UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

***Espectroscopia de centros opticamente
ativos em cristais de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ dopados
com Er^{3+} e Er^{3+} , Cr^{3+}***

Ricardo Costa de Santana

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Terrile

São Carlos

1999

Santana, Ricardo Costa de

Espectroscopia de centros opticamente ativos em cristais de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ dopados com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ /Ricardo Costa de Santana.--São Carlos, 1999.

140 p.

Tese (Doutorado)--Instituto de Física de São Carlos, 1999.

Orientador: Profa. Dra. Maria Cristina Terrile

1. Espectroscopia. 2. $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. 3. Campo cristalino
4. Terras raras

I. Título.

Agradecimentos

À Profa. Dra. Maria Cristina Terrile, que durante mais de oito anos, entre mestrado e doutorado, jamais se cansou de me incentivar, orientar e apoiar, para que este trabalho fosse possível de ser realizado. Obrigado, também, por sua grande amizade.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes, pelas amostras, pelos equipamentos, pelas horas de intermináveis medidas em seu laboratório, pela amizade, discussões e sugestões, meus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Dr. Heitor Cury Basso, meus agradecimentos por suas sugestões e auxílio durante as medidas no laboratório de Magneto-Óptica para que este trabalho fosse realizado e pela sua amizade.

Ao Prof. Dr. René Ayres de Carvalho pelas discussões, sugestões e, principalmente, por sua grande amizade.

Aos Profs. Drs. Gaston Eduardo Barberis e Juan Enrique Muñoz Santiuste (Gigan) que muito colaboraram para que este trabalho fosse possível de ser concluído, com seus complicados programas de cálculos. Obrigado também pela amizade de vocês.

Aos técnicos Odir, Carlinhos, Edson, Joãozinho, Cássio, Isabel, Roberto, Josimar, Aldimar, Celso, Geraldo, Carlão, Gilmar,, obrigado pela colaboração e amizade de vocês.

Ao Márcio Adriano Rodrigues de Souza, obrigado pelas sugestões, leitura e apoio para a realização deste trabalho e por sua inestimável amizade.

Às secretárias Izabel e Leila, e às bibliotecárias Mara, Sibely, Neusa, Célia, Natalina, ..., pela presteza e eficiência em servir e pela amizade.

À Vladerez Caiado pela amizade e apoio na seção de pós graduação.

Aos amigos da Universidade Salgado de Oliveira pela amizade e colaboração, agradeço a todos.

Aos amigos que, de um modo ou de outro, nunca faltaram com palavras de estímulo e apoio: Cláudia Bonardi e Gérson, Liliane e Homero, João Vítor, Roberto, Andréia, Virgílio e Maria José, Salviano, Flemming e Renata, Keite, Reginaldo, Jesiel, Dione, Ilde, Luimar, Tereza, Prof. Zílio, Prof. Tomás Catunda, Cléber e Regina, Pascoal, , a todos meus sinceros agradecimentos.

Especialmente a meus pais Geraldo e Laura, a minhas irmãs Aline, Valéria e Sheila, e demais familiares e à Vanessa, agradeço pelo amor e apoio que sempre me dispensaram.

À CAPES, CNPq, FAPESP e a UNIVERSO pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

