0,4 % é que dispunham de uma boa qualidade óptica para realização dos demais experimentos aqui descritos. A Figura 59 mostra a curva de decaimento radiativo das amostras para os comprimentos de onda de 900 e 1067nm, os



quais são decorrentes do estado $^4F_{3/2}$. Pode-se perceber que as curvas apresentadas mostram um comportamento linear para as diferentes concentrações, indicando a

inexistência de poucos multisítios quando comparado com as curvas de decaimento do CVO:Nd³⁺ da seção 6.1.5. A Figura 60 mostra o comportamento do tempo de vida em função da concentração. Pode ser notado um decréscimo no tempo de vida à medida que a concentração de Nd³⁺ aumenta como consequência do efeito de saturação [82, 98] e dando lugar a um decréscimo na eficiência quântica para a emissão radiativa desse



estado.

Comparando o valor do tempo de vida experimental do CMO + 0,4% mol NdNbO₄ com o valor da Tabela 10, para o estado ⁴F_{3/2}, pode-se perceber que o tempo de vida experimental é menor que o tempo de vida radiativo, conforme o esperado, uma vez que o tempo de vida radiativo não leva em conta as perdas por decaimentos por fônons ou de conversão ascendente. Para esta amostra, com a concentração de 0,4% mol de NdNbO₄, podemos estimar uma eficiência quântica em torno de 70%. Estes resultados de tempo de vida, são da mesma ordem dos resultados obtidos para o CMO:NdNbO₄ por outros autores [15, 16 e 19] e da mesma ordem de outros importantes meios ativos laser [33, 98].

A Figura 61 mostra o espectro de tempo de vida para a emissão no visível do estado ²P_{3/2} → ⁴I_{13/2} para as amostras de CMO+0,4% mol NdNbO₄. Pode-se observar que

este tempo de vida experimental $\tau_{exp} \approx 180ns$ é muito inferior ao tempo de vida radiativo $\tau_{rad} = 150\mu s$ calculado pela análise de Judd Ofelt. O tempo de vida experimental para os outros estados do visível ${}^4D_{3/2}$ e ${}^4G_{7/2}$ ($\tau_{exp} < 12ns$) são da ordem do tempo de corte do pulso do laser de YAG:Nd³⁺ (~9ns) muito curtos portanto para serem medidos pelo sistema utilizado. Este comportamento é comum para estas transições do visível do Nd³⁺ em óxidos e reflete o forte decaimento não radiativo do Nd³⁺ nesta região[33].

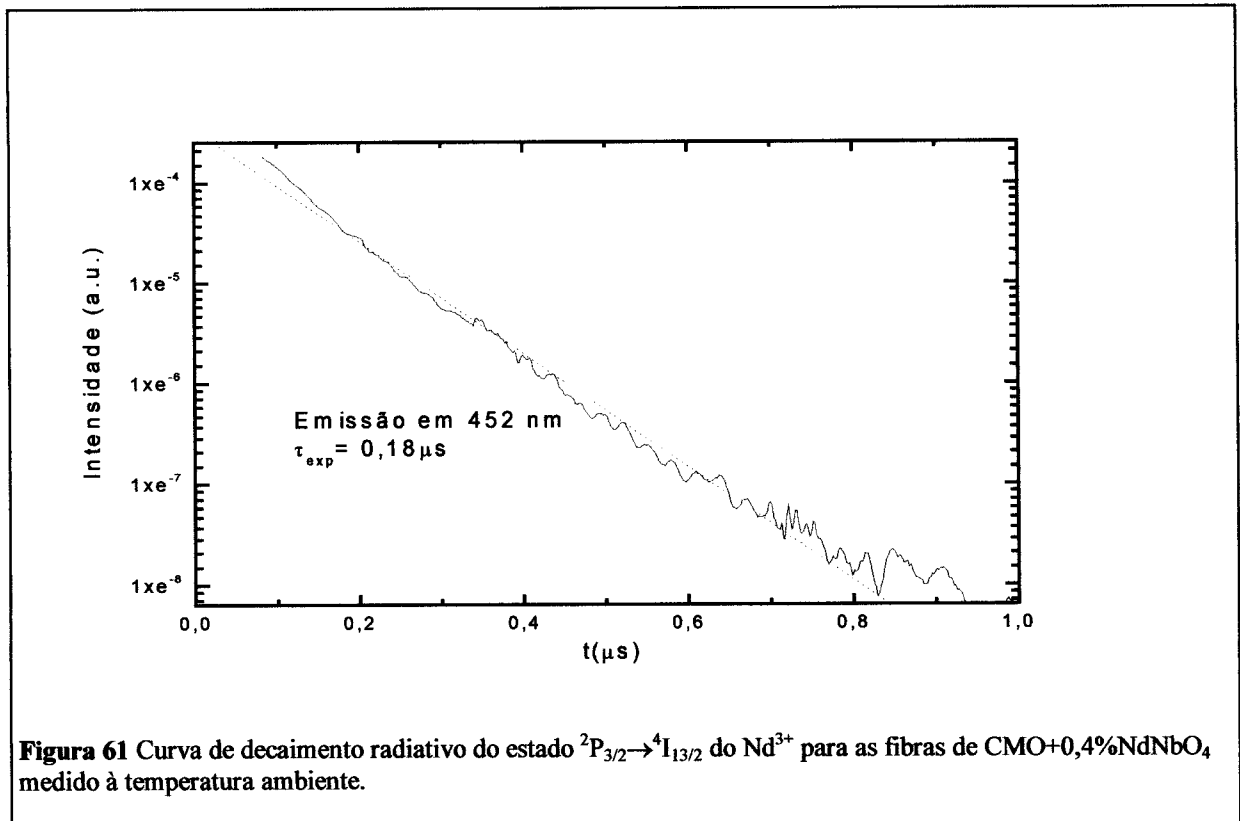
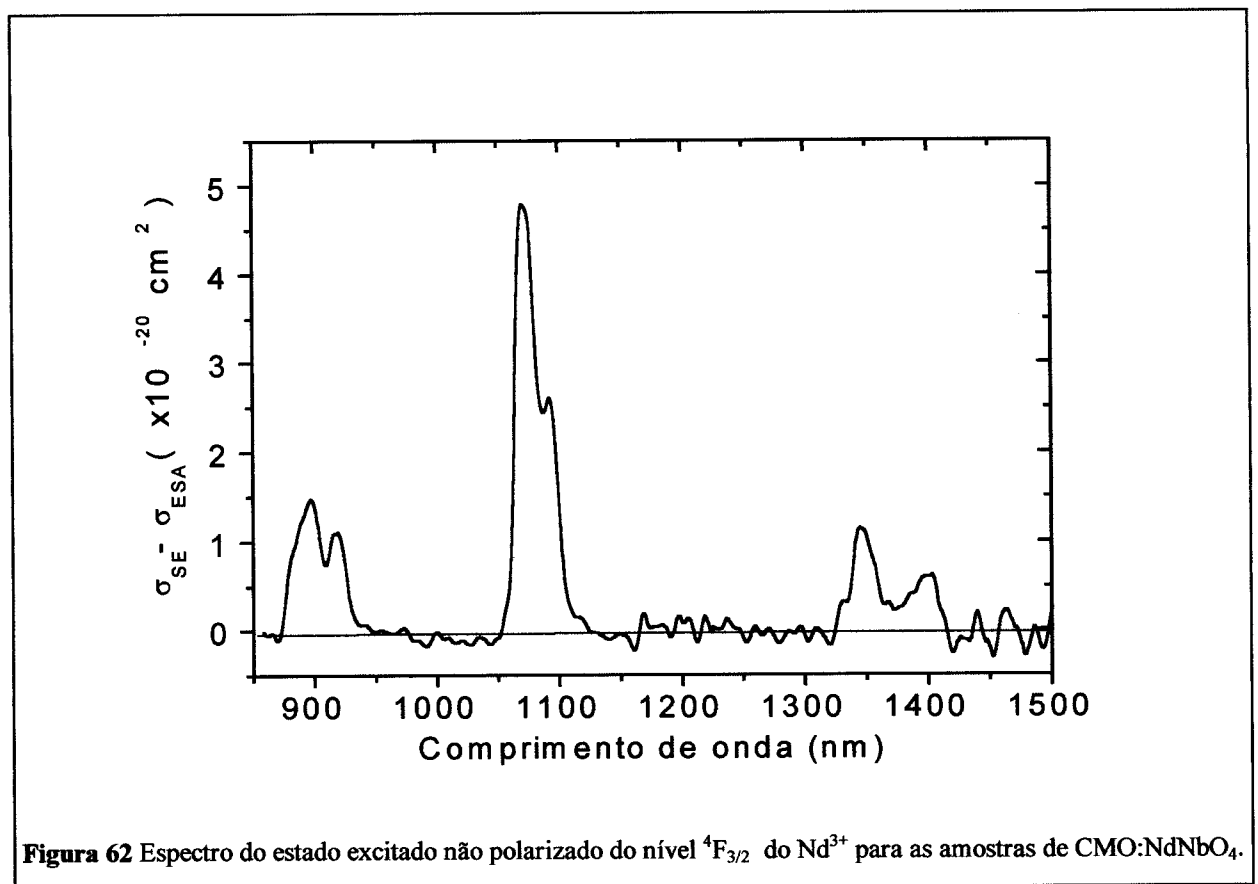


Figura 61 Curva de decaimento radiativo do estado ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ do Nd³⁺ para as fibras de CMO+0,4%NdNbO₄ medido à temperatura ambiente.

6.2.7 Absorção do Estado Excitado e Emissão Estimulada do CMO:NdNbO₄

6.2.7.1 Bombeio e feixe de prova contínuos em um esquema de dupla modulação.

Os experimentos de bombeio e feixe de provas contínuos em um esquema de dupla modulação, como descrito na seção 5.2.4, foram realizados nas amostras de CMO:NdNbO₄, à temperatura ambiente. A Figura 62 mostra o espectro de SE e ESA



obtidos simultaneamente. Este espectro foi calibrado usando a relação (29) de Fuchtbauer-Ladenburg descrita na seção 4.3. Na região de 960 a 1050nm pode ocorrer a absorção do estado excitado ${}^4F_{3/2}$ para os estados ${}^2D_{3/2}$, ${}^2G_{9/2}$, ${}^4G_{9/2}$ e ${}^2K_{15/2}$ e na região de 1190 a 1340nm para os estados ${}^4G_{7/2}$ e ${}^4G_{9/2}$, segundo o esquema de níveis da Figura 46. Pode-se observar, no entanto que nas regiões onde não há SE a absorção do estado

excitado não interfere no espectro de emissão estimulada pequena, com o mesmo comportamento das amostras de CVO:Nd³⁺ (ver Figura 45). Como este espectro revela a superposição dos sinais de ESA e SE, conclui-se que a emissão estimulada supera as perdas por absorção do estado excitado (ainda que a seção de choque ESA na região de ganho não esteja estimada). Entretanto, a resolução do experimento não permite evidenciar linhas estreitas de ESA ou SE, devido às limitações da configuração experimental usada, basicamente em decorrência da curta distância focal do laser de diodo, conforme esquema mostrado na Figura 25.

A partir dos dados de Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 calculados para o CMO:NdNbO₄, podemos calcular os parâmetros de intensidade de linha S_c para as transições do estado excitado a partir do estado ${}^4F_{3/2}$, conforme mostrado na Tabela 12. Estes resultados mostram que os parâmetros de intensidade de linha ESA nas regiões de 950 a 1050nm são baixos

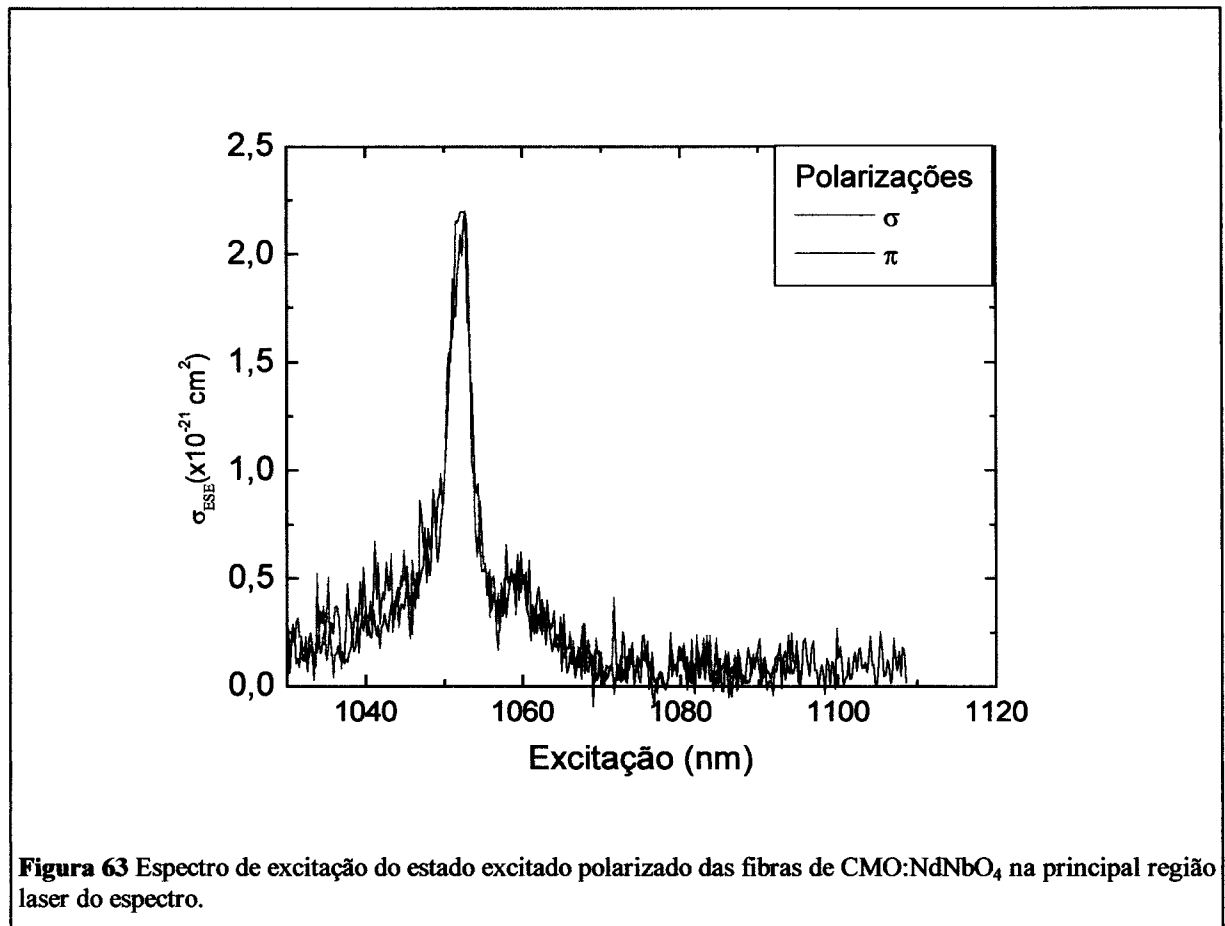
Transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow$	$S_c (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$E (\text{cm}^{-1})$	$\lambda (\text{nm})$
${}^4G_{7/2}$	1.70	7650	1307,2
${}^4G_{9/2}$	0.86	8100	1246,6
${}^2D_{3/2}$	0.07	9800	1020,4
${}^2G_{7/2}$	0.09	9700	1030,9
${}^4G_{11/2}$	0.39	10100	990,1
${}^2K_{15/2}$	0.04	9550	1047,1

Tabela 12 Parâmetros de intensidade de linha S_c calculados para a absorção do estado excitado ${}^4F_{3/2}$.

indicando que o material deve ter uma fraca seção de choque ESA nesta região, enquanto na região de 1307nm a intensidade da transição é mais intensa. Estes resultados podem ser também visualizados pelo espectro de absorção óptica do estado fundamental ${}^4I_{9/2}$, já que a probabilidade de transição só depende dos estados superiores, seguindo a mesma análise feita para as amostras de CVO:Nd³⁺ na seção 6.1.6.1. Dessa forma as intensidades de linha ESA devem ser muito mais intensas para os estados ${}^4G_{5/2}$ e ${}^2G_{7/2}$ na região de 1710nm ($S_c[{}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}] = 7,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $S_c[{}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}] = 1,4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). Da mesma forma para o caso do CVO:Nd³⁺.

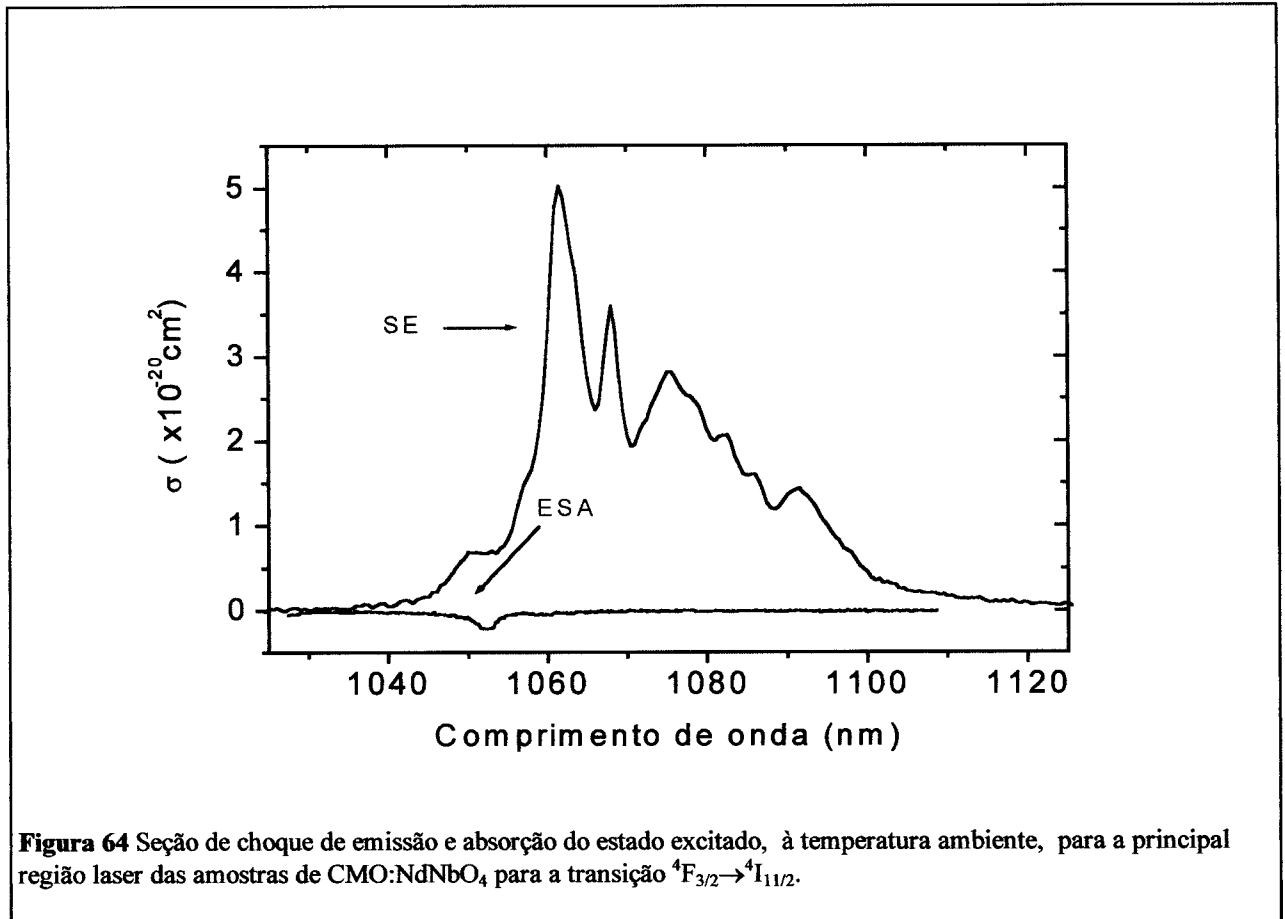
6.2.7.2 Absorção do Estado Excitado pela Técnica de Excitação do Estado Excitado.

Para distinguir o espectro de ESA sobreposto ao espectro SE, foi utilizada a técnica de ESE descrita na seção 5.2.4.2. A Figura 63 mostra os espectros ESE obtidos através do esquema da Figura 30, calibrado de acordo com as equações (45), (47) e (48) para as polarizações π e σ . Estes resultados mostram que a intensidade da seção de



choque de absorção do estado excitado é mais de uma ordem de grandeza inferior a do espectro de emissão estimulada. A Figura 64 mostra a superposição dos espectros ESA e SE na principal região laser para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, pode-se observar que ao contrário das fibras de CVO:Nd³⁺, onde a absorção do estado excitado abrange toda a região entre 1030 e 1080nm, a absorção do estado excitado nas fibras de CMO:NdNbO₄ atua em uma pequena parte da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, e ainda assim com uma intensidade muito baixa quando comparado com o espectro de emissão estimulada. Esta

intensidade é da mesma ordem de grandeza que a observada em vidros silicatos e fosfatos dopados com Nd³⁺[86] e em alguns cristais[87]. Pode-se observar ainda, que praticamente não há variação da intensidade da seção de choque ESA em valor médio para as duas polarizações, indicando um comportamento quase isotrópico, possivelmente devido a existência de multisítios neste material, o qual será discutido na seção seguinte.