RESUMO	I
ABSTRACT	II
INTRODUÇÃO	III
CAPÍTULO 1 – O Garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	1
1.1 – A estrutura do $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	
1.2 – Trabalhos publicados sobre o $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	5
CAPÍTULO 2 – Propriedades dos íons terras-raras – Parâmetros de Campo Cristalino	12
2.1 – Os íons terras-raras	14
2.2 – O Hamiltoniano do íon livre	17
2.2.1 – O potencial eletrostático	18
2.2.2 – A interação spin-órbita	21
2.2.3 – Interações interconfiguracionais	22
2.2.4 – Interações magnéticas de ordem superior	25
2.3 – O Hamiltoniano de campo cristalino	28
2.3.1 – Modelo de cargas pontuais	30
2.3.2 – Modelo simples de recobrimento (M.S.R.)	35
2.3.3 – Método dos operadores equivalentes de Stevens	37
CAPÍTULO 3 – Materiais e Técnicas Espectroscópicas	40
3.1 – Monocristais usados no trabalho	40
3.2 – Espectroscopia de absorção óptica	41
3.3 – Espectroscopia de fotoluminescência	43
3.4 – Espectroscopia de resolução de sítios	46
3.4.1 – Luminescência seletiva de sítios	46
3.4.2 – Medidas de excitação	49
3.4.3 – Conversão ascendente de luz	50
CAPÍTULO 4 - Espectroscopia do Íon Er^{3+} em $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e em $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$	52
4.1 – Absorção	53
4.1.1 – Espectros de absorção à temperatura ambiente	53
4.1.2 – Espectros de absorção à baixa temperatura	55

4.2 – Luminescência fotoestimulada	60
4.3 – Espectroscopia de resolução de sítios	67
CAPÍTULO 5 – Parâmetros de íon livre e de campo cristalino para o Íon Er^{3+} no $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	79
5.1 – Parâmetros de íon livre	81
5.2 – Parâmetros de íon livre e de campo cristalino na simetria D_2	83
5.3 – Parâmetros de íon livre e de campo cristalino na simetria D_{2d}	93
5.4 – Parâmetros de campo cristalino na simetria D_{2d} – Operadores de Stevens	96
CAPÍTULO 6 – Magneto-Óptica	99
6.1 – Fluorescência sob a ação de campo magnético externo	99
6.2 – Absorção sob a ação de campo magnético externo	102
CONCLUSÕES	107
APÊNDICE I – Parâmetros de campo cristalino para o íon Cr^{3+}	110
APÊNDICE II – Auto vetores dos estados $4f^{11}[\text{SL}]\text{J}$	114
BIBLIOGRAFIA	117

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Parte da estrutura de um garnet, que consiste de um tetraédro, um octaédro e um dodecaédro triangular (GILLES & GELLER 1958).	2
FIGURA 1.2 – Posições dos octaédros distorcidos na estrutura garnet, ao longo da direção cristalográfica [111] (GESCHWIND, 1961).	3
FIGURA 1.3 – Posições dos tetraédros distorcidos na estrutura garnet, ao longo da direção cristalográfica [001] (GESCHWIND, 1961).	4
FIGURA 1.4 – Representação esquemática da distorção de um dodecaédro numa estrutura garnet, segundo NOVAK & VOSIKA, 1983.	5
FIGURA 1.5 – Dependência angular dos espectros de EPR dos íons Cr^{3+} em sítios octaédricos no CGGG no plano (110) (NOSENKO e col. 1983).	7
FIGURA 1.6 – Dependência angular dos espectros de RPE dos íons Cr^{3+} e Er^{3+} no cristal de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (MORAES e col., 1995).	8
FIGURA 1.7 – Espectro de absorção do monocristal $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ a temperatura ambiente (NOSENKO e col., 1984).	8
FIGURA 1.8 – Espectro de luminescência do íon Er^{3+} no CGGG, transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $T = 300\text{K}$ (KAMINSKII e col., 1987).	9
FIGURA 1.9 – Possíveis configurações para complexos $\text{Nd}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$ - $\text{Ga}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$ designados como centros I, II e IV, no CGGG, (a) primeira, (b) segunda e (c) terceira vizinhanças (CALDIÑO e col., 1993).	10
FIGURA 2.1 – Diagrama de níveis de energia para íons terras-raras trivalentes (DIEKE, 1968).	15
FIGURA 2.2 – Funções de onda radiais 4f, 5s e 6s para íons terras-raras	16
FIGURA 3.1 – Transição entre dois níveis atômicos esquematizando o processo de absorção.	41
FIGURA 3.2 - Representação esquemática do aparato experimental usado para as medidas de absorção a baixa temperatura. M_1 é o monocromador, D_1 o detector, E_1 e E_3 são espelhos esféricos e E_2 e E_4 são espelhos planos.	43
Figura 3.3 – Transição entre níveis atômicos esquematizando o proces-	

so de luminescência. hu_1 é a energia do fóton incidente e hu_2 é a energia do fóton emitido. 44

FIGURA 3.4– Esquema de montagem experimental para medidas de luminescência. E_2 e E_3 são espelhos esféricos, E_1 , E_4 , E_5 e E_6 são espelhos planos, F_1 e F_2 são suportes para filtros, M_1 é o monocromador, D_1 é o detector, L_1 é uma lente convergente e FP o filtro de prismas. 45

FIGURA 3.5 – Diagrama mostrando os elementos envolvidos ao resolver espectros de íons em diferentes centros, ilustrando a técnica de espectroscopia seletiva de sítios. 47

FIGURA 3.6 – Esquema simplificado da montagem experimental utilizada para as medidas de luminescência seletiva de sítios e excitação. E_1 , E_2 , E_3 e E_4 são espelhos planos, LC é o laser de corante, LB o laser de bombeio, MCD o monocromador, Lc é uma lente convergente, SC o criostato, FM a fotomultiplicadora, MC o microcomputador, MP um motor de passo (PECORARO, 1999) 48

FIGURA 3.7 – Bandas de emissão dos corantes utilizados. Fonte: catálogo da Spectra-Physics. 49

FIGURA 3.8 – Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} e mecanismos de absorção do estado excitado (ESA) para luminescência de conversão ascendente de luz (up-conversion) no CGGG. 51

FIGURA 4.1 – Espectro de absorção óptica a temperatura ambiente para o $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Er^{3+}$ 54

FIGURA 4.2 – Espectro de absorção óptica a temperatura ambiente para o $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Er^{3+}$, Cr^{3+} 54

FIGURA 4.3 – Espectros de absorção detalhados a baixa temperatura (1.8K) para as distintas transições Stark $^4I_{15/2} \rightarrow ^{2S+1}L_J$ observadas para o íon Er^{3+} no $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ (amostra # 1). 56

FIGURA 4.4 – Espectros de absorção detalhados a baixa temperatura (1.8K) para as distintas transições Stark $^4I_{15/2} \rightarrow ^{2S+1}L_J$ observadas para o íon Er^{3+} no $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Cr^{3+}$ (amostra # 3). 57

FIGURA 4.5 – Níveis de energia para o Er^{3+} no $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$. A seta 1 indica a energia de excitação, as setas 2, 3 e 4 indicam as transições radiativas como descritas na seção 4.2) e as linha pontilhada as transi-

ções não-radiativas.	59
FIGURA 4.6 – Espectro de emissão da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. (a) amostra #1, (b) amostra #2 e (c) amostra #3.	61
FIGURA 4.7 – Espectro de emissão da transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. (a) amostra #1, (b) amostra #2 e (c) amostra #3.	62
FIGURA 4.8 – Espectro de emissão da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. (a) amostra #1, (b) amostra #2 e (c) amostra #3.	63
FIGURA 4.9 – Espectro de absorção do garnet $Y_3Ga_5O_{12}:Er^{3+}$. (a) espectro a temperatura ambiente, (b) a 78 K, (c) a 4.2 K, onde são mostradas as duas linhas, E_1 e E_2 , resultante do desdobramento do multipletto $^4S_{3/2}$	68
FIGURA 4.10 – Espectros de luminescência seletiva da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} no CGGG:Er após excitação direta do multipletto $^4S_{3/2}$. As energias de excitação usadas estão escritas em cada espectro	69
FIGURA 4.11 – Espectros de luminescência seletiva da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} no CGGG:Er,Cr após excitação direta do multipletto. $^4S_{3/2}$. As energias de excitação usadas estão escritas em cada espectro.	70
FIGURA 4.12 – Espectros de luminescência 488 (linha contínua) e luminescência seletiva (linha tracejada) da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} no CGGG:Er, após excitação direta do multipletto $^4S_{3/2}$. As energias usadas estão escritas na figura.	71
FIGURA 4.13 – Espectros de emissão de “up-conversion” para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, com diferentes energias de bombeio.	72
FIGURA 4.14 – Comparação entre os espectros de luminescência seletiva, $I_b = 18314 \text{ cm}^{-1}$, correspondente a excitação do sítio A (E_1), linha contínua, e de “up-conversion”, $I_b = 15221 \text{ cm}^{-1}$, linha tracejada, da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Os números de 1 a 8 mostram as posições do conjunto de oito linhas do sítio A.	73
FIGURA 4.15 – Comparação entre os espectros de luminescência seletiva, $I_b = 18340 \text{ cm}^{-1}$, linha tracejada, e $I_b = 18415 \text{ cm}^{-1}$ (E_8), linha pontilhada, correspondentes à excitação do sítio C, e de “up-conversion”, $I_b = 15267 \text{ cm}^{-1}$, linha contínua, da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. As linhas verti	