6.2.8 Espectroscopia multisítios das amostras de CMO:NdNbO₄

Descreveremos nesta seção os resultados das três técnicas de excitação, descritas na seção 5.3 que permitiram identificar e caracterizar cada sítio de Nd³⁺ nas amostras de CMO:NdNbO₄. Os resultados de cada uma das técnicas de excitação empregada são complementares entre si e tem sido usada em alguns trabalhos para caracterizar cristais laser com características multisítios.

6.2.8.1 Excitação óptica

Os experimentos de excitação óptica foram realizados seguindo o procedimento descrito no esquema da Figura 31 da seção 5.3. A Figura 65 mostra o espectro de

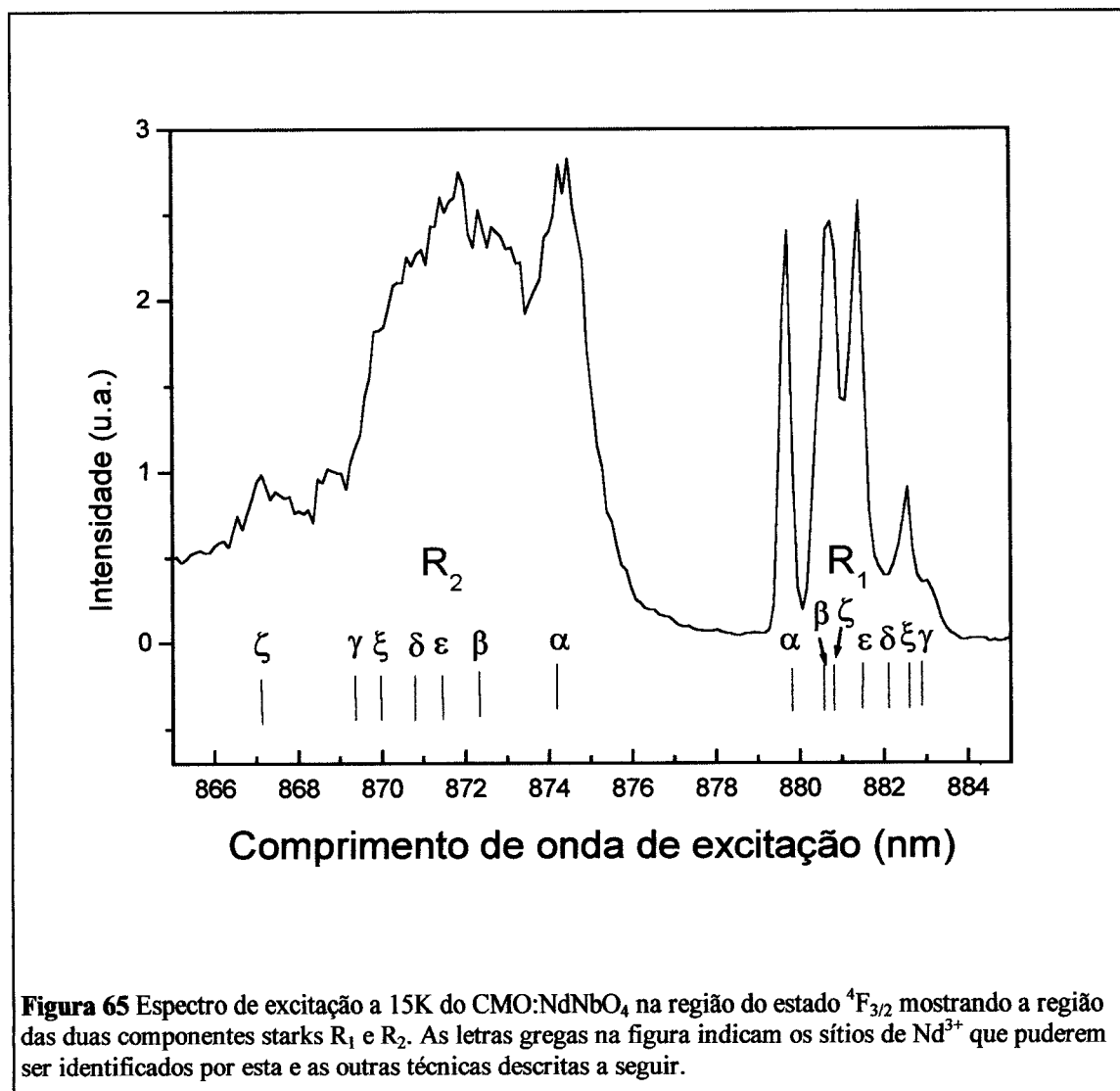
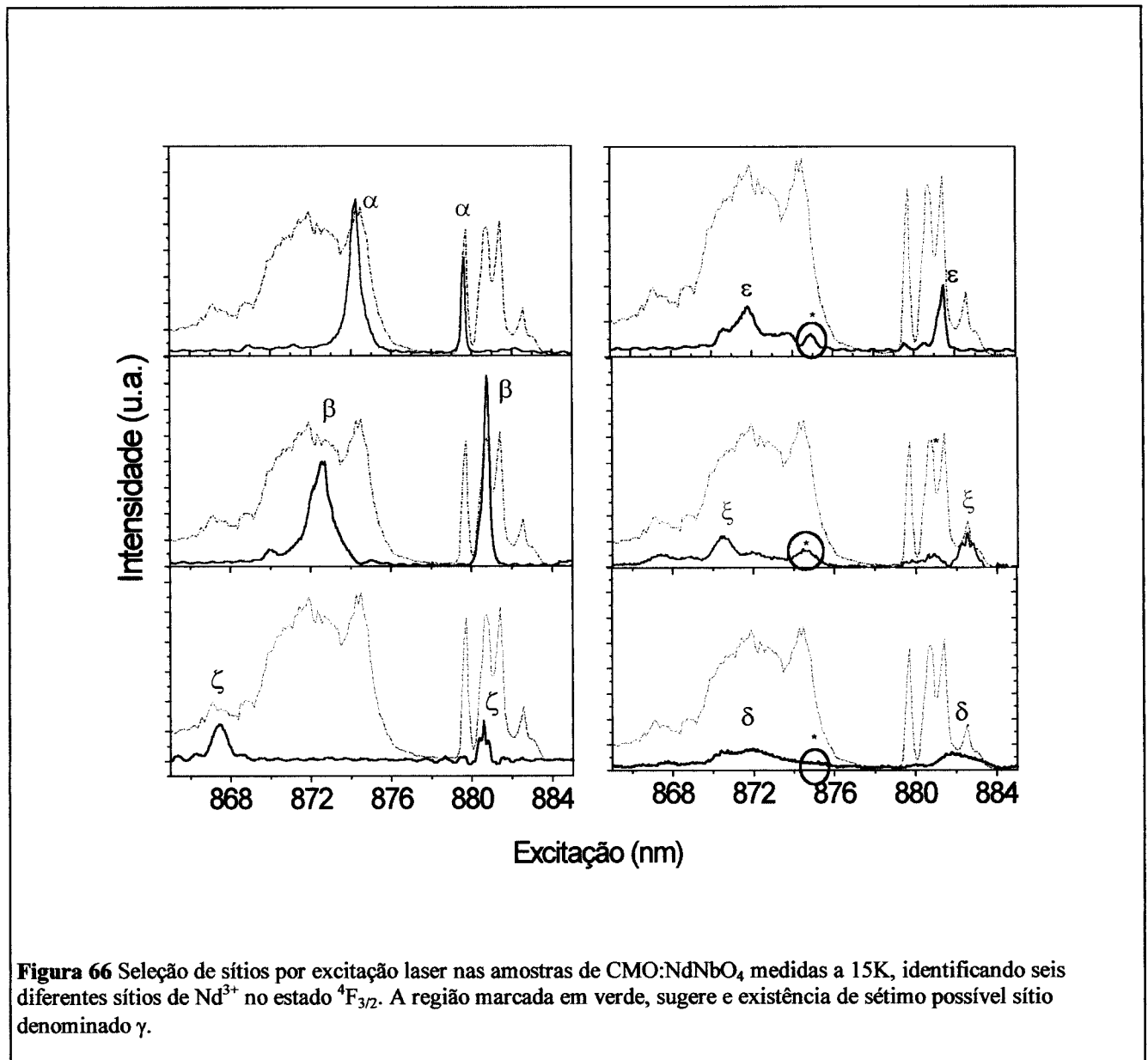


Figura 65 Espectro de excitação a 15K do CMO:NdNbO₄ na região do estado $^4F_{3/2}$ mostrando a região das duas componentes starks R₁ e R₂. As letras gregas na figura indicam os sítios de Nd³⁺ que puderem ser identificados por esta e as outras técnicas descritas a seguir.

excitação óptica a 15K, realizado no estado ${}^4F_{3/2}$ das fibras de CMO:NdNbO₄. No estado ${}^4F_{3/2}$, é esperado observar as duas componentes starks as quais serão chamadas aqui de R₁ e R₂ e cinco componentes starks chamadas de Z₁, Z₂ ...Z₅, para o estado fundamental ${}^4I_{9/2}$ [99, 100]. Como a esta temperatura somente a primeira componente stark do nível ${}^4I_{9/2}$ é populada, deverá ser observado somente as transições ${}^4I_{9/2}(Z_1) \rightarrow {}^4F_{3/2}(R_1, R_2)$. Sob estas condições experimentais, o espectro de excitação é similar ao espectro de absorção óptica, mas com a vantagem de oferecer uma resolução muito maior[59]. Este espectro mostra a existência clara de quatro picos para a transição ${}^4I_{9/2}(Z_1) \rightarrow {}^4F_{3/2}(R_1)$ os quais são devidos aos quatros supostos sítios de Nd³⁺ no CMO:NdNbO₄. Entretanto, pode-se observar também que alguns picos mostrados no espectro de excitação na região de R₁ aparecem mais alargados, indicando a possível existência de outros picos não resolvidos nesta região. Pode ser observado também que a banda correspondente à transição ${}^4I_{9/2}(Z_1) \rightarrow {}^4F_{3/2}(R_2)$ é mais larga e menos resolvida que a transição ${}^4I_{9/2}(Z_1) \rightarrow {}^4F_{3/2}(R_1)$. Sendo assim, os experimentos de seleção de sítios por excitação laser na transição ${}^4I_{9/2}(Z_1) \rightarrow {}^4F_{3/2}(R_1)$ é mais apropriada para selecionar e identificar separadamente o espectro de cada sítio, do que excitar o nível ${}^4F_{3/2}(R_2)$ [59], [61]. A posição das bandas dos estados ${}^4F_{3/2}(R_1)$ e ${}^4F_{3/2}(R_2)$ neste espectro de excitação, são identificados como sendo α , β , ϵ , ξ , ζ e δ utilizando a técnica de seleção de sítios por excitação laser, segundo os resultados mostrados na seção seguinte.

6.2.8.2 Seleção de Sítios por Excitação Laser

As separações das componentes starks R_1 e R_2 de cada sítio de Nd^{3+} pode ser identificada usando a técnica de seleção de sítios por excitação laser e observando a intensidade de emissão, conforme descrito na seção 5.3.2. A Figura 66 mostra alguns dos espectros, obtidos por esta técnica, junto com o espectro de excitação para comparação. Podem ser notadas nestes espectros, as duas componentes Starks R_1 e R_2

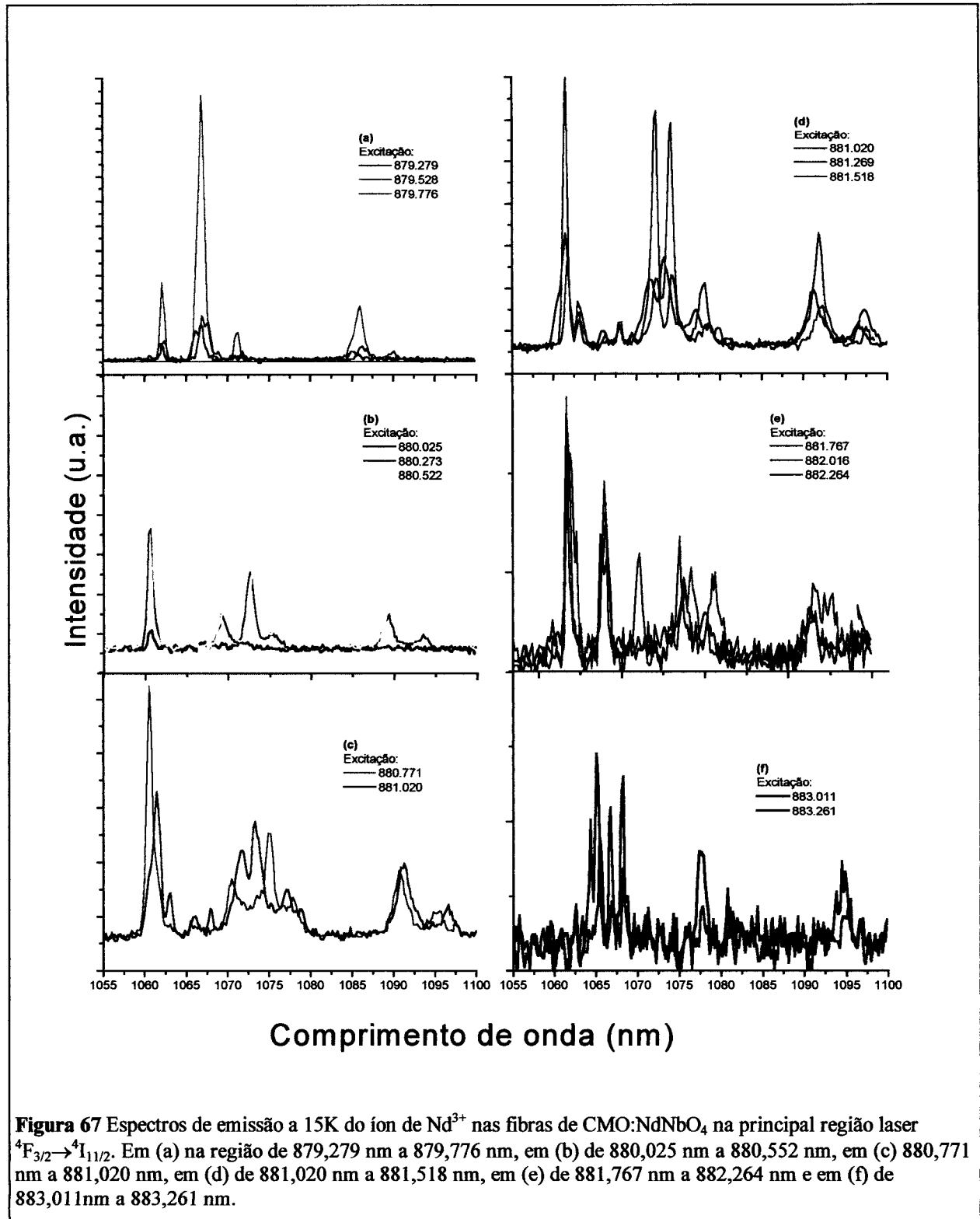


de cada sítio de Nd^{3+} . Conforme discutido na seção 5.3.2, esta técnica permitiu

identificar os sítios de Nd³⁺ mais intensos (também mais numerosos nas amostras de CMO:NdNbO₄), Pode ser observado que os sítios α , β , ϵ e ξ aparecem claramente no espectro de excitação seletiva. O sítio ζ possui sua componente R₁ numa posição muito próxima da posição da componente R₁ do sítio β , justificando o pequeno alargamento observado nesta região (Figura 65 e linha pontilhada da Figura 66). Observa-se também que o sítio δ apresenta uma banda mais alargada, parcialmente sobreposta ao sítio ξ , nesta mesma região pode observar indícios de um sétimo sítio denominado γ , cuja componente R₁ deve estar contida na região de 882nm e apresentar uma banda mais alargada em R₁ do que os demais sítios α , β , ϵ e ζ , da mesma forma que o sítio δ , devido a excitação seletiva em uma faixa de R₁ indicar a existência de uma componente R₂ mostrada na região indicada da Figura 66 e confirmado pelo experimento de luminescência seletiva descrito a seguir. Apesar desse experimento separar e identificar a maioria dos sítios de Nd³⁺ no CMO, alguns sítios puderam apenas ser melhor identificados através da luminescência seletiva a 15K (apresentados na próxima seção), como o sítio γ , por apresentarem um sinal muito fraco de excitação, tornando difícil diferenciar este sítio de sítios vizinhos muito próximos.

6.2.8.3 Luminescência Seletiva a 15K.

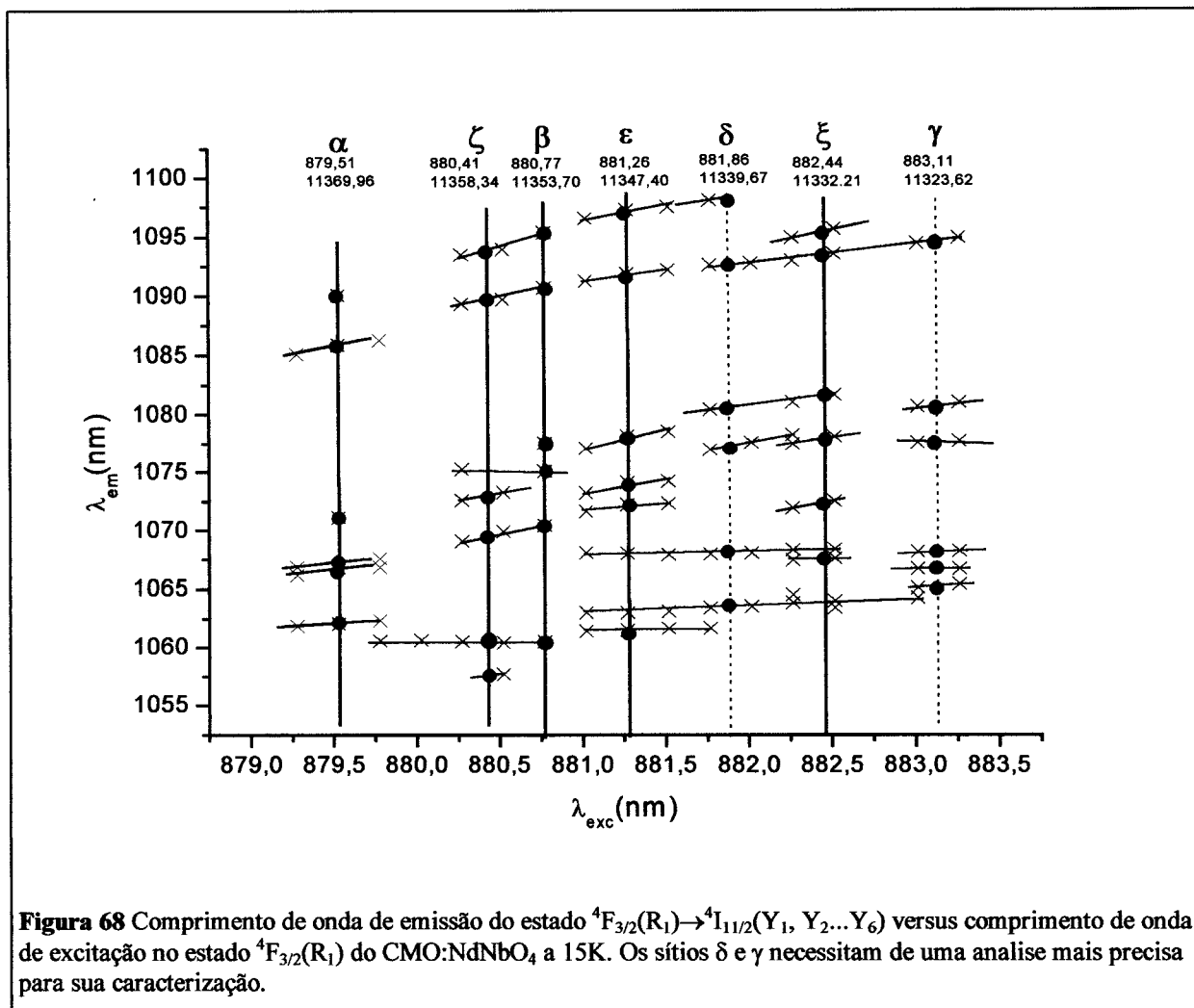
Após a identificação dos sítios, foi possível obter o espectro de emissão de cada sítio independentemente, seguindo o procedimento descrito na seção 5.3.3. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 67 para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Para assegurar que



todos os sítios fossem excitados (incluindo os sítios que não puderam ser claramente identificados pelos experimentos anteriores), percorremos a excitação sob o estado ${}^4F_{3/2}(R_1)$, de 879 a 884 nm, com um passo de 3,2 nm. Dessa forma estes espectros são devido às transições ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{11/2}(Y_1, Y_2 \dots Y_6)$, onde Y_1 a Y_6 representa os seis níveis starks do estado ${}^4I_{11/2}$ [61], sendo assim deve-se esperar que cada sítio contribua no máximo com seis linhas de emissão de acordo com a degenerescência de Kramer, este é o caso de alguns espectros mostrados na Figura 67. Entretanto alguns espectros como da Figura 67 (c), (d), (e) e (f) mostram mais do que seis bandas devido ao comprimento de onda de excitação coincidir com mais de um sítio, resultando em um espectro de emissão oriundo de mais de um sítio simultaneamente, este é o caso para os sítios β e ζ conforme pode ser verificado na Figura 66 no domínio ${}^4F_{3/2}(R_1)$. Esta “mistura” nas bandas de excitação, torna difícil uma caracterização, atribuição e separação precisas dos níveis starks ${}^4I_{11/2}$. Contudo dados adicionais podem ajudar a elucidar e organizar a posição dos sítios de Nd³⁺ e Nb⁵⁺ na matriz de CMO.