cais mostram as posições do conjunto das oito linhas espectrais do sítio C. 74

FIGURA 4.16 – Comparação entre os espectros de luminescência seletiva, $I_b = 18368 \text{ cm}^{-1}$ (E_5), linha tracejada, 18376 cm^{-1} , linha pontilhada, e 18445 cm^{-1} (E_{10}), linha contínua, correspondentes à excitação dos sítios E e F, da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. 76

FIGURA 4.17 – Espectros de excitação do Er^{3+} no CGGG, transição: $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Na figura (a) foi monitorada a linha de luminescência em 17746 cm^{-1} (sítio A), na figura (b) foi monitorada a linha de luminescência em 17774 cm^{-1} (sítio B). Temperatura: 5.6 K. 77

FIGURA 4.18 – (a) Níveis de energia do estado excitado $^4S_{3/2}$, do íon Er^{3+} no CGGG, após a espectroscopia seletiva de sítios. (b) Distribuição dos sítios no multiplete $^4S_{3/2}$. 78

FIGURA 5.1 – Dependência em energia dos estados $^4S_{3/2}$ e $^4F_{3/2}$ com o parâmetro de campo cristalino B_2^0 . 92

FIGURA 5.2 – Diagrama esquemático mostrando os níveis de energia do estado fundamental, $^4I_{15/2}$, do Er^{3+} no CGGG para a amostra #1. As linhas pontilhadas indicam os níveis de energia obtidos a partir da diagonalização da matriz construída com a equação (1), como descrito no texto (unidade: cm^{-1}). 93

FIGURA 6.1 – (a) Espectro de fluorescência da amostra #1 em função de alguns valores de campo magnético externo. O espectro mostra o desdobramento dos níveis de menor energia do Er^{3+} no CGGG. (b) Dependência do campo magnético para algumas linhas de fluorescência. Como pode ser visto, somente as linhas correspondentes aos três dupletos de menor energia se desdobram, enquanto que as outras se alargam. 100

FIGURA 6.2 – Dependência com o campo magnético do espectro de absorção na região de energia da transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ do Er^{3+} no CGGG, em $T = 1,8\text{K}$, com $H \parallel [001]$. (a) CGGG:Er, amostra #1, (b) CGGG:Er,Cr, amostra #3. As letras de A a F denotam as linhas de absorção correspondentes a cada um dos seis sítios. 103

FIGURA 6.3 – Dependência das posições em energia das linhas de absorção, do multiplete $^4S_{3/2}$ do Er^{3+} no CGGG, com relação à intensida

de do campo magnético externo. (a) CGGG:Er, amostra #1 e (b)CGGG:Er,Cr, amostra #3. 103

FIGURA 6.4 – Representação esquemática do desdobramento dos níveis de energia dos estados fundamental, $^4I_{15/2}$, excitado $^4S_{3/2}$, do Er^{3+} no CGGG, sob a ação de um campo magnético externo. E_0 é a distância entre os estados $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$, $2D$ é o desdobramento do estado $^4S_{3/2}$, g_0 é o fator-g do estado fundamental, g_1 e g'_1 são os fatores-g dos subníveis do estado excitado. 105

FIGURA A.1 – Níveis de energia de um íon d^3 em um campo cristalino octaédrico. O diagrama foi construído usando o valor $\frac{C}{B} = 5,1$. A seta indica o valor de $\frac{Dq}{B} = 2,5$ calculado para o cristal $La_3Ga_5SiO_{14}$. (CASALBONI e col., 1994). 111

FIGURA A.2– Espectro de luminescência do CGGG:Er,Cr, mostrando a transição $^2E \rightarrow ^4A_2$ do Cr^{3+} , os picos existentes entre 14200 e 13600 cm^{-1} são atribuídos a transições vibrônicas. 113

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 – Parâmetros de íon livre para o Er^{3+} em $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, LaCl_3 , $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, em unidades de cm^{-1} .	27
TABELA 3.1 - Cristais garnets CGGG usados nas medidas de espectroscopia óptica desta tese.	40
TABELA 4.1 – Número de níveis de energia para J semi-inteiro, esperados e observados.	58
TABELA 4.2 – Níveis de energia e centros de gravidade para o $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ e $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$, Er^{3+} . Unidade: cm^{-1} .	64
TABELA 4.3 – Níveis de energia experimentais do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, do Er^{3+} no CGGG, obtidos após a espectroscopia seletiva de sítios. Todas as energias estão expressas em unidade de cm^{-1} .	77
TABELA 5.1 – Centros de gravidade dos multipletos do íon Er^{3+} no $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ experimentais e calculados, com os parâmetros de íon livre para o sítio D. Todos os parâmetros e níveis de energia estão em unidade de cm^{-1} .	82
TABELA 5.2 – Parâmetros de campo cristalino iniciais, calculados a partir das posições cristalográficas dos ligantes oxigênios em torno do íon Ca^{2+} no CGGG, com o Modelo Simples de Recobrimento. (unidade cm^{-1}).	83
TABELA 5.3 – Parâmetros de íon livre e de campo cristalino, calculados a partir dos níveis de energia calculados-experimentais. Todos os valores dos parâmetros estão expressos em unidades de cm^{-1} .	86
TABELA 5.4 – Parâmetros de rede, distâncias Er-O, e parâmetro de intensidade de campo cristalino para os cristais CGGG:Er, YAG:Er e YSAG:Er. O valor de S para o CGGG é uma média daqueles apresentados na tabela anterior.	87
TABELA 5.5 – Níveis de energia do íon Er^{3+} , experimentais e calculados, para os seis sítios não equivalentes ocupados pela impureza no CGGG. Listamos aqui somente os níveis de energia dos multipletos $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$. As energias calculadas foram obtidas com os parâmetros dados na tabela 5.3.	88
TABELA 5.6 – Níveis de energia do Er^{3+} no $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, experimen	

tais e calculados, para o sítio D. Os níveis de energia dos multipletos marcados com (*) são aqueles separados através das técnicas de espectroscopia seletiva, os níveis de energia dos demais multipletos foram escolhidos de acordo com suas intensidades. As energias calculadas foram obtidas com os parâmetros dados na tabela 5.7. Unidade: cm^{-1} .	89
TABELA 5.7 – Parâmetros de íon livre e de campo cristalino para o íon Er^{3+} no CGGG, sítio D, obtidos após ajuste final com os 59 níveis de energia com o mesmo peso.	90
TABELA 5.8– Parâmetros de íon livre e de campo cristalino, calculados a partir dos ajustes dos níveis de energia calculados-experimentais, na aproximação de campo cristalino para simetria D_{2d} . Todos os valores dos parâmetros estão expressos em unidades de cm^{-1} .	94
TABELA 5.9 – Níveis de energia do íon Er^{3+} , experimentais e calculados, para os seis sítios não equivalentes ocupados pela impureza no CGGG. Listamos aqui somente os níveis de energia dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$. As energias calculadas foram obtidas com os parâmetros dados na tabela 5.8.	95
TABELA 5.10–Parâmetros do Hamiltoniano de campo cristalino, calculados a partir dos níveis de energia experimentais-teóricos dos dados dos experimentos de espectroscopia seletiva, todos os parâmetros estão expressos em unidades de cm^{-1} .	98
TABELA 6.1 - Fator-g dos estados fundamental $^4I_{15/2}$, e excitado $^4S_{3/2}$, respectivamente g_0 e g_1 , do íon Er^{3+} no CGGG e CGGG:Cr. Estes valores correspondem ao sítio B.	104
TABELA A1 – Componentes mais significativas dos estados vetoriais $4f^{11}[\text{SL}]\text{J}$ do Er^{3+} , calculadas a partir dos parâmetros de íon livre mostrados na tabela 5.1.	115
TABELA A2 – Componentes dos estados vetoriais $ ^4I_{15/2}M_J\rangle$ do Er^{3+} , calculadas a partir dos parâmetros de campo cristalino mostrados na tabela 5.10, que foram obtidos usando o formalismo de Stevens. Estas componentes foram utilizadas para se calcular o fator-g do estado fundamental do Er^{3+} no sítio b do CGGG (ver capítulo 6).	116