A Figura 68 resume a posição dos picos nos espectros de luminescência a 15K da Figura 67 em função do comprimento de onda de excitação para a transição ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{11/2}(Y_1, Y_2 \dots Y_6)$. As posições marcadas foram obtidas usando o critério de máxima intensidade[101], assim pode-se observar todo o espectro de emissão simultaneamente e separar cada componente stark do nível ${}^4I_{11/2}$. O número de sítios também parece estar de acordo com o obtido do espectro de excitação seletiva da Figura 66. Contudo, como já mencionado anteriormente, algumas bandas no nível ${}^4F_{3/2}(R_1)$ aparecem alargadas, este comportamento pode indicar a existência de mais transições nesta região, o que implicaria numa existência de mais sítios de Nd³⁺. Este comportamento é verificado no diagrama da Figura 68, onde os sítios δ é confirmado e o sítio γ identificado com mais clareza por esta técnica. Porém a intensidade de emissão desses sítios é muito baixa, levando a concluir que estes sítios existem numa concentração muito baixa neste material.

A Tabela 13 mostra os valores de energia encontrados para cada nível stark, estes dados permitem desenhar um diagrama parcial para os níveis ${}^4F_{3/2}$ e ${}^4I_{11/2}$ para o CMO:NdNbO₄. A Figura 69 mostra o esquema do campo cristalino dos níveis ${}^4F_{3/2}$ e ${}^4I_{11/2}$ dos íons de Nd³⁺ em cada sítio, pode-se observar uma separação nos níveis starks R_1 e R_2 para cada sítio encontrado. Estes valores representam uma aproximação da ação do campo cristalino atuando em cada íon de Nd³⁺ em cada sítio apresentado[102]. As características desse diagrama de níveis podem ser compreendida através de um modelo



simplificado, levando em conta a natureza das vizinhanças dos sítios de Nd³⁺ e os possíveis mecanismos de compensação de carga. Como discutido na seção 3.4.1, a estrutura do CaMoO₄ tipo scheelita pode ser visualizada em termos dos dois poliedros de cátions: o sítio do cálcio com coordenação oito e o sítio do molibdênio com coordenação quatro [21, 22, 103].

De acordo com a reação química de estado sólido (5) e (6) da seção 3.4.2 é observada a existência do íon de Nb⁵⁺ como íon compensador de carga. Sendo assim, a associação mais favorável para a acomodação do defeito Nd³⁺ e Nb⁵⁺ é que o íon de Nd³⁺, de raio 0,98Å, entre no sítio do Ca²⁺ de raio 1,48Å, e o íon de Nb⁵⁺, de raio 0,62Å, entre no sítio do Mo⁶⁺, de raio 0,55Å, devido as proximidades de valência e raios catiônicos. Esta configuração Nd³⁺(Ca²⁺)-Nb⁵⁺(Mo⁶⁺) garante a neutralidade de carga à curta distância e minimiza a distorção estrutural local, e prevê não mais do que quatro

configurações equivalentes da associação $\text{Nd}^{3+}(\text{Ca}^{2+})\text{-Nb}^{5+}(\text{Mo}^{6+})$, levando em conta os sítios de cátions mais próximos do íon de Nd^{3+} .

Níveis	Níveis Stark	α	β	ϵ	ξ	ζ	δ	γ
$^4F_{3/2}$	R ₁	11367.4	11354.0	11342.2	11331.4	11356.3	11339.7	11332.0
	Baricentro	[11403.2]	[11407.0]	[11406.6]	[11409.5]	[11442.2]	[11404.8]	[11412.1]
	R ₂	11439.0	11460.0	11471.0	11487.6	11528.2	11469.9	11492.3
$^4I_{11/2}$	Y ₁	2182.6	2223.3	2242.7	1988.4	2215.8	2249.1	1967.5
	Y ₂	2147.2	2185.4	2197.7	2030.0	2179.5	2204.2	1983.1
	Y ₃	2121.4	2076.1	2078.6	2078.0	2040.1	2098.0	1994.0
	Y ₄	1987.2	2051.5	2046.2	2111.1	2010.4	2070.7	2076.7
	Y ₅	1983.1	2011.8	2029.3	2211.6	1926.2	1993.0	2102.4
	Y ₆	1940.6	1923.9	1935.6	2227.3	1901.4	1952.9	2221.0

Tabella 13 Níveis de energia (cm⁻¹) do sub níveis $^4F_{3/2}$ (R₁ e R₂) e $^4I_{11/2}$ (Y₁, Y₂, ..., Y₆) de cada sítio de Nd³⁺. Os sítios δ , γ assinalados requerem uma análise mais precisa.

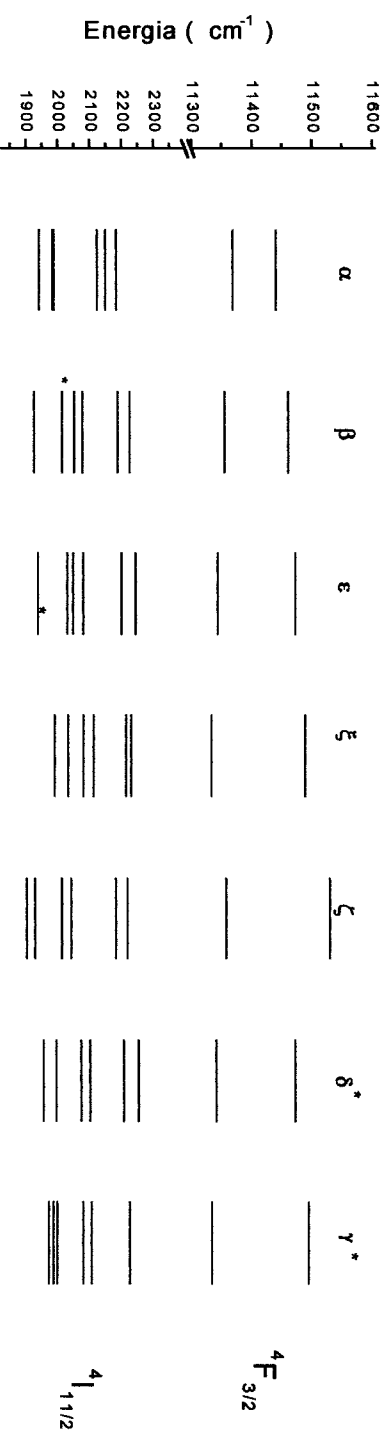
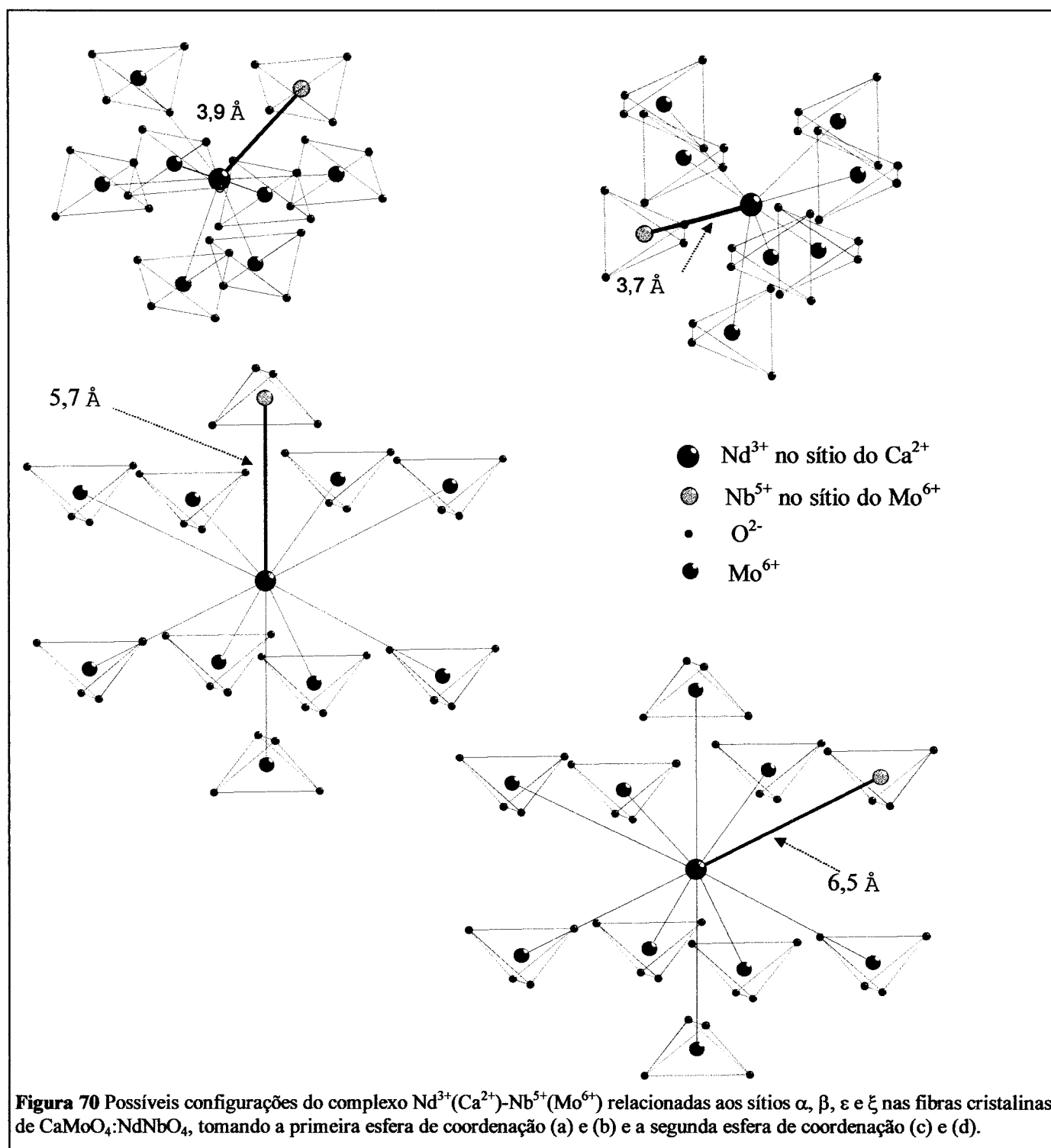


Figura 69 Diagrama de níveis correspondente aos sub níveis starks $^4F_{3/2}$ (R₁ e R₂) e $^4I_{11/2}$ (Y₁, Y₂, ..., Y₆) de cada sítio de Nd³⁺. Os sítios δ , γ e as transições assinaladas em (*) requerem uma análise mais precisa.

A Figura 70 mostra uma visão próxima do ambiente químico em torno dos sítios íons de Ca^{2+} e Mo^{6+} no CaMoO_4 , da mesma forma que mostrado na Figura 12 da seção



3.4.1, e as possibilidades de ocupação dos íons de Nd^{3+} nas fibras de $\text{CaMoO}_4\text{:NdNbO}_4$. É razoável assumir que cada configuração causa uma perturbação distinta sobre o íon de

Nd³⁺ e, portanto uma distorção diferente na simetria local em torno do dodecaedro de Nd³⁺-O²⁻ alterando o campo cristalino local, resultando na mudança na separação dos sub níveis starks de energia ⁴F_{3/2} e ⁴I_{11/2}. Uma evidência desse comportamento pode ser observado na Figura 69 para os sítios α, β, ε e ξ, os quais são os sítios mais frequentes, assim conforme confirmado pelo experimento de luminescência, apresentam um aumento na separação dos sub níveis de energia R₁ e R₂ com uma mudança muito pequena no baricentro dos níveis starks do estado ⁴F_{3/2}. O sítio ζ apresenta uma maior separação nos sub níveis starks R₁ e R₂ e uma mudança no centro de gravidade, este comportamento indica um decréscimo nas distâncias Nd³⁺-O²⁻ de acordo com o efeito nefelauxético[101, 104]. A origem da maior separação e de uma alteração no centro de gravidade, indica que este sítio é de natureza diferente dos sítios α, β, ε e ξ, uma possível origem desse sítio, pode ser atribuída ao íon de Nd³⁺ ocupando um sítio tetraédrico do Mo⁶⁺, onde o íon de Nd³⁺ estaria sujeito a um campo cristalino mais intenso devido a simetria tetraédrica[59], formando a associação Nd³⁺(Mo⁶⁺)-Nb⁵⁺(Ca²⁺), porém com uma probabilidade menor de ocorrer. Sendo assim, a grande diferença entre os raios iônicos do Nd³⁺ e o íon de Mo⁶⁺ substituído deve envolver uma grande distorção local neste sítio, da mesma forma, uma considerável distorção deve ocorrer em torno do íon de Nb⁵⁺ substituindo o íon de Ca²⁺. Obviamente esta distorção é maior que a produzida pela configuração Nd³⁺(Ca²⁺)-Nb⁵⁺(Mo⁶⁺) [105]. Infelizmente usando somente as técnicas de espectroscopia óptica, não é possível relacionar os sítios α, β, ε e ξ da Figura 69 com as configurações Nd³⁺(Ca²⁺)-Nb⁵⁺(Mo⁶⁺) mostradas na Figura 70 [59].

Outras associações possíveis também podem ser propostas. Assumindo que algumas vacâncias de oxigênio podem estar presentes no cristal com o possível sub produto residual NdNbO₄, conforme o caminho da reação química (6) da seção 3.4.2 formando um cristal com formulação Ca_{1-x}Nd_{x-y}Mo_{1-x}Nb_{x-y}O_{4-y} + y NdNbO₄. Dessa forma pode-se esperar muitas outras associações de cátion-[O²⁻] como Nd³⁺(Ca²⁺)-Nb⁵⁺(Mo⁶⁺)-[O²⁻] e muitas outras relacionadas a vacâncias com diferentes tipos de centros de cor (como F, F⁺, F⁻, F₂, F₃, F₄ ou F_A), os quais tem sido observados por outros autores[106]. Esta situação pode ser o caso dos sítios δ e γ, os quais apresentam uma grande largura de linha no nível ⁴F_{3/2}(R₁, R₂), como pode ser observado na Figura 66. Contudo, devido a pequena intensidade observada nos espectros de excitação e emissão para estes dois sítios, estes existem em um número muito pequeno comparado

com os sítios α , β , ϵ , e ξ . A Tabela 14 resume os tipos de sítios com as intensidades de emissão observadas, e as probabilidades de ocorrerem, conforme a discussão anterior.

<i>Configurações</i>	<i>Sítios</i>	<i>Intensidade de emissão e excitação</i>	<i>Probabilidade</i>
Nd ³⁺ (Ca ²⁺)-Nb ⁵⁺ (Mo ⁶⁺)	$\alpha, \beta, \epsilon, \xi$	Intensas	Mais prováveis
Nb ⁵⁺ (Ca ²⁺)-Nd ³⁺ (Mo ⁶⁺)	ζ	Pouco intenso	Pouco provável
Nb ⁵⁺ (Ca ²⁺)-Nd ³⁺ (Mo ⁶⁺)-[O ²⁻] contorno central de cur	δ, γ	Muito pouco intenso	Pouco provável

Tabela 14 Configurações possíveis dos sítios de ocupação dos íons de Nd³⁺ e Nb⁵⁺ nos cristais de CMO:NdNbO₄. Os sítios α , β , ϵ e ξ representam as configurações ilustradas na Figura 70.

Mais experimentos são necessários para caracteriza-los com mais precisão como excitação seletiva e luminescência seletiva no estado $^2P_{1/2}$ e analisando as transições desse para os estados $^4I_{9/2}$ e $^4I_{11/2}$, porém a excitação neste nível possui o inconveniente devido à sua baixa seção de choque de absorção óptica, dificultando o experimento de excitação.

7 Conclusão

Um estudo sistemático sobre espectroscopia para aplicações laser foi realizado nas fibras de CMO:NdNbO₄ e CVO:Nd³⁺, envolvendo desde a reação de crescimento até experimentos de absorção óptica, luminescência, tempo de vida, absorção do estado excitado, emissão estimulada, EDX e espectroscopia multisítios. Os resultados experimentais foram analisados seguindo o formalismo de Judd Ofelt para as duas amostras e o cálculo de seus parâmetros mostraram um bom ajuste do modelo teórico com os dados experimentais.

Para os parâmetros de J.O. ambas as amostras revelaram um alto valor de Ω_2 o que indica que estes materiais são bons candidatos para a aplicação de emissão de espalhamento Raman estimulada (SRS), como observado em alguns materiais da estrutura da scheelita e confirmado para o caso do CMO. As bandas de absorção óptica desses materiais, na região de 810 nm, apresentam um alargamento desejável para excitação com laser de diodo e uma alta seção de choque de absorção óptica, colocando estes materiais em vantagens com o conhecido YAG:Nd³⁺.

O tempo de vida radiativo mostrou um bom ajuste com o tempo de vida experimental, para o caso do CMO:NdNbO₄ mas para as amostras de CVO:Nd³⁺ revelaram ser muito diferentes em virtude de uma grande quantidade de sítios diferentes contidas nestas amostras, ainda assim o tempo de vida radiativo encontra-se na faixa da distribuição de tempos de vida experimental encontrados para estas amostras.

As intensidades da seção de choque de absorção do estado excitado mostraram-se pouco intensas, na principal região de emissão laser de ambas as amostras, sendo que no caso do CMO:NdNbO₄ esta região de ESA localiza-se fora da região máxima de SE. E ainda em outras regiões do espectro de emissão infravermelho, as seções de choque de SE mostraram-se superiores a seção de choque ESA, como observado pelos experimentos de bombeio e feixe de prova contínuos com dupla modulação. Dessa forma pode-se esperar que as amostras de CMO:NdNbO₄ apresentem emissões laser em toda região do espectro de infravermelho, e as amostras de CVO:Nd³⁺ na regiões de 900 e 1070nm.

Os experimentos de espectroscopia multisítios nas amostras, serviram para justificar os alargamentos de linha de absorção óptica e emissão nas amostras, e entender como ocorre a criação de multisítios nas amostras. Em particular, para as amostras de CMO:NdNbO₄ compreender o efeito da adição de Nb⁵⁺, como compensador de carga, na formação de multisítios e as possíveis configurações do par

Nd^{3+} - Nb^{5+} nas amostras. Para o caso das amostras de CVO:Nd^{3+} os dados experimentais revelaram uma infinidade de sítios, como resultado da própria estrutura do material que mostra por si só a existência de cinco sítios diferentes para o Nd^{3+} os quais combinados com as vacâncias compensadoras de carga teremos a possibilidade de um número enorme de sítios, impossibilitando a identificação de cada um destes.

Enfim pode-se resumir que os dados do presente trabalho indicam que ambos os materiais, até o presente momento pouco estudados, são bons candidatos laser, inclusive para auto geração de espalhamento Raman estimulado, para o caso do $\text{CMO:Nd}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ ou auto geração de segundo harmônico, para o caso do CVO:Nd^{3+} os quais podem agora ser melhor estudados devido a relativa facilidade de obtenção oferecida pela técnica de LHPG.

O resultados contidos nesta tese gerou uma publicação na revista "Optical Materials" acerca dos resultados do CVO:Nd^{3+} , e outros dois sobre o CMO: NdNbO_4 que foram submetidos para a revista "European Journal of Applied Physics" e "Journal of Applied Physics".

8 Sugestões para Trabalhos Futuros

Algumas pesquisas acerca dos materiais CVO:Nd^{3+} e CMO:NdNbO_4 poderiam ser realizados em um trabalhos futuros. Entre alguns importantes trabalhos poderíamos enumerar:

1. Confecção de uma cavidade óptica para excitação com laser de diodo, com um dispositivo de controle de temperatura da junção do laser de diodo, para examinar as propriedades laser em função da temperatura de junção do diodo laser. Com este experimento, poderíamos verificar o comportamento da estabilidade laser em função de uma suposta variação na temperatura do diodo.
2. Realizar novas medidas de espalhamento Raman nas amostras e tentar verificar juntamente com a emissão laser a emissão estimulada Raman nas amostras de CMO:NdNbO_4 .
3. Realizar experimentos na tentativa de verificar geração de segundo harmônico nas amostras de CVO:Nd^{3+} .
4. Realizar o crescimento de amostras de CVO dopadas com NdNbO_4 na tentativa de diminuir a quantidade de sítios nessas amostras e os experimentos de excitação óptica para caracterizar os novos sítios e uma nova caracterização espectroscópica com os experimentos descritos aqui.
5. Estudar a evolução da luminescência em função do tempo, observando emissão molecular do MoO_4^{2-} na região de 500nm e a transferência de energia do MoO_4^{2-} para cada sítio de Nd^{3+} contido no cristal.

9 Apêndice

9.1 Programa para o cálculo de Judd Ofelt usando Maple VII

A seguir mostramos a listagem do programa para o cálculo dos parâmetros de Judd Ofelt , parâmetros de intensidade, probabilidade de transição radiativa e tempo de vida radiativo. Os dados inseridos como exemplo foram para o cristal CMO:NdNbO₄.

“

“ Calculo feito para a amostra de CaMoO₄ + 0.4 % Nd³⁺ Os dados cristalográficos do CaMoO₄ sao:

$a=b=5.23\text{Å}$, $c=11.44\text{Å}$, $\text{Volume}=312.92\text{Å}^3 = 3.1292\text{e-}22\text{ cm}^3$.

O numero de fórmulas CaMoO₄ por célula unitária é 4, ou seja, sao 8 cations por célula unitária. Se 0.4% desses cations sao substituidos, a densidade de dopante Nd³⁺ será :

$8 \times 0.004 \text{ ions} / 3.1292\text{e-}22 \text{ cm}^3 = 1.022\text{e}20 \text{ ions/cm}^3$

Valores calculados com base nos elementos de matriz do paper: *Kaminskii, Boulon, Buoncristiani, Di Bartolo, Kornienko, Mironov; Spectroscopy of a New Laser Garnet Lu₃Sc₂Ga₃O₁₂:Nd³⁺; Physics Stat. Sol. (a) 141, 471 (1994). Encontrada no fim do documento*

```
> restart;
strength_line := proc( Area, lambda, Gamma, J, n, N );

27/4*Gamma*n*(2*J+1)/(evalf(Pi^2)*N*alpha*lambda*(n^2+2)^2)
;
end proc:

k := readstat("Número total de bandas ? "):
J := readstat("Valor de J mínimo ? "):
L := readstat("Espessura da amostra (em cm) ? "):
n := readstat("Índice de refração ? "):
N := readstat("Densidade de átomos (átomos/cm^3) ? "):
c := 3*10^10:
alpha:=1/137:
bandas:=k:

for i from 1 by 1 to k do
    Area := readstat("Area da curva (em Angstroms x Abs.)?
"):

```

```

    lambda[i] := readstat("Comprimento de onda médio (em
Angstrosn)? ");
    Gamma := Area*2.3/L;
    S[e,i] := strength_line( Area, lambda[i], Gamma, J, n,
N );
od;

for l from 1 by 1 to k do
    printf("\n Para %4.2f nm.\n\n",lambda[l]/10);
    for j from 1 by 1 to 3 do
        U[l,2*j] := readstat(
            "Elemento de matriz correspondente a transição: "
        );
        od;
        S[t,l]:=sum((U[l,2*h]*Omega[2*h]), h=1..3);
    od;

unassign('j'):

Sum(Diff(Sum((S[e,q]-
S[t,q])^2,q=1..k),Omega[2*j]),j=1..3)=0;

for r from 2 by 2 to 6 do
    Y[r]:=diff(
        sum((S[e,q]-S[t,q])^2,q=1..k),Omega[r]):
    od;

G:=solve({Y[2]=0,Y[4]=0,Y[6]=0},{Omega[2],Omega[4],Omega[6]
});
assign(G);
Omega[2],Omega[4],Omega[6]:
chi:=Omega[4]/Omega[6]:

RMS[S[t]-S[e]]:=sqrt(Sum((S[t,m]-S[e,m])^2,m=1..k)/(k-3));
RMS[S[t]-S[e]]:=sqrt(sum((S[t,m]-S[e,m])^2,m=1..k)/(k-3));

Número total de bandas ? 9;
Valor de J mínimo ? 9/2;
Espessura da amostra (em cm) ? 0.08;
Índice de refração ? 1.98;
Densidade de átomos (átomos/cm^3) ? 1.022*10^20;

Entre com a área da curva e o respectivo comprimento de
onda:

Area da curva (em Angstroms x Abs.)? 0.59336;
Comprimento de onda médio (em Angstroms)? 4364;
Area da curva (em Angstroms x Abs.)? 1.75;
Comprimento de onda médio (em Angstroms)? 4742;

```

Area da curva (em Angstroms x Abs.)? 11.40 ;
Comprimento de onda médio (em Angstroms)? 5277 ;
Area da curva (em Angstroms x Abs.)? 78.20 ;
Comprimento de onda médio (em Angstroms)? 5901 ;
Area da curva (em Angstroms x Abs.)? 2.4556 ;
Comprimento de onda médio (em Angstroms)? 6328 ;
Area da curva (em Angstroms x Abs.)? 5.49 ;
Comprimento de onda médio (em Angstroms)? 6879 ;
Area da curva (em Angstroms x Abs.)? 15.11 ;
Comprimento de onda médio (em Angstroms)? 7527 ;
Area da curva (em Angstroms x Abs.)? 21.40 ;
Comprimento de onda médio (em Angstroms)? 8126 ;
Area da curva (em Angstroms x Abs.)? 6.023 ;
Comprimento de onda médio (em Angstroms)? 8811 ;

Entre com os valores de U_2 , U_4 e U_6 na sequência:

Para 436.40 nm.

Elemento de matriz correspondente a transição: 0 ;
Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0414 ;
Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0017 ;

Para 474.20 nm.

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0010 ;
Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0468 ;
Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0368 ;

Para 527.70 nm.

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0675 ;
Elemento de matriz correspondente a transição: 0.2209 ;
Elemento de matriz correspondente a transição: 0.1263 ;

Para 590.10 nm.

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.9725 ;
Elemento de matriz correspondente a transição: 0.5946 ;
Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0452 ;

Para 632.80 nm.

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0001 ;
Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0028 ;
Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0105 ;

Para 687.90 nm.

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0009 ;
Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0094 ;

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0398 ;

Para 752.70 nm.

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0018 ;

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0433 ;

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.6618 ;

Para 812.60 nm.

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.0102 ;

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.2423 ;

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.5186 ;

Para 881.10 nm.

Elemento de matriz correspondente a transição: 0 ;

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.2283 ;

Elemento de matriz correspondente a transição: 0.05571 ;

$$\sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial}{\partial \Omega_{2j}} \left(\sum_{q=1}^9 (S_{e,q} - S_{t,q})^2 \right) \right) = 0$$

$$Y_2 := 1.90084320 \Omega_2 + 1.19152838 \Omega_4 + .11807376 \Omega_6 - .3383106637 \cdot 10^{-18}$$

$$Y_4 := 1.19152838 \Omega_2 + 1.03810288 \Omega_4 + .448006086 \Omega_6 - .2400266480 \cdot 10^{-18}$$

$$Y_6 := -.9461416431 \cdot 10^{-19} + .11807376 \Omega_2 + .448006086 \Omega_4 + 1.462149908 \Omega_6$$

$$G := \{ \Omega_2 = .1465293077 \cdot 10^{-18}, \Omega_4 = .4633931032 \cdot 10^{-19}, \Omega_6 = .3867770647 \cdot 10^{-19} \}$$

$$RMS_{S_t - S_e} := \frac{1}{6} \sqrt{6} \sqrt{\sum_{m=1}^9 (S_{t,m} - S_{e,m})^2}$$

$$RMS_{S_t - S_e} := .4433744549 \cdot 10^{-20}$$

A probabilidade de emissão espontânea para um dipolo eletrônico entre um estado excitado degenerado e um estado fundamental degenerado é dado por:

>

```
meta := readstat("Numero de estados meta estaveis ?");
```

```
for v to meta do
```

```
    k_v := readstat("Numero de bandas de luminescência ? ");
```

```
    for s to k_v do
```

```

for t from 2 by 2 to 6 do  $U_{v,t} := \text{readstat}(\text{"Elemento de matriz ?"})$  end do ;

 $strength_{v,s} := \sum_{p=1}^3 U_{v,2p} \Omega_{2p}$ ;

J := readstat("Valor de J max para a transição: ");
lambda_lum := readstat(
    "Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm)");
 $lam_{v,s} := lambda\_lum 10^{(-7)}$ ;

 $W_{v,s} := \frac{32 \text{ evalf}(\pi^3) \alpha c n (n^2 + 2)^2 strength_{v,s}}{3 (2J + 1) 9 lam_{v,s}^3}$       unassign('t');
 $\tau_{v,rad} := \frac{1}{\sum_{u=1}^{k_v} W_{v,u}}$ ;

end do ;

 $\tau_{v,rad} := \frac{1}{\sum_{u=1}^{k_v} W_{v,u}}$ ;      for branch to  $k_v$  do  $\beta_{v,branch} := \frac{W_{v,branch}}{\sum_{t=1}^{k_v} W_{v,t}}$  end do ;

unassign('t')

end do ;
printf("\n");
printf("
_____ \
_____ \n");
printf(" | lambda médio (nm) | Sm | Sc | Sm-Sc | \n"
printf("
_____ \n");
for m to bandas do printf(" | %g | %g | %g | %g | \n",  $\frac{\lambda}{10}, S_{e,m}$ ,
    evalf( $S_{t,m}$ ),  $\sqrt{(S_{e,m} - S_{t,m})^2}$ )
end do ;
printf("
_____ \
_____ \n");
printf(" | Omega 2 | Omega 4 | Omega 6 | X | \n"
printf(" | %g | %g | %g | %g | \n",  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6, \chi$ );
printf("
_____ \
_____ \n");
printf(" | RMS=%g |  $\sqrt{RMS_{S_t - S_e}}$ );

for o to meta do
printf("
_____ \
_____ \n");

```

```

for m to ko do printf("      lam[%1.0f,%1.0f]=%4.1f S[%1.0f,%1.0f]=%og b
      eta[%1.0f,%1.0f]=%5.5f W[%1.0f,%1.0f]=%5.2fn", o, m, lamo,m 107, o, m,
      strengtho,m, o, m, βo,m, o, m, Wo,m)
end do ;
printf("      _____ \
      _____ \n");
printf("      |      Tempo de vida radiativo = %5.5e s      |τo,rad);
printf("      _____ \
      _____ \n")
end do

```

>
>

Entre com o número de estados meta estáveis e o número de bandas de luminescência (transições radiativas) esperadas para cada estado meta estável.

Numero de estados meta estaveis ? 4 ;
 Numero de bandas de luminescência ? 4 ;
 $k_1 := 4$

Entre com os elementos de matriz U₂, U₄ e U₆ para cada transição.

Elemento de matriz ? 0 ;
 Elemento de matriz ? 0.2293 ;
 Elemento de matriz ? 0.0548 ;
 Valor de J max para a transição: 3/2 ;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):900 ;
 Elemento de matriz ? 0 ;
 Elemento de matriz ? 0.1136 ;
 Elemento de matriz ? 0.4104 ;
 Valor de J max para a transição: 3/2 ;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1060 ;
 Elemento de matriz ? 0 ;
 Elemento de matriz ? 0 ;
 Elemento de matriz ? 0.2285 ;
 Valor de J max para a transição: 3/2 ;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1350 ;
 Elemento de matriz ? 0 ;
 Elemento de matriz ? 0 ;
 Elemento de matriz ? 0.0288 ;
 Valor de J max para a transição: 3/2 ;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1900 ;

$$\tau_{1,rad} := \frac{1}{4 \sum_{u=1} W_{1,u}}$$

$$\tau_{1,rad} := .0001837211207$$

Numero de bandas de luminescência ? 14 ;

$$k_2 := 14$$

Elemento de matriz ? 0 ;

Elemento de matriz ? 0.5688 ;

Elemento de matriz ? 0.0014 ;

Valor de J max para a transição: 7/2 ;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):40000 ;

Elemento de matriz ? 0.0575 ;

Elemento de matriz ? 0.0005 ;

Elemento de matriz ? 0.0377 ;

Valor de J max para a transição: 7/2 ;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):5555.5 ;

Elemento de matriz ? 0 ;

Elemento de matriz ? 0.2246 ;

Elemento de matriz ? 0.0503 ;

Valor de J max para a transição: 7/2 ;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):5555.5 ;

Elemento de matriz ? 0.0016 ;

Elemento de matriz ? 0.0208 ;

Elemento de matriz ? 0.1166 ;

Valor de J max para a transição: 7/2 ;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):3125 ;

Elemento de matriz ? 0.0006 ;

Elemento de matriz ? 0.0089 ;

Elemento de matriz ? 0.0074 ;

Valor de J max para a transição: 7/2 ;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):2299.0 ;

Elemento de matriz ? 0.0021 ;

Elemento de matriz ? 0.1929 ;

Elemento de matriz ? 0 ;

Valor de J max para a transição: 7/2 ;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1818.2 ;

Elemento de matriz ? 0.1641 ;

Elemento de matriz ? 0.0672 ;

Elemento de matriz ? 0.0031 ;

Valor de J max para a transição: 7/2 ;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1818.2 ;

Elemento de matriz ? 0.0518 ;

Elemento de matriz ? 0.0503 ;

Elemento de matriz ? 0.3898 ;

Valor de J max para a transição: 7/2 ;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1526.7 ;

Elemento de matriz ? 0.2359 ;

Elemento de matriz ? 0.0015 ;

Elemento de matriz ? 0.1124 ;

Valor de J max para a transição: 7/2 ;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1503.8 ;
 Elemento de matriz ? 0.0983 ;
 Elemento de matriz ? 0.0584 ;
 Elemento de matriz ? 0 ;
 Valor de J max para a transição: 7/2 ;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1307.2 ;
 Elemento de matriz ? 0 ;
 Elemento de matriz ? 0.0270 ;
 Elemento de matriz ? 0.0027 ;
 Valor de J max para a transição: 7/2 ;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):766.3 ;
 Elemento de matriz ? 0 ;
 Elemento de matriz ? 0.2296 ;
 Elemento de matriz ? 0.0576 ;
 Valor de J max para a transição: 7/2 ;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):660.1 ;
 Elemento de matriz ? 0.5314 ;
 Elemento de matriz ? 0.0959 ;
 Elemento de matriz ? 0.0120 ;
 Valor de J max para a transição: 7/2 ;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):583.1 ;
 Elemento de matriz ? 0.0550 ;
 Elemento de matriz ? 0.1571 ;
 Elemento de matriz ? 0.0553 ;
 Valor de J max para a transição: 7/2 ;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):526.3 ;

$$\tau_{2,rad} := \frac{1}{\sum_{u=1}^{14} W_{2,u}}$$

$$\tau_{2,rad} := .00002318838879$$

Numero de bandas de luminescência ? 22 ;

$$k_3 := 22$$

Elemento de matriz ? 0.0050 ;
 Elemento de matriz ? 0.0001 ;
 Elemento de matriz ? 0 ;
 Valor de J max para a transição: 3/2 ;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):4255.3 ;
 Elemento de matriz ? 0.0026 ;
 Elemento de matriz ? 0 ;
 Elemento de matriz ? 0 ;
 Valor de J max para a transição: 3/2 ;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):3225.8 ;
 Elemento de matriz ? 0 ;
 Elemento de matriz ? 0.0031 ;

Elemento de matriz ? 0.0001 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):2150.5 ;
Elemento de matriz ? 0.0058 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):2020.2 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0.0910 ;
Elemento de matriz ? 0.1466 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1980.2 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0.0043 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1923.1 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0.0602 ;
Elemento de matriz ? 0.0590 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1503.8 ;
Elemento de matriz ? 0.0046 ;
Elemento de matriz ? 0.0086 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1408.4 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ?
Elemento de matriz ? 0.2481 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1360.5 ;
Elemento de matriz ? 0.0001 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1142.8 ;
Elemento de matriz ? 0.0066 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1142.8 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0.0131 ;
Elemento de matriz ? 0.0125 ;

Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):971 . 0 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0596 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0539 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):873 . 4 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0073 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):793 . 6 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0009 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0003 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):793 . 6 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0130 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0732 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):732 . 6 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0023 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0044 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Valor de J max para a transição:
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):727 . 3 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0031 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):678 . 0 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0029 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):496 . 3 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0090 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):449 . 4 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0172 ;
Elemento de matriz ? 0 . 0008 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):412.37;

Elemento de matriz ? 0;

Elemento de matriz ? 0.0014;

Elemento de matriz ? 0.0008;

Valor de J max para a transição: 3/2;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):383.14;

$$\tau_{3,rad} := \frac{1}{\sum_{u=1}^{22} W_{3,u}}$$

$$\tau_{3,rad} := .0001475658912$$

Numero de bandas de luminescência ? 23;

$$k_4 := 23$$

Elemento de matriz ? 0.0118;

Elemento de matriz ? 0;

Elemento de matriz ? 0;

Valor de J max para a transição: 3/2;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):4762;

Elemento de matriz ? 0.0268;

Elemento de matriz ? 0.0072;

Elemento de matriz ? 0;

Valor de J max para a transição: 3/2;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):2247.2;

Elemento de matriz ? 0.1086;

Elemento de matriz ? 0;

Elemento de matriz ? 0;

Valor de J max para a transição: 3/2;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1923.0;

Elemento de matriz ? 0;

Elemento de matriz ? 0.0039;

Elemento de matriz ? 0.2047;

Valor de J max para a transição: 3/2;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1481.5;

Elemento de matriz ? 0;

Elemento de matriz ? 0;

Elemento de matriz ? 0;

Valor de J max para a transição: 1418.5;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1418.5;

Elemento de matriz ? 0;

Elemento de matriz ? 0;

Elemento de matriz ? 0.0346;

Valor de J max para a transição: 3/2;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1398.6;

Elemento de matriz ? 0;

Elemento de matriz ? 0;

Elemento de matriz ? 0.0014 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1369.9 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0.0002 ;
Elemento de matriz ? 0.0904 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1142.8 ;
Elemento de matriz ? 0.1363 ;
Elemento de matriz ? 0.0125 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1086.95 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0.0024 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):1058.2 ;
Elemento de matriz ? 0.2824 ;
Elemento de matriz ? 0.0173 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):909.1 ;
Elemento de matriz ? 0.1786 ;
Elemento de matriz ? 0.0007 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):909.1 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0.0427 ;
Elemento de matriz ? 0.0135 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):806.5 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0.2023 ;
Elemento de matriz ? 0.0007 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):738 ;
Elemento de matriz ? 0.2297 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;
Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):680.3 ;
Elemento de matriz ? 0.2326 ;
Elemento de matriz ? 0.0657 ;
Elemento de matriz ? 0 ;
Valor de J max para a transição: 3/2 ;

Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):680.3;
 Elemento de matriz ? 0;
 Elemento de matriz ? 0.0209;
 Elemento de matriz ? 0.0033;
 Valor de J max para a transição: 3/2;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):635;
 Elemento de matriz ? 0.0595;
 Elemento de matriz ? 0.2095;
 Elemento de matriz ? 0;
 Valor de J max para a transição: 3/2;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):630.9;
 Elemento de matriz ? 0.1430;
 Elemento de matriz ? 0;
 Elemento de matriz ? 0;
 Valor de J max para a transição: 3/2;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):593.5;
 Elemento de matriz ? 0;
 Elemento de matriz ? 0;
 Elemento de matriz ? 0.0091;
 Valor de J max para a transição: 3/2;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):449.5;
 Elemento de matriz ? 0;
 Elemento de matriz ? 0;
 Elemento de matriz ? 0.0245;
 Valor de J max para a transição: 3/2;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):410.7;
 Elemento de matriz ? 0;
 Elemento de matriz ? 0.2942;
 Elemento de matriz ? 0.0084;
 Valor de J max para a transição: 3/2;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):379.5;
 Elemento de matriz ? 0;
 Elemento de matriz ? 0.1959;
 Elemento de matriz ? 0.0169;
 Valor de J max para a transição: 3/2;
 Comprimento de onda médio correspondente a transição (em nm):354.6;

$$\tau_{4,rad} := \frac{1}{\sum_{u=1}^{23} W_{4,u}}$$

$$\tau_{4,rad} := .6905916848 \cdot 10^{-5}$$

Lambda médio (nm)	Sm	Sc	Sm-Sc
436.4	1.760396e-21	1.984200e-21	2.238038e-22
474.2	4.778079e-21	3.738549e-21	1.039530e-21
527.7	2.797013e-20	2.501208e-20	2.958058e-21
590.1	1.715766e-19	1.718013e-19	2.247859e-22
632.8	5.024212e-21	5.505189e-22	4.473693e-21
687.9	1.033294e-20	2.106839e-21	8.226100e-21
752.7	2.599078e-20	2.786715e-20	1.876369e-21
812.6	3.409681e-20	3.278087e-20	1.315938e-21
881.1	8.850432e-21	1.273400e-20	3.883568e-21
Omega 2	Omega 4	Omega 6	X
1.465293e-19	4.633931e-20	3.867771e-20	1.198088