Resumo

O objetivo principal deste trabalho foi identificar e separar os níveis de energia dos multipletos excitado, $^4S_{3/2}$, e fundamental, $^4I_{15/2}$, provenientes do íon Er^{3+} alojado nos vários sítios não equivalentes existentes no garnet $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$. Várias técnicas de espectroscopia óptica (absorção, luminescência com bombeio seletivo, excitação e conversão ascendente de luz) foram usadas com este objetivo. A partir dos resultados experimentais foram calculados, pela primeira vez, os parâmetros de íon livre e de campo cristalino para o Er^{3+} em cada um dos sítios identificados. Experimentos de luminescência e absorção sob a influência de campo magnético também foram realizados, e o fator g tanto do estado $^4S_{3/2}$ quanto do $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} neste garnet foram determinados.

Abstract

The main objective of this work was to identify and attribute the energy levels of excited $^4S_{3/2}$ and ground $^4I_{15/2}$ states, corresponding to the Er^{3+} ions located at the various non equivalent sites present in the $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ garnet. Several optical spectroscopic techniques, (absorption, site-selective luminescence, excitation and upconversion of light), were used with this objective. From the experimental results, it was possible, for the first time, to calculate the free ion parameters, as well as the crystalline field parameters, for the Er^{3+} ions in each of the identified sites. Luminescence experiments and absorption under the influence of the magnetic field were performed, and the g factor associated to both, $^4S_{3/2}$ and $^4I_{15/2}$ states in this garnet were determined.

INTRODUÇÃO

O estudo de monocristais garnets tais como o $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (CGGG), o $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (YSAG), $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (YSGG), entre outros, vem despertando cada vez mais, um crescente interesse devido ao grande número de propriedades físicas que eles apresentam, sejam puros ou dopados.

Particularmente, os cristais garnets são utilizados como meio ativo na construção de lasers de estado sólido, e dependendo de qual seja o íon dopante, podem operar em várias regiões do espectro óptico.

Atualmente, garnets contendo íons Er^{3+} têm sido usados com sucesso na construção de lasers de estado sólido que operam na região do infravermelho, e de lasers que operam, nas regiões azul e verde do espectro, através de processos de conversão ascendente de luz.

Estudos espectroscópicos detalhados destes materiais podem dar informações acerca da eficiência dos laceres de Er^{3+} em diferentes cristais. Para muitos cristais dopados com o Er^{3+} , tal como o CGGG, que é o material estudado nesta tese, a análise espectroscópica destes materiais encontra-se incompleta. Neste trabalho faremos um completo estudo espectroscópico do Er^{3+} no CGGG.

O garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, é um cristal que apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado, pertencendo ao grupo espacial I_{a3d} , com três sítios catiônicos distintos, com diferentes simetrias locais.

Porém alguns garnets multi-catiônicos, como o CGGG, apresentam o chamado “isomorfismo heterovalente”, que consiste na formação de associações íon terra-rara + excesso de compensação de carga.