RMS=4.433745e-21

lam[1,1]=900.0 S[1,1]=1.274514e-20 beta[1,1]=.44846 W[1,1]=2440.96
 lam[1,2]=1060.0 S[1,2]=2.113748e-20 beta[1,2]=.45524 W[1,2]=2477.87
 lam[1,3]=1350.0 S[1,3]=8.837856e-21 beta[1,3]=.09214 W[1,3]=501.52
 lam[1,4]=1900.0 S[1,4]=1.113918e-21 beta[1,4]=.00417 W[1,4]=22.67

Tempo de vida radiativo = 1.83721e-04 s

lam[2,1]=40000.0 S[2,1]=2.641195e-20 beta[2,1]=.00000 W[2,1]= .03
 lam[2,2]=5555.5 S[2,2]=9.906754e-21 beta[2,2]=.00009 W[2,2]= 4.03
 lam[2,3]=5555.5 S[2,3]=1.235330e-20 beta[2,3]=.00012 W[2,3]= 5.03
 lam[2,4]=3125.0 S[2,4]=5.708125e-21 beta[2,4]=.00030 W[2,4]=13.06
 lam[2,5]=2299.0 S[2,5]=7.865525e-22 beta[2,5]=.00010 W[2,5]= 4.52
 lam[2,6]=1818.2 S[2,6]=9.246565e-21 beta[2,6]=.00249 W[2,6]=107.39
 lam[2,7]=1818.2 S[2,7]=2.727936e-20 beta[2,7]=.00735 W[2,7]=316.83
 lam[2,8]=1526.7 S[2,8]=2.499766e-20 beta[2,8]=.01137 W[2,8]=490.40
 lam[2,9]=1503.8 S[2,9]=3.898315e-20 beta[2,9]=.01856 W[2,9]=800.24
 lam[2,10]=1307.2 S[2,10]=1.711005e-20 beta[2,10]=.01240 W[2,10]=534.74
 lam[2,11]=766.3 S[2,11]=1.355591e-21 beta[2,11]=.00488 W[2,11]=210.30
 lam[2,12]=660.1 S[2,12]=1.286734e-20 beta[2,12]=.07242 W[2,12]=3123.01
 lam[2,13]=583.1 S[2,13]=8.277375e-20 beta[2,13]=.67585 W[2,13]=29145.89
 lam[2,14]=526.3 S[2,14]=1.747789e-20 beta[2,14]=.19408 W[2,14]=8369.56

Tempo de vida radiativo = 2.31884e-05 s

lam[3,1]=4255.3 S[3,1]=7.372805e-22 beta[3,1]=.00020 W[3,1]= 1.34
 lam[3,2]=3225.8 S[3,2]=3.809762e-22 beta[3,2]=.00023 W[3,2]= 1.58
 lam[3,3]=2150.5 S[3,3]=1.475196e-22 beta[3,3]=.00031 W[3,3]= 2.07
 lam[3,4]=2020.2 S[3,4]=8.498700e-22 beta[3,4]=.00212 W[3,4]=14.39
 lam[3,5]=1980.2 S[3,5]=9.887029e-21 beta[3,5]=.02623 W[3,5]=177.78
 lam[3,6]=1923.1 S[3,6]=1.663141e-22 beta[3,6]=.00048 W[3,6]= 3.26
 lam[3,7]=1503.8 S[3,7]=5.071611e-21 beta[3,7]=.03073 W[3,7]=208.22
 lam[3,8]=1408.4 S[3,8]=1.072553e-21 beta[3,8]=.00791 W[3,8]=53.60
 lam[3,9]=1360.5 S[3,9]=9.595939e-21 beta[3,9]=.07851 W[3,9]=532.03
 lam[3,10]=1142.8 S[3,10]=1.465293e-23 beta[3,10]=.00020 W[3,10]= 1.37
 lam[3,11]=1142.8 S[3,11]=9.670934e-22 beta[3,11]=.01335 W[3,11]=90.47
 lam[3,12]=971.0 S[3,12]=1.090516e-21 beta[3,12]=.02454 W[3,12]=166.31
 lam[3,13]=873.4 S[3,13]=4.846551e-21 beta[3,13]=.14987 W[3,13]=1015.63
 lam[3,14]=793.6 S[3,14]=1.069664e-21 beta[3,14]=.04409 W[3,14]=298.80
 lam[3,15]=793.6 S[3,15]=1.457782e-22 beta[3,15]=.00601 W[3,15]=40.72

lam[3,16]=732.6	S[3,16]=3.433619e-21	beta[3,16]=.17992	W[3,16]=1219.26
lam[3,17]=727.3	S[3,17]=5.409104e-22	beta[3,17]=.02897	W[3,17]=196.30
lam[3,18]=678.0	S[3,18]=4.542409e-22	beta[3,18]=.03003	W[3,18]=203.49
lam[3,19]=496.3	S[3,19]=1.121653e-22	beta[3,19]=.01890	W[3,19]=128.11
lam[3,20]=449.4	S[3,20]=3.480994e-22	beta[3,20]=.07902	W[3,20]=535.49
lam[3,21]=412.4	S[3,21]=8.279783e-22	beta[3,21]=.24327	W[3,21]=1648.55
lam[3,22]=383.1	S[3,22]=9.581720e-23	beta[3,22]=.03510	W[3,22]=237.86

Tempo de vida radiativo = 1.47566e-04 s

lam[4,1]=4762.0	S[4,1]=1.729046e-21	beta[4,1]=.00002	W[4,1]= 2.24
lam[4,2]=2247.2	S[4,2]=4.260628e-21	beta[4,2]=.00036	W[4,2]=52.42
lam[4,3]=1923.0	S[4,3]=1.591308e-20	beta[4,3]=.00216	W[4,3]=312.44
lam[4,4]=1481.5	S[4,4]=8.098050e-21	beta[4,4]=.00240	W[4,4]=347.71
lam[4,5]=1418.5	S[4,5]=0	beta[4,5]=0.00000	W[4,5]= 0.00
lam[4,6]=1398.6	S[4,6]=1.338249e-21	beta[4,6]=.00047	W[4,6]=68.30
lam[4,7]=1369.9	S[4,7]=5.414879e-23	beta[4,7]=.00002	W[4,7]= 2.94
lam[4,8]=1142.8	S[4,8]=3.505733e-21	beta[4,8]=.00226	W[4,8]=327.95
lam[4,9]=1087.0	S[4,9]=2.055119e-20	beta[4,9]=.01543	W[4,9]=2234.35
lam[4,10]=1058.2	S[4,10]=9.282650e-23	beta[4,10]=.00008	W[4,10]=10.94
lam[4,11]=909.1	S[4,11]=4.218155e-20	beta[4,11]=.05413	W[4,11]=7838.47
lam[4,12]=909.1	S[4,12]=2.620257e-20	beta[4,12]=.03363	W[4,12]=4869.15
lam[4,13]=806.5	S[4,13]=2.500838e-21	beta[4,13]=.00460	W[4,13]=665.60
lam[4,14]=738.0	S[4,14]=9.401517e-21	beta[4,14]=.02255	W[4,14]=3265.67
lam[4,15]=680.3	S[4,15]=3.365778e-20	beta[4,15]=.10307	W[4,15]=14925.47
lam[4,16]=680.3	S[4,16]=3.712721e-20	beta[4,16]=.11370	W[4,16]=16463.98
lam[4,17]=635.0	S[4,17]=1.096128e-21	beta[4,17]=.00413	W[4,17]=597.70
lam[4,18]=630.9	S[4,18]=1.842658e-20	beta[4,18]=.07075	W[4,18]=10244.88
lam[4,19]=593.5	S[4,19]=2.095369e-20	beta[4,19]=.09664	W[4,19]=13994.01
lam[4,20]=449.5	S[4,20]=3.519671e-22	beta[4,20]=.00374	W[4,20]=541.07
lam[4,21]=410.7	S[4,21]=9.476038e-22	beta[4,21]=.01319	W[4,21]=1909.84
lam[4,22]=379.5	S[4,22]=1.395792e-20	beta[4,22]=.24624	W[4,22]=35655.71
lam[4,23]=354.6	S[4,23]=9.731524e-21	beta[4,23]=.21044	W[4,23]=30472.53

Tempo de vida radiativo = 6.90592e-06 s

>

Valores obtidos segundo os autores: *Kaminskii, Boulon, Buoncrisiani, Di Bartolo, Kornienko, Mironov; Spectroscopy of a New Laser Garnet Lu3Sc2Ga3O12:Nd3+; Physics Stat. Sol. (a) 141, 471 (1994).*

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'}$ (cm ⁻¹)	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
⁴ I _{11/2}	⁴ I _{9/2}	1850	0.0195	0.1073	1.1653
⁴ I _{13/2}	⁴ I _{11/2}	2000	0.0256	0.1353	1.2379
	⁴ I _{9/2}	3850	0.0001	0.0136	0.4558
⁴ I _{15/2}	⁴ I _{13/2}	2100	0.0196	0.1189	1.4511
	⁴ I _{11/2}	4100	0	0.0109	0.4184
	⁴ I _{9/2}	5950	0	0.0001	0.0453
⁴ F _{3/2}	⁴ I _{15/2}	5400	0	0	0.0288
	⁴ I _{13/2}	7500	0	0	0.2085
	⁴ I _{11/2}	9500	0	0.1136	0.4104
	⁴ I _{9/2}	11350	0	0.2293	0.0548
⁴ F _{5/2}	⁴ F _{3/2}	1000	0.0795	0.0523	0
	⁴ I _{15/2}	6400	0	0	0.2309
	⁴ I _{13/2}	8500	0	0.1805	0.4025
	⁴ I _{11/2}	10500	0	0.1681	0.0364
	⁴ I _{9/2}	12350	0.0010	0.2371	0.3972
² H(2) _{9/2}	⁴ F _{5/2}	100	0.0065	0.0315	0.0050
	⁴ F _{3/2}	1100	0	0.0144	0.0217
	⁴ I _{15/2}	6500	0	0.2120	0.0765
	⁴ I _{13/2}	8600	0.0387	0.0061	0.1155
	⁴ I _{11/2}	10600	0.0028	0.0004	0.0246
	⁴ I _{9/2}	12450	0.0092	0.0080	0.1155
⁴ F _{7/2}	² H(2) _{9/2}	1050	0.0059	0.0342	0.0036
	⁴ F _{5/2}	1150	0.0674	0.0547	0.0902
	⁴ F _{3/2}	2150	0.0066	0.0792	0
	⁴ I _{15/2}	7550	0	0.1545	0.6200
	⁴ I _{13/2}	9650	0	0.3282	0.0001
	⁴ I _{11/2}	11650	0.0006	0.2373	0.3094
	⁴ I _{9/2}	13500	0.0010	0.0423	0.4246
⁴ S _{3/2}	⁴ F _{7/2}	—	0	0.0004	0
	² H(2) _{9/2}	1050	0	0.0044	0.0002
	⁴ F _{5/2}	1150	0	0.0006	0
	⁴ F _{3/2}	2150	0.0004	0	0
	⁴ I _{15/2}	7550	0	0	0.3302
	⁴ I _{13/2}	9650	0	0	0.3307
	⁴ I _{11/2}	11650	0	0	0.2083
	⁴ I _{9/2}	13500	0	0.0027	0.2352
⁴ F _{9/2}	⁴ S _{3/2}	1150	0	0.0026	0.0013
	⁴ F _{7/2}	1150	0.1473	0.0076	0.1040
	² H(2) _{9/2}	2200	0.0480	0.0026	0.0056
	⁴ F _{5/2}	2300	0.0109	0.0504	0.1082
	⁴ F _{3/2}	3300	0	0.0048	0.1137
	⁴ I _{15/2}	8700	0	0.0050	0.4668
	⁴ I _{13/2}	10800	0.0035	0.2188	0.5165
	⁴ I _{11/2}	12800	0.0001	0.0345	0.3678
	⁴ I _{9/2}	14650	0.0009	0.0092	0.0417

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'} (\text{cm}^{-1})$	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
${}^2\text{H}(2)_{11/2}$	${}^4\text{F}_{9/2}$	1150	0.0892	0.0248	0.0190
	${}^4\text{S}_{3/2}$	2300	0	0.0568	0.0017
	${}^4\text{F}_{7/2}$	2300	0.0950	0.0929	0.0760
	${}^2\text{H}(2)_{9/2}$	3350	0.0676	0.0039	0.2729
	${}^4\text{F}_{5/2}$	3450	0	0.0029	0.0236
	${}^4\text{F}_{3/2}$	4450	0	0.0002	0.0081
	${}^4\text{I}_{15/2}$	9850	0.1311	0.0695	0
	${}^4\text{I}_{13/2}$	11950	0.0045	0.0172	0.0028
	${}^4\text{I}_{11/2}$	13950	0.0043	0.0093	0.0063
	${}^4\text{I}_{9/2}$	15800	0.0001	0.0027	0.0104
${}^4\text{G}_{3/2}$	${}^2\text{H}(2)_{11/2}$	1400	0	0.0003	0.0146
	${}^4\text{F}_{9/2}$	2550	0.0025	0.0064	0.1338
	${}^4\text{S}_{3/2}$	3700	0.0009	0.1771	0
	${}^4\text{F}_{7/2}$	3700	0.0339	0.0162	0.1267
	${}^2\text{H}(2)_{9/2}$	4750	0.0010	0.0138	0.0017
	${}^4\text{F}_{5/2}$	4850	0.2681	0.1292	0
	${}^4\text{F}_{3/2}$	5850	0.4830	0.0444	0
	${}^4\text{I}_{15/2}$	11250	0	0	0.0043
	${}^4\text{I}_{13/2}$	13350	0	0.0349	0.0472
	${}^4\text{I}_{11/2}$	15350	0	0.2892	0.0968
${}^4\text{I}_{9/2}$	17200	0.8979	0.4093	0.0359	
${}^2\text{G}(1)_{7/2}$	${}^4\text{G}_{5/2}$	—	0.0002	0.1493	0.0874
	${}^2\text{H}(2)_{11/2}$	1400	0.0066	0	0.3467
	${}^4\text{F}_{9/2}$	2550	0.0264	0.0520	0.2705
	${}^4\text{S}_{3/2}$	3700	0.0008	0.0834	0
	${}^4\text{F}_{7/2}$	3700	0.0389	0.1018	0.1636
	${}^2\text{H}(2)_{9/2}$	4750	0.0076	0.0302	0.1822
	${}^4\text{F}_{5/2}$	4850	0.2683	0.0069	0.0825
	${}^4\text{F}_{3/2}$	5850	0.0817	0.0449	0
	${}^4\text{I}_{15/2}$	11250	0	0.0017	0.1048
	${}^4\text{I}_{13/2}$	13350	0	0.1025	0.0383
${}^4\text{I}_{11/2}$	15350	0.4416	0.1844	0.0484	
${}^4\text{I}_{9/2}$	17200	0.0757	0.1848	0.0314	
${}^2\text{K}_{13/2}$	${}^2\text{G}(1)_{7/2}$	1550	0	0.6615	0.0013
	${}^4\text{G}_{5/2}$	1550	0	0.0019	0.0081
	${}^2\text{H}(2)_{11/2}$	2950	0.0014	0.0043	0.4823
	${}^4\text{F}_{9/2}$	4100	0.0437	0.0042	0.2821
	${}^4\text{S}_{3/2}$	5250	0	0	0.0007
	${}^4\text{F}_{7/2}$	5250	0.1407	0.0653	0.0094
	${}^2\text{H}(2)_{9/2}$	6300	0.1201	0.0061	1.1455
	${}^4\text{F}_{5/2}$	6400	0	0.0028	0.0049
	${}^4\text{F}_{3/2}$	7400	0	0	0.0073
	${}^4\text{I}_{15/2}$	12800	0	0.0010	0.0068
${}^4\text{I}_{13/2}$	14900	0.0034	0.0002	0.0025	
${}^4\text{I}_{11/2}$	16900	0.0002	0	0.0171	
${}^4\text{I}_{9/2}$	18750	0.0069	0.0002	0.0312	
${}^4\text{G}_{7/2}$	${}^2\text{K}_{13/2}$	250	0	0.5688	0.0014
	${}^2\text{G}(1)_{7/2}$	1800	0.0575	0.0005	0.0377
	${}^4\text{G}_{5/2}$	1800	0	0.2246	0.0503
	${}^2\text{H}(2)_{11/2}$	3200	0.0016	0.0208	0.1166
	${}^4\text{F}_{9/2}$	4350	0.0006	0.0089	0.0074

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'}$ (cm ⁻¹)	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
	⁴ S _{3/2}	5500	0.0021	0.1929	0
	⁴ F _{7/2}	5500	0.1641	0.0672	0.0031
	² H(2) _{9/2}	6550	0.0518	0.0503	0.3898
	⁴ F _{5/2}	-6650	0.2359	0.0015	0.1124
	⁴ F _{3/2}	7650	0.0983	0.0584	0
	⁴ I _{15/2}	13050	0	0.0270	0.0027
	⁴ I _{13/2}	15150	0	0.2296	0.0576
	⁴ I _{11/2}	17150	0.5314	0.0959	0.0120
	⁴ I _{9/2}	19000	0.0550	0.1571	0.0553
⁴ G _{9/2}	⁴ G _{7/2}	450	0.0401	0.1400	0.1343
	² K _{13/2}	700	0.0195	0.0402	0.1080
	² G(1) _{7/2}	2250	0.0652	0.1616	0.0057
	⁴ G _{5/2}	2250	0	0.1067	0.2531
	² H(2) _{11/2}	3650	0.0025	0.0327	0.2089
	⁴ F _{9/2}	4800	0.1298	0.1604	0.0272
	⁴ S _{3/2}	5950	0	0.2010	0.0009
	⁴ F _{7/2}	5950	0.5747	0	0.0894
	² H(2) _{9/2}	7000	0.0381	0.0485	0.0909
	⁴ F _{5/2}	7100	0.1987	0.1060	0.0016
	⁴ F _{3/2}	8100	0	0.0610	0.1492
	⁴ I _{15/2}	13500	0	0.1580	0.2346
	⁴ I _{13/2}	15600	0.9950	0.3890	0.0123
	⁴ I _{11/2}	17600	0.1447	0.3577	0.0552
	⁴ I _{9/2}	19450	0.0046	0.0609	0.0406
² K _{15/2}	⁴ G _{9/2}	1450	0	0.1135	0.0228
	⁴ G _{7/2}	1900	0	0.0200	0.0025
	² K _{13/2}	2150	0.0068	0.4290	0.0221
	² G(1) _{7/2}	3700	0	0.0354	0.0128
	⁴ G _{5/2}	3700	0	0	0.0053
	² H(2) _{11/2}	5100	0.1511	0.0014	1.5109
	⁴ F _{9/2}	6250	0	0.0003	0.2020
	⁴ S _{3/2}	7400	0	0	0.0028
	⁴ F _{7/2}	7400	0	0	0.0084
	² H(2) _{9/2}	8450	0	0.4724	0.4238
	⁴ F _{5/2}	8550	0	0	0.0050
	⁴ F _{3/2}	9550	0	0	0.0097
	⁴ I _{15/2}	14950	0.0112	0.0002	0.0243
	⁴ I _{13/2}	17050	0.0004	0.0003	0.0186
	⁴ I _{11/2}	19050	0.0020	0.0003	0.0034
	⁴ I _{9/2}	20900	0	0.0052	0.0143
² G(1) _{9/2}	² K _{15/2}	150	0	0.9742	0.0182
	⁴ G _{9/2}	1600	0.0018	0.0351	0.1866
	⁴ G _{7/2}	2050	0.0147	0.0578	0.0231
	² K _{13/2}	2300	0.0147	0.0888	0.0543
	² G(1) _{7/2}	3850	0.0050	0.0631	0.0298
	⁴ G _{5/2}	3850	0.0001	0.0282	0.0308
	² H(2) _{11/2}	5250	0.0565	0.0344	0.5917
	⁴ F _{9/2}	6400	0.1026	0.0088	0.3021
	⁴ S _{3/2}	7550	0	0.0800	0
	⁴ F _{7/2}	7550	0.1218	0.0127	0.0453
	² H(2) _{9/2}	8600	0.0015	0.0009	0.1452

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'} (\text{cm}^{-1})$	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$	
	$^4F_{5/2}$	8700	0.0416	0.0353	0.0057	
	$^4F_{3/2}$	9700	0	0.0190	0.0265	
	$^4I_{15/2}$	15100	0	0.1424	0.0044	
	$^4I_{13/2}$	17200	0.2854	0.0275	0.0727	
	$^4I_{11/2}$	19200	0.0238	0.0434	0.0452	
	$^4I_{9/2}$	21050	0.0010	0.0148	0.0139	
	$^2D(1)_{3/2}$	$^2G(1)_{9/2}$	100	0	0.0089	0.0311
		$^2K_{15/2}$	250	0	0	0.3531
		$^4G_{9/2}$	1700	0	0.0029	0.0262
		$^4G_{7/2}$	2150	0.0216	0.0477	0
$^2K_{13/2}$		2400	0	0	0.0788	
$^2G(1)_{7/2}$		3950	0.0087	0.0839	0	
$^4G_{5/2}$		3950	0.0003	0.0038	0	
$^2H(2)_{11/2}$		5350	0	0.1148	0.1804	
$^4F_{9/2}$		6500	0	0.0003	0.0156	
$^4S_{3/2}$		7650	0.0068	0	0	
$^4F_{7/2}$		7650	0.0018	0.0003	0	
$^2H(2)_{9/2}$		8700	0	0.0255	0.0960	
$^4F_{5/2}$		8800	0.0041	0	0	
$^4F_{3/2}$		9800	0.0046	0	0	
$^4I_{15/2}$		15200	0	0	0.0081	
$^4I_{13/2}$		17300	0	0	0.0003	
$^4I_{11/2}$		19300	0	0.0016	0.0325	
$^4I_{9/2}$		21150	0	0.0189	0.0002	
$^4G_{11/2}$		$^2D(1)_{3/2}$	300	0	0.0312	0.0003
	$^2G(1)_{9/2}$	400	0.0997	0.0104	0.3721	
	$^2K_{15/2}$	550	0.0094	0.0168	0.0919	
	$^4G_{9/2}$	2000	0.0444	0.5128	0.1365	
	$^4G_{7/2}$	2450	0.0029	0.0283	0.3827	
	$^2K_{13/2}$	2700	0.0002	0.0084	0.0232	
	$^2G(1)_{7/2}$	4250	0.0107	0.1266	0.0040	
	$^4G_{5/2}$	4250	0	0.0091	0.0930	
	$^2H(2)_{11/2}$	5650	0.0010	0.0843	0.0111	
	$^4F_{9/2}$	6800	0.9477	0.2103	0.0398	
	$^4S_{3/2}$	7950	0	0.3242	0.0005	
	$^4F_{7/2}$	7950	0.1736	0.1640	0.1418	
	$^2H(2)_{9/2}$	9000	0.1747	0	0.0033	
	$^4F_{5/2}$	9100	0	0.0618	0.1959	
	$^4F_{3/2}$	10100	0	0.0015	0.0995	
	$^4I_{15/2}$	15500	1.5282	0.8891	0.1600	
	$^4I_{13/2}$	17600	0.1282	0.3502	0.1608	
	$^4I_{11/2}$	19600	0.0044	0.0645	0.0563	
	$^4I_{9/2}$	21450	0	0.0053	0.0080	
$^2P_{1/2}$	$^4G_{11/2}$	1550	0	0	0.0001	
	$^2D(1)_{3/2}$	1850	0.0349	0	0	
	$^2G(1)_{9/2}$	1950	0	0.0002	0	
	$^2K_{15/2}$	2100	0	0	0	
	$^4G_{9/2}$	3550	0	0.0010	0	
	$^4G_{7/2}$	4000	0	0.0029	0	
	$^2K_{13/2}$	4250	0	0	0.1761	
	$^2G(1)_{7/2}$	5800	0	0.0096	0	

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'} (\text{cm}^{-1})$	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
${}^2D(1)_{5/2}$	${}^4G_{5/2}$	5800	0.0327	0	0
	${}^2H(2)_{11/2}$	7200	0	0	0.1628
	${}^4F_{9/2}$	8350	0	0.0034	0
	${}^4S_{3/2}$	9500	0.0167	0	0
	${}^4F_{7/2}$	9500	0	0.0183	0.1418
	${}^2H(2)_{9/2}$	10550	0	0.0874	0
	${}^4F_{5/2}$	10650	0.0093	0	0
	${}^4F_{3/2}$	11650	0.0128	0	0
	${}^4I_{15/2}$	17050	0	0	0
	${}^4I_{13/2}$	19150	0	0	0
	${}^4I_{11/2}$	21150	0	0	0.0003
	${}^4I_{9/2}$	23000	0	0.0367	0
	${}^2P_{1/2}$	750	0.0300	0	0
	${}^4G_{11/2}$	2300	0	0.0345	0.0008
	${}^2D(1)_{3/2}$	2600	0.2011	0.0030	0
	${}^2G(1)_{9/2}$	2700	0.0383	0.1987	0.0186
	${}^2K_{15/2}$	2850	0	0	0.4977
	${}^4G_{9/2}$	4300	0.0002	0.0055	0.0052
	${}^4G_{7/2}$	4750	0.0004	0.0552	0.0671
	${}^2K_{13/2}$	5000	0	0.0040	0.1766
	${}^2G(1)_{7/2}$	6550	0.0080	0.0681	0.1674
	${}^4G_{5/2}$	6550	0.0016	0.0007	0
	${}^2H(2)_{11/2}$	7950	0	0.2650	0.0152
	${}^4F_{9/2}$	9100	0.0006	0.0094	0.0114
	${}^4S_{3/2}$	10250	0.0096	0	0
	${}^4F_{7/2}$	10250	0.0003	0.0188	0.0061
	${}^2H(2)_{9/2}$	11300	0.0125	0.2248	0.0736
	${}^4F_{5/2}$	11400	0.0011	0.0005	0
	${}^4F_{3/2}$	12400	0.0015	0.0015	0
${}^4I_{15/2}$	17800	0	0	0.0003	
${}^4I_{13/2}$	19900	0	0.0052	0.0170	
${}^4I_{11/2}$	21900	0	0	0.0025	
${}^4I_{9/2}$	23750	0	0.0002	0.0021	
${}^2P_{3/2}$	${}^2D(1)_{5/2}$	2350	0.0050	0.0001	0
	${}^2P_{1/2}$	3100	0.0026	0	0
	${}^4G_{11/2}$	4650	0	0.0031	0.0001
	${}^2D(1)_{3/2}$	4950	0.0058	0	0
	${}^2G(1)_{9/2}$	5050	0	0.0910	0.1466
	${}^2K_{15/2}$	5200	0	0	0.0043
	${}^4G_{9/2}$	6650	0	0.0602	0.0590
	${}^4G_{7/2}$	7100	0.0046	0.0086	0
	${}^2K_{13/2}$	7350	0	0	0.2481
	${}^2G(1)_{7/2}$	8750	0.0001	0	0
	${}^4G_{5/2}$	8750	0.0066	0	0
	${}^2H(2)_{11/2}$	10300	0	0.0131	0.0125
	${}^4F_{9/2}$	11450	0	0.0596	0.0539
	${}^4S_{3/2}$	12600	0.0073	0	0
	${}^4F_{7/2}$	12600	0.0009	0.0003	0
	${}^2H(2)_{9/2}$	13650	0	0.0130	0.0732
	${}^4F_{5/2}$	13750	0.0023	0.0044	0
	${}^4F_{3/2}$	14750	0.0031	0	0
	${}^4I_{15/2}$	20150	0	0	0.0029

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'} (\text{cm}^{-1})$	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
	$^4I_{13/2}$	22250	0	0	0.0090
	$^4I_{11/2}$	24250	0	0.0172	0.0008
	$^4I_{9/2}$	26100	0	0.0014	0.0008
$^4D_{3/2}$	$^2P_{3/2}$	2100	0.0118	0	0
	$^2D(1)_{5/2}$	4450	0.0268	0.0072	0
	$^2P_{1/2}$	5200	0.1086	0	0
	$^4G_{13/2}$	6750	0	0.0039	0.2047
	$^2D(1)_{3/2}$	7050	0	0	0
	$^2G(1)_{9/2}$	7150	0	0	0.0346
	$^2K_{13/2}$	7300	0	0	0.0014
	$^4G_{9/2}$	8750	0	0.0002	0.0904
	$^4G_{7/2}$	9200	0.1363	0.0125	0
	$^2K_{11/2}$	9450	0	0	0.0024
	$^2G(1)_{7/2}$	11000	0.2824	0.0173	0
	$^4G_{5/2}$	11000	0.1786	0.0007	0
	$^2H(2)_{11/2}$	12400	0	0.0427	0.0135
	$^4F_{9/2}$	13550	0	0.2023	0.0007
	$^4S_{3/2}$	14700	0.2297	0	0
	$^4F_{7/2}$	14700	0.2326	0.0657	0
	$^2H(2)_{9/2}$	15750	0	0.0209	0.0033
	$^4F_{5/2}$	15850	0.0595	0.2095	0
	$^4F_{3/2}$	16850	0.1430	0	0
	$^4I_{15/2}$	22250	0	0	0.0091
	$^4I_{13/2}$	24350	0	0	0.0245
	$^4I_{11/2}$	26350	0	0.2942	0.0084
	$^4I_{9/2}$	28200	0	0.1959	0.0169
$^4D_{5/2}$	$^4D_{3/2}$	150	0.3178	0.0869	0
	$^2P_{3/2}$	2250	0.0052	0	0
	$^2D(1)_{5/2}$	4600	0.0011	0.0016	0
	$^2P_{1/2}$	5350	0.0298	0	0
	$^4G_{11/2}$	6900	0	0.0017	0.1249
	$^2D(1)_{3/2}$	7200	0.0691	0.0185	0
	$^2G(1)_{9/2}$	7300	0.0562	0.0002	0.0439
	$^2K_{13/2}$	7450	0	0	0.0120
	$^4G_{9/2}$	8900	0.5142	0.0041	0.1692
	$^4G_{7/2}$	9350	0.0870	0.0008	0.0988
	$^2K_{11/2}$	9600	0	0.0023	0.0196
	$^2G(1)_{7/2}$	11150	0.1733	0	0.0424
	$^4G_{5/2}$	11150	0.0238	0.0001	0
	$^2H(2)_{11/2}$	12550	0	0.0031	0.0318
	$^4F_{9/2}$	13700	0.0744	0.1885	0.0033
	$^4S_{3/2}$	14850	0.3290	0.0004	0
	$^4F_{7/2}$	14850	0.1581	0.0777	0.0001
	$^2H(2)_{9/2}$	15900	0.2683	0.2367	0.0192
	$^4F_{5/2}$	16000	0.2194	0.0356	0
	$^4F_{3/2}$	17000	0.0757	0.2449	0
	$^4I_{15/2}$	22400	0	0	0.0385
	$^4I_{13/2}$	24500	0	0.4610	0.0001
	$^4I_{11/2}$	26500	0	0.2442	0.0201
	$^4I_{9/2}$	28350	0.0001	0.0567	0.0275

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'} (\text{cm}^{-1})$	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$	
${}^2I_{11/2}$	${}^4D_{5/2}$	150	0	0.0068	0.0103	
	${}^4D_{3/2}$	300	0	0.0457	0.0088	
	${}^2P_{3/2}$	2400	0	0	0.0024	
	${}^2D(1)_{5/2}$	4750	0	0.1828	0.0147	
	${}^2P_{1/2}$	5500	0	0	0.2572	
	${}^4G_{11/2}$	7050	0.0054	0.0001	0.0050	
	${}^2D(1)_{3/2}$	7350	0	0.0471	0.6632	
	${}^2G(1)_{9/2}$	7450	0.0241	0.0314	0.1084	
	${}^2K_{15/2}$	7600	0.3216	0.0038	0.1747	
	${}^4G_{9/2}$	9050	0.0039	0.0280	0.0217	
	${}^4G_{7/2}$	9500	0.0413	0.0190	0.1376	
	${}^2K_{13/2}$	9750	0.2706	0.6469	0.4007	
	${}^2G(1)_{7/2}$	11300	0.0560	0.0303	0.2516	
	${}^4G_{5/2}$	11300	0	0.0002	0.0032	
	${}^2H(2)_{11/2}$	12700	0.0005	0.0001	0.0706	
	${}^4F_{9/2}$	13850	0.0402	0.0624	0.0644	
	${}^4S_{3/2}$	15000	0	0	0.0302	
	${}^4F_{7/2}$	15000	0.0019	0.0018	0.0407	
	${}^2H(2)_{9/2}$	16050	0.1348	0.5498	0.1016	
	${}^4F_{5/2}$	16150	0	0.0012	0.0061	
	${}^4F_{3/2}$	17150	0	0.0022	0.0256	
	${}^4I_{15/2}$	22550	0.0014	0.0023	0.0004	
	${}^4I_{13/2}$	24650	0.0003	0.0081	0.0017	
	${}^4I_{11/2}$	26650	0	0.0013	0.0028	
	${}^4I_{9/2}$	28500	0.0049	0.0146	0.0034	
	${}^4D_{1/2}$	${}^2I_{11/2}$	250	0	0	0.0095
		${}^4D_{5/2}$	400	0.0873	0	0
${}^4D_{3/2}$		550	0.1583	0	0	
${}^2P_{3/2}$		2650	0.0054	0	0	
${}^2D(1)_{5/2}$		5000	0.0090	0	0	
${}^2P_{1/2}$		5750	0	0	0	
${}^4G_{11/2}$		7300	0	0	0.2005	
${}^2D(1)_{3/2}$		7600	0.0610	0	0	
${}^2G(1)_{9/2}$		7700	0	0.0031	0	
${}^2K_{15/2}$		7850	0	0	0	
${}^4G_{9/2}$		9300	0	0	0	
${}^4G_{7/2}$		9750	0	0.0096	0	
${}^2K_{13/2}$		10000	0	0	0.0102	
${}^2G(1)_{7/2}$		11550	0	0.0139	0	
${}^4G_{5/2}$		11550	0.3302	0	0	
${}^2H(2)_{11/2}$		12950	0	0	0.0005	
${}^4F_{9/2}$		14100	0	0.0600	0	
${}^4S_{3/2}$		15250	0.0751	0	0	
${}^4F_{7/2}$		15250	0	0.1847	0	
${}^2H(2)_{9/2}$		16300	0	0.0067	0	
${}^4F_{5/2}$		16400	0.1149	0	0	
${}^4F_{3/2}$		17400	0.0816	0	0	
${}^4I_{15/2}$		22800	0	0	0	
${}^4I_{13/2}$		24900	0	0	0.0140	
${}^4I_{11/2}$		26900	0	0	0.0188	
${}^4I_{9/2}$		28750	0	0.2584	0	

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'} (\text{cm}^{-1})$	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
${}^2L_{15/2}$	${}^4D_{1/2}$	400	0	0	0
	${}^2I_{11/2}$	650	0.9029	0.7234	0.1897
	${}^4D_{5/2}$	800	0	0	0.0561
	${}^4D_{3/2}$	950	0	0	0.0810
	${}^2P_{3/2}$	3050	0	0	0.1285
	${}^2D(1)_{5/2}$	5400	0	0	0.0604
	${}^2P_{1/2}$	6150	0	0	0
	${}^4G_{11/2}$	7650	0.0004	0.0100	0.0063
	${}^2D(1)_{3/2}$	7950	0	0	0.0358
	${}^2G(1)_{9/2}$	8050	0	0.1345	0.0140
	${}^2K_{13/2}$	8200	0.0641	0.2776	0.1069
	${}^4G_{9/2}$	9700	0	0.1174	0.0009
	${}^4G_{7/2}$	10150	0	0.0256	0.2559
	${}^2K_{13/2}$	10400	0.1492	1.7593	0.9237
	${}^2G(1)_{7/2}$	11950	0	0.0489	0.2670
	${}^4G_{5/2}$	11950	0	0	0.0069
	${}^2H(2)_{11/2}$	13350	0.0008	0.1236	0.3043
	${}^4F_{9/2}$	14500	0	0.2114	0.0247
	${}^4S_{3/2}$	15650	0	0	0
	${}^4F_{7/2}$	15650	0	0.0030	0.0406
	${}^2H(2)_{9/2}$	16700	0	0.4494	0.2902
	${}^4F_{5/2}$	16800	0	0	0.0151
	${}^4F_{3/2}$	17800	0	0	0.0091
	${}^4I_{15/2}$	23200	0	0.0034	0.0053
	${}^4I_{13/2}$	25300	0.0005	0.0087	0.0017
	${}^4I_{11/2}$	27300	0.0008	0.0003	0.0037
	${}^4I_{9/2}$	29150	0	0.0248	0.0097
${}^2I_{13/2}$	${}^2L_{15/2}$	700	0	0.0030	0.0306
	${}^4D_{1/2}$	1100	0	0	0.0136
	${}^2I_{11/2}$	1350	0.0388	0.0043	0.2355
	${}^4D_{5/2}$	1500	0	0.0448	0.0117
	${}^4D_{3/2}$	1650	0	0	0.0112
	${}^2P_{3/2}$	3750	0	0	0.6856
	${}^2D(1)_{5/2}$	6100	0	0.2274	0.1359
	${}^2P_{1/2}$	6850	0	0	0.2090
	${}^4G_{11/2}$	8400	0.0592	0.1024	0.0032
	${}^2D(1)_{3/2}$	8700	0	0	0.0893
	${}^2G(1)_{9/2}$	8800	0.0684	0.1329	0.1696
	${}^2K_{15/2}$	8950	0.2870	0.7992	0.8578
	${}^4G_{9/2}$	10400	0.0128	0.0504	0.0310
	${}^4G_{7/2}$	10850	0	0.0003	0.0866
	${}^2K_{13/2}$	11100	0.0017	0.1967	0.2032
	${}^2G(1)_{7/2}$	12650	0	0	0.0752
	${}^4G_{5/2}$	12650	0	0	0.0013
	${}^2H(2)_{11/2}$	14050	0.2269	0.5667	0.3827
	${}^4F_{9/2}$	15200	0.0003	0.0388	0
	${}^4S_{3/2}$	16350	0	0	0.0322
	${}^4F_{7/2}$	16350	0	0.0001	0.0175
	${}^2H(2)_{9/2}$	17400	0.0255	0.0024	0.1950
	${}^4F_{5/2}$	17500	0	0.0038	0.0031
	${}^4F_{3/2}$	18500	0	0	0.0017
	${}^4I_{15/2}$	23900	0.0042	0.0001	0.0073

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
${}^4D_{7/2}$	${}^4I_{13/2}$	26000	0.0001	0.0022	0.0018
	${}^4I_{11/2}$	28000	0.0021	0.0041	0.0018
	${}^4I_{9/2}$	29850	0.0001	0.0013	0.0017
	${}^2I_{13/2}$	550	0	0.0001	0.0085
	${}^2L_{15/2}$	1250	0	0	0.0042
	${}^4D_{1/2}$	1650	0	0.1748	0
	${}^2I_{11/2}$	1900	0.0028	0	0.0028
	${}^4D_{5/2}$	2050	0.4612	0.1814	0.0001
	${}^4D_{3/2}$	2200	0.0781	0.2345	0
	${}^2P_{3/2}$	4300	0.0026	0.0043	0
	${}^2D(1)_{5/2}$	6650	0.0051	0.0017	0
	${}^2P_{1/2}$	7400	0	0.0279	0
	${}^4G_{11/2}$	8950	1.0316	0.0002	0.0455
	${}^2D(1)_{3/2}$	9250	0.0232	0.0181	0
	${}^2G(1)_{9/2}$	9350	0.0021	0.0012	0.0281
	${}^2K_{15/2}$	9500	0	0.0009	0.0070
	${}^4G_{9/2}$	10950	0.2632	0.0041	0.1300
	${}^4G_{7/2}$	11400	0.0027	0.0012	0.1468
	${}^2K_{13/2}$	11650	0	0.0003	0.0022
	${}^2G(1)_{7/2}$	13200	0.0373	0.0094	0.1347
	${}^4G_{5/2}$	13200	0.0005	0.0001	0.3356
	${}^2H(2)_{11/2}$	14600	0.1512	0.0130	0.0060
	${}^4F_{9/2}$	15750	0.5351	0.2225	0.0005
	${}^4S_{3/2}$	16900	0.4372	0.0010	0
	${}^4F_{7/2}$	16900	0.2152	0.3874	0.0007
	${}^2H(2)_{9/2}$	17950	0.0502	0.0298	0.0065
	${}^4F_{5/2}$	18050	0.0388	0.2903	0
	${}^4F_{3/2}$	19050	0.0001	0.0963	0
	${}^4I_{15/2}$	24450	0	0.9166	0.0391
	${}^4I_{13/2}$	26550	0	0.2326	0.0477
	${}^4I_{11/2}$	28550	0	0.0418	0.0277
	${}^4I_{9/2}$	30400	0	0.0036	0.0080
${}^2L_{17/2}$	${}^4D_{7/2}$	200	0	0	0.0160
	${}^2I_{13/2}$	750	1.4648	1.0906	0.3106
	${}^2L_{15/2}$	1450	0.1746	0.0777	0.0014
	${}^4D_{1/2}$	1850	0	0	0
	${}^2I_{11/2}$	2100	0	0.1857	0.4090
	${}^4D_{5/2}$	2250	0	0	0.1149
	${}^4D_{3/2}$	2400	0	0	0
	${}^2P_{3/2}$	4500	0	0	0
	${}^2D(1)_{5/2}$	6850	0	0	0.1014
	${}^2P_{1/2}$	7600	0	0	0
	${}^4G_{11/2}$	9150	0	0.1016	0
	${}^2D(1)_{3/2}$	9450	0	0	0
	${}^2G(1)_{9/2}$	9550	0	0.0501	0.6064
	${}^2K_{15/2}$	9700	0.0793	2.1993	1.1988
	${}^4G_{9/2}$	11150	0	0.0307	0.1249
	${}^4G_{7/2}$	11600	0	0	0.0213
	${}^2K_{13/2}$	11850	0.0059	0.0910	0.2598
	${}^2G(1)_{7/2}$	13400	0	0	0.0676
	${}^4G_{5/2}$	13400	0	0	0.0004
	${}^2H(2)_{11/2}$	14800	0	1.0488	0.4404

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'}$ (cm^{-1})	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
${}^2\text{H}(1)_{9/2}$	${}^4\text{F}_{9/2}$	15950	0	0.0144	0.0765
	${}^4\text{S}_{3/2}$	17100	0	0	0
	${}^4\text{F}_{7/2}$	17100	0	0	0.0020
	${}^2\text{H}(2)_{9/2}$	18150	0	0.0047	0.0165
	${}^4\text{F}_{5/2}$	18250	0	0	0.0066
	${}^4\text{F}_{3/2}$	19250	0	0	0
	${}^4\text{I}_{15/2}$	24650	0.0016	0.0319	0.0166
	${}^4\text{I}_{13/2}$	26750	0.0006	0	0.0019
	${}^4\text{I}_{11/2}$	28750	0	0.0124	0.0044
	${}^4\text{I}_{9/2}$	30600	0	0.0010	0.0013
	${}^2\text{L}_{17/2}$	1850	0	0.0392	0.2248
	${}^4\text{D}_{7/2}$	2050	0.0001	0	0.0028
	${}^2\text{I}_{13/2}$	2600	0.0202	0.1488	0.2225
	${}^2\text{L}_{15/2}$	3300	0	0.1761	1.0714
	${}^4\text{D}_{1/2}$	3700	0	0.0058	0
	${}^2\text{I}_{11/2}$	3950	0.8100	0.6200	0.4683
	${}^4\text{D}_{5/2}$	4100	0.0001	0.0014	0.0036
	${}^4\text{D}_{3/2}$	4250	0	0.0182	0.0137
	${}^2\text{P}_{3/2}$	6350	0	0.0592	0.1097
	${}^2\text{D}(1)_{5/2}$	8700	0.0046	0.0770	0.4525
	${}^2\text{P}_{1/2}$	9450	0	0.0770	0
	${}^4\text{G}_{11/2}$	11000	0.0004	0.0085	0.0083
	${}^2\text{D}(1)_{3/2}$	11300	0	0.3265	0.0571
	${}^2\text{G}(1)_{9/2}$	11400	0.0478	0.0727	0.1199
	${}^2\text{K}_{15/2}$	11550	0	0.0001	0.0085
	${}^4\text{G}_{9/2}$	13000	0.0038	0.0619	0.0261
	${}^4\text{G}_{7/2}$	13450	0.1571	0.1212	0.0505
${}^2\text{K}_{13/2}$	13600	1.0712	0.0019	0.0176	
${}^2\text{G}(1)_{7/2}$	15250	0.1842	0.1082	0.1196	
${}^4\text{G}_{5/2}$	15250	0.0005	0	0.0005	
${}^2\text{H}(2)_{11/2}$	16650	0	0.0293	0.0004	
${}^4\text{F}_{9/2}$	17800	0.0008	0.1230	0.0188	
${}^4\text{S}_{3/2}$	18950	0	0.0016	0.0002	
${}^4\text{F}_{7/2}$	18950	0.0110	0.0191	0.0038	
${}^2\text{H}(2)_{9/2}$	20000	0.0013	0.1850	0.0125	
${}^4\text{F}_{5/2}$	20100	0.0004	0.0034	0.0156	
${}^4\text{F}_{3/2}$	21100	0	0.0166	0.0060	
${}^4\text{I}_{15/2}$	26500	0	0.0012	0.0002	
${}^4\text{I}_{13/2}$	28600	0.0001	0.0013	0	
${}^4\text{I}_{11/2}$	30600	0.0001	0.0064	0.0003	
${}^4\text{I}_{9/2}$	32450	0.0001	0.0085	0	
${}^2\text{D}(2)_{3/2}$	${}^2\text{H}(1)_{9/2}$	900	0	0.0339	0.0461
	${}^2\text{L}_{17/2}$	2750	0	0	0
	${}^4\text{D}_{7/2}$	2950	0.0092	0.0342	0
	${}^2\text{I}_{13/2}$	3500	0	0	0.0056
	${}^2\text{L}_{15/2}$	4200	0	0	0.3908
	${}^4\text{D}_{1/2}$	4600	0.0865	0	0
	${}^2\text{I}_{11/2}$	4850	0	0.1947	0.0256
	${}^4\text{D}_{5/2}$	5000	0.0002	0.0004	0
	${}^4\text{D}_{3/2}$	5150	0.0347	0	0
	${}^2\text{P}_{3/2}$	7250	0.3575	0	0
	${}^2\text{D}(1)_{5/2}$	9600	0.0071	0.1253	0

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'} (\text{cm}^{-1})$	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
	${}^2P_{1/2}$	10350	0.1136	0	0
	${}^4G_{11/2}$	11900	0	0.0015	0.0462
	${}^2D(1)_{3/2}$	12200	0.0031	0	0
	${}^2G(1)_{9/2}$	12300	0	0.2053	0
	${}^2K_{15/2}$	12450	0	0	0.0098
	${}^4G_{9/2}$	13900	0	0.0950	0.0329
	${}^4G_{7/2}$	14350	0.3974	0.0780	0
	${}^2K_{13/2}$	14600	0	0	0.0300
	${}^2G(1)_{7/2}$	16150	0.0975	0.1155	0
	${}^4G_{5/2}$	16150	0.0147	0.0002	0
	${}^2H(2)_{11/2}$	17550	0	0.0303	0.0210
	${}^4F_{9/2}$	18700	0	0.0124	0.0010
	${}^4S_{3/2}$	19850	0.0123	0	0
	${}^4F_{7/2}$	19850	0.0003	0.0008	0
	${}^2H(2)_{9/2}$	20900	0	0.0854	0.0218
	${}^4F_{5/2}$	21000	0.0145	0.0195	0
	${}^4F_{3/2}$	22000	0.0084	0	0
	${}^4I_{15/2}$	27400	0	0	0.0013
	${}^4I_{13/2}$	29500	0	0	0.0024
	${}^4I_{11/2}$	31500	0	0.0662	0.0008
	${}^4I_{9/2}$	33350	0	0.0112	0.0011
${}^2H(1)_{11/2}$	${}^2D(2)_{3/2}$	450	0	0.0847	0.0475
	${}^2H(1)_{9/2}$	1350	0.1561	0.2196	0.0015
	${}^2L_{17/2}$	3200	0	0.0664	1.0138
	${}^4D_{7/2}$	3400	0.0052	0.0009	0.0054
	${}^2I_{13/2}$	3950	0.9722	0.9582	0.3760
	${}^2L_{15/2}$	4650	0.4221	0.2110	0.5069
	${}^4D_{1/2}$	5050	0	0	0.0129
	${}^2I_{11/2}$	5300	0.0015	0.0112	0.0920
	${}^4D_{5/2}$	5450	0	0	0.0369
	${}^4D_{3/2}$	5600	0	0.0028	0.0035
	${}^2P_{3/2}$	7700	0	0.2611	0.2643
	${}^2D(1)_{5/2}$	10050	0	0.2975	0.4535
	${}^2P_{1/2}$	10800	0	0	0.0571
	${}^4G_{11/2}$	12350	0.0013	0.0699	0.0068
	${}^2D(1)_{3/2}$	12450	0	0.0019	0.0446
	${}^2G(1)_{9/2}$	12750	0.3457	0.0939	0.1807
	${}^2K_{15/2}$	12900	1.0040	0.0012	0.0091
	${}^4G_{9/2}$	14350	0.0843	0.0071	0.0839
	${}^4G_{7/2}$	14800	0.0015	0.0420	0.0046
	${}^2K_{13/2}$	15050	0.0086	0.0420	0.1651
	${}^2G(1)_{7/2}$	16600	0.0004	0.0428	0.0064
	${}^4G_{5/2}$	16600	0	0	0.0001
	${}^2H(2)_{11/2}$	18000	0.0043	0.4951	0.0191
	${}^4F_{9/2}$	19150	0.0043	0.0090	0.0370
	${}^4S_{3/2}$	20300	0	0	0.0010
	${}^4F_{7/2}$	20300	0.0010	0.0136	0.0120
	${}^2H(2)_{9/2}$	21350	0.0165	0.0416	0.0187
	${}^4F_{5/2}$	21450	0	0.0044	0.0022
	${}^4F_{3/2}$	22450	0	0.0025	0.0042
	${}^4I_{15/2}$	27850	0.0003	0.0152	0.0014
	${}^4I_{13/2}$	29950	0.0004	0.0059	0.0004

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'} (\text{cm}^{-1})$	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
	$^2D(1)_{3/2}$	17200	0.1039	0.0516	0
	$^2G(1)_{9/2}$	17300	0.2054	0.0057	0.0921
	$^2K_{15/2}$	17450	0	0	0.2397
	$^4G_{9/2}$	18900	0.0883	0.0413	0.0523
	$^4G_{7/2}$	19350	0.0746	0.2405	0.0126
	$^2K_{13/2}$	19600	0	0.1058	0.6225
	$^2G(1)_{7/2}$	21150	0.0700	0.2234	0.0123
	$^4G_{5/2}$	21150	0.0001	0.0007	0
	$^2H(2)_{11/2}$	22550	0	0.3839	0
	$^4F_{9/2}$	23700	0.1640	0.0800	0.0147
	$^4S_{3/2}$	24850	0.0010	0.0021	0
	$^4F_{7/2}$	24850	0.0124	0.0129	0
	$^2H(2)_{9/2}$	25900	0.3145	0.3589	0.0002
	$^4F_{5/2}$	26000	0.0002	0	0
	$^4F_{3/2}$	27000	0.0066	0.0012	0
	$^4I_{15/2}$	32400	0	0	0.0015
	$^4I_{13/2}$	34500	0	0.0057	0
	$^4I_{11/2}$	36500	0	0	0.0004
	$^4I_{9/2}$	38350	0.0021	0.0033	0
$^2F(2)_{7/2}$	$^2F(2)_{5/2}$	1450	0.0892	0.0021	0.0734
	$^2D(2)_{5/2}$	5450	0.5834	0.0039	0.0412
	$^2H(1)_{11/2}$	6000	0.0115	0.1917	0.4952
	$^2D(2)_{3/2}$	6450	0.0229	0.0001	0
	$^2H(1)_{9/2}$	7350	0.0004	0.0370	0.3552
	$^2L_{17/2}$	9200	0	0	0.6037
	$^4D_{7/2}$	9400	0.0056	0.0052	0.0001
	$^2I_{13/2}$	9950	0	0.0151	0.3507
	$^2L_{15/2}$	10650	0	0.0013	0.2214
	$^4D_{1/2}$	11050	0	0.0201	0
	$^2I_{11/2}$	11300	0.0040	0.0216	0.0370
	$^4D_{5/2}$	11450	0.0568	0.0111	0.0034
	$^4D_{3/2}$	11600	0.0136	0.0106	0
	$^2P_{3/2}$	13700	0.2218	0.0989	0
	$^2D(1)_{5/2}$	16050	0.6897	0.0288	0.0001
	$^2P_{1/2}$	16800	0	0.1711	0
	$^4G_{11/2}$	18350	0.1452	0.0574	0
	$^2D(1)_{3/2}$	18650	0.0002	0.0078	0
	$^2G(1)_{9/2}$	18750	0.1359	0.4683	0.0327
	$^2K_{15/2}$	18900	0	0.1643	0.7630
	$^4G_{9/2}$	20350	0.0592	0.1034	0.0091
	$^4G_{7/2}$	20800	0.0029	0.0831	0.0519
	$^2K_{13/2}$	21050	0	0.0044	0
	$^2G(1)_{7/2}$	22600	0.0065	0.1086	0.0567
	$^4G_{5/2}$	22600	0.0002	0.0009	0.0040
	$^2H(2)_{11/2}$	24000	0.9450	1.0044	0.0107
	$^4F_{9/2}$	25150	0.0050	0.0685	0.0002
	$^4S_{3/2}$	26300	0.0003	0.0005	0
	$^4F_{7/2}$	26300	0.0003	0.0037	0.0087
	$^2H(2)_{9/2}$	27350	0.0029	0.0322	0.0278
	$^4F_{5/2}$	27450	0.0032	0.0006	0.0010
	$^4F_{3/2}$	28450	0.0005	0.0010	0
	$^4I_{15/2}$	33850	0	0.0034	0.0014

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{J,J'}$ (cm^{-1})	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
${}^2G(2)_{9/2}$	${}^4I_{13/2}$	35950	0	0.0013	0.0004
	${}^4I_{11/2}$	37950	0.0011	0.0007	0.0002
	${}^4I_{9/2}$	39800	0	0.0004	0.0007
	${}^2F(2)_{7/2}$	7750	0.6411	0.2209	0.0114
	${}^2F(2)_{5/2}$	9200	0.0038	0.0785	0.0371
	${}^2D(2)_{5/2}$	13200	0.1342	0.0190	0.2216
	${}^2H(1)_{11/2}$	13750	1.1742	0.0168	0.0982
	${}^2D(2)_{3/2}$	14200	0	0.0003	0.5845
	${}^2H(1)_{9/2}$	15100	0.1039	0.0038	0.0400
	${}^2L_{17/2}$	16950	0	0.9924	0.2212
	${}^4D_{7/2}$	17150	0.0034	0.0002	0.0019
	${}^2I_{13/2}$	17700	0.7721	0.0050	0.0196
	${}^2L_{15/2}$	18400	0	0.0350	0.0708
	${}^4D_{1/2}$	18800	0	0.0105	0
	${}^2I_{11/2}$	19050	0.3623	0.0196	0.0172
	${}^4D_{5/2}$	19200	0.0268	0.0005	0.0742
	${}^4D_{3/2}$	19350	0	0.0163	0.1185
	${}^2P_{3/2}$	21450	0	0.0568	0.0052
	${}^2D(1)_{5/2}$	23800	0.1937	0.2817	0.0002
	${}^2P_{1/2}$	24550	0	0.1465	0
	${}^4G_{11/2}$	26100	0.0433	0.0146	0.0031
	${}^2D(1)_{3/2}$	26400	0	0.3233	0.0029
	${}^2G(1)_{9/2}$	26500	0.0033	0.4145	0.0136
	${}^2K_{15/2}$	26650	0	0.1177	0.1115
	${}^4G_{9/2}$	28100	0.0003	0.0663	0.0049
	${}^4G_{7/2}$	28550	0	0.0809	0.0026
	${}^2K_{13/2}$	28800	0.0017	0.0093	0.0235
	${}^2G(1)_{7/2}$	30350	0.0035	0.0741	0.0027
	${}^4G_{5/2}$	30350	0.0005	0.0011	0.0001
	${}^2H(2)_{11/2}$	31750	0.0530	0.2298	0.0057
	${}^4F_{9/2}$	32900	0	0.0013	0.0020
	${}^4S_{3/2}$	34050	0	0.0168	0
	${}^4F_{7/2}$	34050	0	0.0141	0.0005
${}^2H(2)_{9/2}$	35100	0.0047	0.2366	0.0001	
${}^4F_{5/2}$	35200	0.0023	0.0037	0	
${}^4F_{3/2}$	36200	0	0.0076	0.0003	
${}^4I_{15/2}$	41600	0	0.0014	0.0002	
${}^4I_{13/2}$	43700	0	0.0009	0	
${}^4I_{11/2}$	45700	0.0002	0.0011	0	
${}^4I_{9/2}$	47550	0	0.0015	0.0001	
${}^2G(2)_{7/2}$	${}^2G(2)_{9/2}$	900	0.0164	0.0055	0.0300
	${}^2F(2)_{7/2}$	8650	0.0576	0.0907	0.0170
	${}^2F(2)_{5/2}$	10100	0.3087	0.0888	0.2175
	${}^2D(2)_{5/2}$	14100	0.0333	0.0535	0.4629
	${}^2H(1)_{11/2}$	14650	0.3365	0.0156	0.0434
	${}^2D(2)_{3/2}$	15100	0.1421	0.0110	0
	${}^2H(1)_{9/2}$	16000	1.2582	0.0271	0.0677
	${}^2L_{17/2}$	17850	0	0	0.0523
	${}^4D_{7/2}$	18050	0.0002	0.0001	0.0026
	${}^2I_{13/2}$	18600	0	0.0016	0.0004
	${}^2L_{15/2}$	19300	0	0.8109	0.2285
	${}^4D_{1/2}$	19700	0	0.0109	0

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'} (\text{cm}^{-1})$	$l = 2$	$l = 4$	$l = 6$
	$^2I_{11/2}$	19950	1.1033	0.0198	0.0278
	$^4D_{5/2}$	21100	0.0012	0.0062	0.1419
	$^4D_{3/2}$	21250	0.0161	0.0010	0
	$^2P_{3/2}$	22350	0.0330	0.3521	0
	$^2D(1)_{5/2}$	24700	0.0044	0.1585	0.0104
	$^2P_{1/2}$	25450	0	0.1441	0
	$^4G_{11/2}$	27000	0.0001	0.0028	0.0013
	$^2D(1)_{3/2}$	27300	0.0513	0.0068	0
	$^2G(1)_{9/2}$	27400	0.0012	0.1905	0.0121
	$^2K_{15/2}$	27550	0	0.0333	0.0075
	$^4G_{9/2}$	29000	0.0070	0.0682	0.0006
	$^4G_{7/2}$	29450	0.0043	0.1782	0.0010
	$^2K_{13/2}$	29700	0	0.0853	0.0477
	$^2G(1)_{7/2}$	31250	0.0015	0.2722	0.0011
	$^4G_{5/2}$	31250	0.0030	0.0029	0.0002
	$^2H(2)_{11/2}$	32650	0.0039	0.0264	0.0007
	$^4F_{9/2}$	33800	0.0073	0.0655	0.0003
	$^4S_{3/2}$	34950	0.0003	0.0071	0
	$^4F_{7/2}$	34950	0.0005	0.0234	0
	$^2H(2)_{9/2}$	36000	0.0278	0.0264	0.0144
	$^4F_{5/2}$	36100	0	0.0046	0
	$^4F_{3/2}$	37100	0.0028	0.0023	0
	$^4I_{15/2}$	42500	0	0	0
	$^4I_{13/2}$	44600	0	0.0001	0.0001
	$^4I_{11/2}$	46600	0	0.0011	0.0001
	$^4I_{9/2}$	48450	0.0005	0.0024	0.0003
$^2F(1)_{7/2}$	$^2G(2)_{7/2}$	17700	0.2801	0.2375	0.2991
	$^2G(2)_{9/2}$	18600	1.9822	0.5252	0.3084
	$^2F(2)_{7/2}$	26350	0.1698	0.0839	0.1805
	$^4F(2)_{5/2}$	27800	0.1427	0.0047	0.4036
	$^2D(2)_{5/2}$	31800	0.0835	0.1763	0.0634
	$^2H(1)_{11/2}$	32350	1.0116	0.1755	0.1469
	$^2D(2)_{3/2}$	32800	0.0035	0.2506	0
	$^2H(1)_{9/2}$	33700	0.0474	0.1869	0.0277
	$^2L_{17/2}$	35550	0	0	0.6533
	$^4D_{7/2}$	35750	0.0004	0.0017	0.0013
	$^2I_{13/2}$	36300	0	0.6884	0.2563
	$^2L_{15/2}$	37000	0	0.0746	0.1877
	$^4D_{1/2}$	37400	0	0.0015	0
	$^2I_{11/2}$	37650	0.0709	0.2913	0.0491
	$^4D_{5/2}$	37800	0.0216	0.0405	0.0038
	$^4D_{3/2}$	37950	0.0103	0.0322	0
	$^2P_{3/2}$	39950	0.1427	0.1250	0
	$^2D(1)_{5/2}$	42400	0.0004	0.2363	0
	$^2P_{1/2}$	43150	0	0.0061	0
	$^4G_{11/2}$	44700	0.0015	0.0272	0.0045
	$^2D(1)_{3/2}$	45000	0.0656	0.0301	0
	$^2G(1)_{9/2}$	45100	0.1325	0.2377	0.0026
	$^2K_{15/2}$	45250	0	0.6841	0.0078
	$^4G_{9/2}$	46700	0.0213	0.0862	0.0001
	$^4G_{7/2}$	47150	0.0086	0.0364	0.0094
	$^2K_{13/2}$	47400	0	0.0824	0.0006

(S, L, J)	(S', L', J')	$E_{JJ'} (\text{cm}^{-1})$	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
	${}^2G(1)_{7/2}$	48950	0.0062	0.0404	0.0134
	${}^4G_{5/2}$	48950	0	0.0008	0.0022
	${}^2H(2)_{11/2}$	50350	0.0402	0.0817	0.0435
	${}^4F_{9/2}$	51500	0.0079	0.0209	0.0040
	${}^4S_{3/2}$	52650	0.0051	0.0001	0
	${}^4F_{7/2}$	52650	0.0013	0.0036	0.0028
	${}^2H(2)_{9/2}$	53700	0.0107	0.0066	0.0333
	${}^4F_{5/2}$	53800	0	0.0020	0.0006
	${}^4F_{3/2}$	54800	0.0002	0.0030	0
	${}^4I_{15/2}$	60200	0	0.0037	0
	${}^4I_{13/2}$	62300	0	0.0003	0.0002
	${}^4I_{11/2}$	64300	0.0002	0.0004	0.0001
	${}^4I_{9/2}$	66150	0	0.0001	0.0006
${}^2F(1)_{5/2}$	${}^2F(1)_{7/2}$	1300	0.4705	0.2213	0.0652
	${}^2G(2)_{7/2}$	19000	1.4494	0.4028	0.1694
	${}^2G(2)_{9/2}$	19900	0.1927	0.2582	0.3363
	${}^2F(2)_{7/2}$	27650	0.0610	0.0242	0.4208
	${}^2F(2)_{5/2}$	29100	0.0393	0.1823	0
	${}^2D(2)_{5/2}$	33100	0.0807	0.0574	0
	${}^2H(1)_{11/2}$	33650	0	0.2991	0.0012
	${}^2D(2)_{3/2}$	34100	0.1023	0.1120	0
	${}^2H(1)_{9/2}$	35000	0.7249	0.2500	0.0498
	${}^2L_{17/2}$	36850	0	0	0.0566
	${}^4D_{7/2}$	37050	0.0004	0.0008	0.0034
	${}^2I_{13/2}$	37600	0	0.1098	0.0890
	${}^2L_{15/2}$	38300	0	0	0.4404
	${}^4D_{1/2}$	38700	0.0069	0	0
	${}^2I_{11/2}$	38950	0	0.3549	0.1841
	${}^4D_{5/2}$	39100	0.0101	0.0187	0
	${}^4D_{3/2}$	39250	0.0081	0.0321	0
	${}^2P_{3/2}$	41350	0.0057	0.0086	0
	${}^2D(1)_{5/2}$	43700	0	0.2134	0
	${}^2P_{1/2}$	44450	0.1017	0	0
	${}^4G_{11/2}$	46000	0	0.0039	0.0035
	${}^2D(1)_{3/2}$	46300	0.0245	0.0616	0
	${}^2G(1)_{9/2}$	46400	0.0002	0.0530	0.0191
	${}^2K_{15/2}$	46550	0	0	0.0356
	${}^4G_{9/2}$	48000	0	0.0016	0.0149
	${}^4G_{7/2}$	48450	0.0419	0.0558	0.0003
	${}^2K_{13/2}$	48700	0	0.5129	0.0136
	${}^2G(1)_{7/2}$	50250	0.0509	0.0967	0.0071
	${}^4G_{5/2}$	50250	0.0005	0.0003	0
	${}^2H(2)_{11/2}$	51650	0	0.0232	0.0206
	${}^4F_{9/2}$	52800	0.0046	0.0042	0.0078
	${}^4S_{3/2}$	53950	0.0009	0.0010	0
	${}^4F_{7/2}$	53950	0.0050	0.0085	0
	${}^2H(2)_{9/2}$	55000	0.0242	0.0845	0.0031
	${}^4F_{5/2}$	55100	0	0.0022	0
	${}^4F_{3/2}$	56100	0.0003	0.0022	0
	${}^4I_{15/2}$	61500	0	0	0
	${}^4I_{13/2}$	63600	0	0.0007	0.0001
	${}^4I_{11/2}$	65600	0	0	0.0004
	${}^4I_{9/2}$	67450	0.0005	0.0009	0.0003

Referências

- 1 J. J. Romero, D. Jaque, F. Ramos-Lara, G. Boulon, Y. Guyot, U. Caldiño and J. García Solé. *J. Appl. Phys.* 91(2002)1754.
- 2 N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier, C. Wyon. *Appl. Phys. B.* 63(1996)593.
- 3 G. Mougel, G. Aka, A. Kahn-Harari, H. Hubert, J. M. Benitez, D. Vivien, *Opt. Mater.* 8(1997)161
- 4 D. Reyes Ardila, J. P. Andreetta, C. T. M. Ribeiro, M. Siu Li. *Sci. Instrum.* 70(1999)4606.
- 5 L. Gheorghe, M. Petrache and V. Lupei, *J. Crystal Growth* 220 (2000) 121.
- 6 E. Cavalli, E. Zannoni, C. Mucchino, V. Carozzo, A. Toncelli, M. Tonelli and M. Bettinelli, *J. Opt. Soc. Am. B* 16(1999)1958.
- 7 A. Brenier, G. Boulon, K. Shimamura and T. Fukuda, *J. Crystal Growth* 204(1999)145.
- 8 B. V. Mill, A. M. Tkachuk, E. L. Belokonova, G. I. Ershova, D. I. Mironov and I.K. Razumova, *J. Alloys. Comp.* 277(1998)291.
- 9 L. Congzhou, C. Yingchuan, Y. Yifeng, Z. Mingzhou, Z. Haoping, Q. Jianmin, *Ferroelectrics* 101 (1990) 207.
- 10 P. S. Bechthold, J. Liebertz, U. Deserno. *Opt. Comm.* 27(1978)393.
- 11 Gopal R, Calvo C. *Zeitschrift Fur Kristallographie* 137(1973)67.
- 12 P. Süsse, M.J. Buerger, *Z. Krist.* 131(1970)161.
- 13 B. Dickens, L.W. Schroeder, W.E. Brown, *J. Solid State Chem.* 10 (1974) 232.
- 14 L.H. Brixner. *J. Electrochem. Soc.* 114(1967)108.
- 15 L.H.Brixner, P.A.Flournoy. *J. Electrochem. Soc.* 112(1965)779.
- 16 R.C. Duncan. *J. Appl. Phys.* 36(1965) 874
- 17 B.K. Chandrasekhar and Willian B. White, *Mat. Res. Bull.* 25(1990)1513.
- 18 Cz. Koepke and A. Lempicki, *J. Lum.* 47(1990)189.
- 19 B. Elouadi, R. C. Powell, S. L. Holt. *J.Solid State Chem* 69(1987)369.
- 20 T.T. Basiev, A.A. Sobol, P.G. Zverev, L.I.Ivleva, V.V.Osiko, R. C. Powell. *Opt. Matt.* 11(1999)307.
- 21 A. W. Sleight. *Acta Cryst. B* 28(1972)2899.
- 22 R.M. Hazen, L. W. Finger, J.W.E. Mariathan *J. Phys. Chem. Solids.* 46(1985)253.
- 23 A.P. Young and C. M. Schwartz. *Science* 141(1963)348.
- 24 <http://www.crystalimpact.com/index.html>
- 25 B. Elouadi, R. C. Powell, S. L. Holt, *J. Solid State Chem.* 69(1987) 369.
- 26 P. W. Atkins; *Physical Chemistry*, 5^a ed., Oxford Univesity Press, 1993.
- 27 B. R. Judd. *Phys. Rev.* 127(1962)750.
- 28 H.R. Xia, X. L. Meng, M. Guo, L. Zhu, H. J. Zhang and J. Y. Wang. *J.Appl. Phys.* 88(200)5134.
- 29 W. T. Carnall, P. R. Fields and B.G. Wybourne. *The J. of Chem. Phys.* 42(1965)3797.
- 30 Sverker Edvarson. "Molecular Dynamics as a Tool for Calculating Optical Properties in Rare-Earth Ion Doped Solids" Uppsala University 1993.

-
- 31 C. W. Nielson and G. F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for the pⁿ, dⁿ and fⁿ Configurations* (MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1963).
 - 32 A. A. Kaminskii, G. Boulon, M. Buoncristiani, B. Di Bartolo, A. Kornienko and V. Mironov. *Phys. Stat. Sol. (a)* 141(1994)471.
 - 33 R. Burlot, R. Moncorgé, H. Manaa, G. Boulon, Y. Guyot, J. Garcia Solé, D. Cochet-Muchy. *Opt. Mat.* 6(1996)313.
 - 34 Luo Zundu, Chen Xueyuan, Zhao Tingjie. *Opt. Comm.* 134(1997)415.
 - 35 T.T. Basiev, A. A. Sobol, P. G. Zverev, L. I. Ivleva, V. V. Osiko, R. C. Powell. *Opt. Mat.* 11(1999)307.
 - 36 T.S.Lomheim and L.G.DeShazer. *Phys. Rev. B* 20(1979)4343.
 - 37 T.S.Lomheim and L.G.DeShazer. *Opt. Comm.* 24(1978)89.
 - 38 Guofu Wang. *J. Opt. Soc. Am. B.* 18(2001)173.
 - 39 H. D. Jiang, J. Y. Wang, H. J. Zhang, X. B. Hu and H. Liu. *J. of Appl. Phys.* 92(2002)3647.
 - 40 C.T.M.Ribeiro, D. Reyes Ardila, J.P.Andreeta and M. Siu Li. *Adv. Mater. Opt. Elétron.* 10(2000)9.
 - 41 R. Reisfeld, M. Gaft, G. Boulon, C. Panczer, C. K. Jørgensen. *J. of Lumin.* 69(1996)343.
 - 42 L. H. C. Andrade, D. Reyes Ardila, J. P. Andreeta, M. Siu Li. *Opt. Mat.* (in press)
 - 43 Márcia Muller. “Estudo de Defeitos Yb²⁺/CN⁻ em KCl, Transferência de Energia e Ganho Óptico” Tese apresentada no Departamento de Física e Ciência dos Materiais da USP, São Carlos-SP,1994.
 - 44 R. Balda, L.M. Lacha, A. Mendioroz, M. Sanz, J. Fernández, J-L. Adam, M. A. Arriandiaga. *J. Alloys and Compounds* 323-324(2001)255.
 - 45 S. D. Cheng, C.H. Kam, Y.L. Lam, K. Pita, S. Buddhudu. *Matt. Lett* 48(2001)369.
 - 46 R. Burlot, R. Moncorgé, H. Manaa, G. Boulon, Y. Guyot, J. Garcia Solé, D. Coche-Muchy. *Opt. Mat.* 6(1996)313.
 - 47 Koetke and G. Huber. *Appl. Phys. B Laser and Optics.* 61(1995)151.
 - 48 J. -L. Doualan, P. Le Boulanger, S. Girard, J. Margerie, F. S. Ermeneux and R. Moncorgé. *J. of Lum.* 72-74(1997)179.
 - 49 M. F. Hazenkamp, H. U. Güdel, S. Kück, G. Huber, W. Rauw and D. Reinen. *Chem. Phys. Lett.* 265(1997)264.
 - 50 P.W. Atkins. *Physical Chemistry Great Britain*, Oxford University Press, 1982 pag 605.
 - 51 C. Labbé, J. L. Doualan, S. Girard, P. Lê Boulanger. *J. Alloys and Compounds* 277(1998)264..
 - 52 R. Burlot-Loison, J.-L. Doualan, P. Le Boulanger, T. P. J. Han, H. G. Gallagher, R. Moncorgé and G. Boulon. *J. of Appl. Phys.* 85(1999)4165.
 - 53 P. Le Boulanger, J.-L. Doualan, S. Girard, J. Margerie, R. Moncorgé, B. Viana. *J. of Lum.* 86(2000)15.
 - 54 J. Berger, D. F. Welch, D. R. Scifres, W. Streifer, P. C. Cross. *Appl. Phys. Lett.* 51(1987)1212.
 - 55 L. D. Merkle, A. Pinto, H. R. Verdún and B. McIntosh. *Appl. Phys. Lett.* 61(1992)2386..
 - 56 H. Manaa, Y. Guyot, F. Deghoul, R. Moncorgé, L. D. Merkle. *Chem. Phys. Lett.* 238(1995)333.
 - 57 Y. Guyot, H. Manaa, J. Y. Rivoire, R. Moncorgé, N. Garnier, E. Descroix, P. Laporte. *Phys. Rev. B* 51(1995)784.

- 58 Y. Guyot, Doctoral dissertation, Université Lyon, France (1991).
- 59 U. Caldiño G. M. Voda, J. Garcia Solé, A. A. Kaminskii. *Chem. Phys. Lett.* 213(1993)84.
- 60 A. A. Blistanov, B. I. Galagan, B. I. Denker, L. I. Ivleva, V. V. Osiko, N. M. Polozkov and Yu. E. Sverchkov. *Sov. J. Quantum Electron* 19(1989)747.
- 61 U. Caldiño G. F. Jaque, R. Balda, J. Fernández, A. A. Kaminskii. *Opt. Mat.* 4(1994)713
- 62 L.H.C. Andrade, D. Reyes Ardila, J. P. Andreetta, M. Siu Li. *Opt. Mat.* (2002) in press
- 63 P. Rudolph, T. Fukuda. *Cryst. Res. Technol.* 34(1999) 3.
- 64 S. Erdei, L. Galambos, I. Tanaka, L. Hesselink, L.E. Cross, R.S. Feigelson, F.W. Ainger, H. J. Kojima. *J. Crystal Growth* 167 (1996) 670
- 65 S. Erdei, L. E. Cross, F. W. Ainger, L. Galambos, L. Hesselink, I. Tanaka, H. Kojima and R. S. Feigelson. *J. Cryst. Growth* 167(1996)670.
- 66 H.D.Jiang, J.Y.Wang, H.J.Zhang, X.B. Hu, H. Liu. *J. of Appl. Phys.* 92(2002)3647.
- 67 E. Cavalli, E. Zannoni, C. Mucchino, V. Carozzo, A. Toncelli, M. Tonelli, M. Bettinelli. *J. Opt. Soc. Am B* 16(1999)1958.
- 68 N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier, C. Wyon. *Appl. Phys. B Las. Opt.* 63(1996)593.
- 69 Huai-Dong Jiang, Huai-Jin Zhang, Ji-Yang Wang, Hai-Rui Xia, Xiao-Bo Hu, Bing Teng, Cheng-Qian Zhang. *Opt. Comm.* 198(2001)447.
- 70 N. Mermilliod, R. Romero, I. Chartier, C. Garapon, R. Moncorgé. *IEEE J. Quantum Electronics* 28(1992)1179.
- 71 M.Voda, I. Iparraguirre, J. Fernández, R. Balda, M. Al-Saleh, A. Mendioroz, G. Lobera, M. Cano, M. Sanz, J. Azkargorta. *Opt. Mat.* 16(2001)227.
- 72 T.S.Lomheim and L.G.DeShazer. *J. Appl.Phys.*49(1978)5517.
- 73 P.S.Bechthold, J. Liebertz, U. Deserno. *Opt. Commun.* 27(1978)393.
- 74 L. Gheorghie, M. Petrache and V. Lupei, *J. Crystal Growth* 220(2000)121.
- 75 A. Brenier, G. Boulon, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* 204(1999)145.
- 76 G. Mougel, G. Aka, A. Kahn-Harari, H. Hubert, J. M. Benitez, D. Vivien, *Opt. Mater.* 8(1997)161
- 77 S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga, T. Hanada, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 3305.
- 78 J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. Vanutert. *Appl Phys. Lett.* 4(1964)182.
- 79 N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier, C. Wyon. *Appl. Phys. B-Las. Opt* 63(1996)593.
- 80 A. A. Kaminskii, S. E. Sarkisov, J. Bohm, P. Reiche, D. Shultze and R. Uecker. *Phys. Stat. Sol. (a)* 43(1977)71.
- 81 E. Pecoraro, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, S. Gama and M. L. Baesso. *J. Non-Crys. Solids* 277(2000)73.
- 82 J. A. Pardo, J.I. Peña, R. I. Merino, R. Cases, A. Larrea, V. M. Orera. *J. Non-Crys. Sol.* 298(2002)23.
- 83 D. Hreniak and W. Streck. *J. Alloys and Comp.* 341(2002)183.
- 84 R. Balda, L. M. Lacha, A. Mendioroz, M. Sanz, J. Fernández, J.-L. Adam, M. A. Arriandiaga. *J. Alloys and Comp.* 323-324(2001)255.
- 85 J.-L. Adam, J.-L. Doualan, L. Griscom, S. Girard and R. Moncorgé. *J. Non-Cryst. Solids.* 257(1999)276.

- 86 J.-L. Doualan, C. Maunier, D. Descamps, J. Landais and R. Moncorgé. *Phys. Rev. B* 62(2000)4459.
- 87 J.J. Romero, A. Brenier, L. E. Bausá, G. Boulon, J. García Solé and A. A. Kaminskii. *Opt. Comm.* 191(2001)371.
- 88 D. Jaque, J. Garcia Solé, A. Brenier, G. Boulon and Z. D. Luo. *Eur. Phys. J. AP.* 10(2000)29.
- 89 Eugen Merzbacher. *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons 2nd edition, USA 1970 p408.
- 90 F. Ramos, H. Loro, E. Camarillo, J. Garcia Solé, A. A. Kaminskii, U. Caldiño G. *Opt. Matt.* 12(1999)93.
- 91 U. Caldiño G., M. Voda, J. Garcia Solé, A. A. Kaminskii. *Chem. Phys. Lett.* 213(1993)84.
- 92 E. Cavalli, E. Zannoni, C. Mucchino, V. Carozzo, A. Toncelli, M. Tonelli, M. Bettinelli. *J. Opt. Soc. Am. B* 16 (1999)1958.
- 93 F. Bourgeois, A. Brenier, G. Métrat, N. Muhlstein and G. Boulon. *Eur. Phys. J. AP* 6(1999)155.
- 94 A. A. Kaminskii, G. Boulon, Buoncristiani, Di Bartolo, Kornienko, Mironov;; *Physics Stat. Sol. (a)* 141(1994)471.
- 95 T.T. Basiev, A.A. Sobol, P.G. Zverev, L. I. Ivleva, V. V. Osiko, R. C. Powell. *Opt. Mat.* 11(1999)307.
- 96 W. F. Krupke. *IEEE J. Quant. Electron.* 7(1971)153.
- 97 J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert. *Appl Phys. Lett.* 4(1964)182.
- 98 J. J. Romero, D. Jaque, F. Ramos-Lara. G. Boulon, Y. Guyot, U. Caldiño and J. García Solé. *J. Appl. Phys.* 91(2002)1754.
- 99 Eugen Merzbacher. *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons 2nd edition, USA 1970 p408.
- 100 F. Ramos, H. Loro, E. Camarillo, J. Garcia Solé, A. A. Kaminskii, U. Caldiño G. *Opt. Matt.* 12(1999)93.
- 101 C. Garapon, L. Lou, R. Moncorgé. *J. Lum.* 79(1998)161.
- 102 Y. Guyot, L. E. Bausá, E. Camarillo, J. Garcia Solé, Y. Vergara, A. Monteil and R. Moncorgé. *J. Appl. Phys.* 72(1992)5876.
- 103 Y. Zhang, N. A. W. Holzwarth, R. T. Williams. *Phys. Rev. B* 57(1998)12738.
- 104 K. Gatterer, G. Pucker, H. P. Fritzer, S. Arafa. *J. Non-Crys. Solids* 176(1994)237.
- 105 J. O. Tocho, F. Jaque, J. Garcia Solé. *Appl. Phys. Lett.* 60(1992)3206.
- 106 F.S. Ermeneux, C. Goutaudier, R. Moncorgé, M. T. Cohen-Adad, M. Bettinelli, E. Cavalli. *Opt. Mat.* 13(1999)193.