Este fenômeno leva à formação de muitos sítios para o íon ativador de acordo com os possíveis centros compensadores de carga; gerando diferentes campos cristalinos em cada um destes centros.

Do ponto de vista das aplicações deste cristal como um “cristal laser”, os vários sítios ocupados pelo íon ativo apresentam desvantagens, uma vez que diferentes centros podem absorver passivamente a energia de bombeio sem, contudo, contribuir para a ação

laser, atuando, de alguma maneira, como centros inibidores dessa ação (PEALE e col., 1995). Contudo, se as intensidades das transições vindas da excitação seletiva de cada uma destes sítios, forem apreciáveis, pode-se construir lasers sintonizáveis com estes tipos de cristais.

A identificação dos sítios com campos cristalinos não-equivalentes, ocupados por íons terras-raras nestes garnets, é essencial para um completo entendimento, tanto da incorporação destes íons em cristais como o CGGG, quanto de suas propriedades laser. Pois a ação laser só é produzida quando os íons ativos estão localizados em sítios com campos cristalinos específicos.

Estas questões foram, parcialmente, abordadas por CALDIÑO e col. (1993), que obtiveram os níveis de energia do Nd^{3+} em diferentes centros no CGGG, a partir de medidas de excitação e absorção em função da concentração de íons Nd^{3+} na matriz, propondo modelos para as várias formas de compensação de carga neste cristal.

No caso do CGGG dopado com íons Er^{3+} que substituem, preferencialmente, os íons Ca^{2+} , em sítios de simetria pontual D_2 , onde, também, são muitas as possibilidades de compensação de cargas, tem-se seis sítios não-equivalentes ocupados pela impureza terra-rara neste cristal (ver MORAES e col., 1995).

Cada um destes sítios tem um campo cristalino diferente devido a essas compensações de cargas, gerando diferentes e complexos espectros para cada um deles, como MORAES a partir de medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica, e SANTANA e col. (1998) com medidas de absorção, observaram em seus trabalhos.

Para caracterizar os espectros, é necessário estudar, individualmente, cada linha do espectro de absorção através de várias técnicas espectroscópicas, de maneira a classificar o sítio de origem de cada linha.

Geralmente, a caracterização individual de cada linha destes complexos espectros proporcionados pelos multisítios, requer um considerável esforço, o que torna o estudo de cristais como o CGGG um grande desafio.

Os principais objetivos desta tese são, portanto:

- (a) identificar os sítios não-equivalentes ocupados pelo íon Er^{3+} em cristal de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$, através de técnicas de espectroscopia óptica tais como: absorção, luminescência fotoestimulada, espectroscopia seletiva de sítios e conversão ascendente de luz;
- (b) verificar se a presença de um íon sensibilizador como Cr^{3+} no cristal, provoca alterações no campo cristalino dos sítios ocupados pelo íon Er^{3+} ;
- (c) calcular os parâmetros de íon livre e de campo cristalino para cada um dos sítios, baseando-se no uso de um Hamiltoniano parametrizado para a configuração eletrônica $4f^{11}$ do Er^{3+} ;
- (d) estudar o comportamento do desdobramento dos níveis de energia deste íon em função do campo cristalino;
- (e) determinar o fator-g do estado fundamental $^4I_{15/2}$ e do estado excitado $^4S_{3/2}$ do Er^{3+} , a partir de experimentos de luminescência e absorção sob a ação de campo magnético externo.

As técnicas de espectroscopia seletiva de sítios permite-nos separar as linhas de absorção e/ou luminescência provenientes de cada um dos seis sítios não equivalentes existentes no CGGG. Para isso fazemos uso de lasers sintonizáveis nas regiões verde e vermelho do espectro óptico.

Somente com o uso combinado de todas as técnicas, acima mencionadas, é possível separar e identificar as linhas de luminescência e de absorção, dos estados fundamental $^4I_{15/2}$ e excitado $^4S_{3/2}$, dos íons Er^{3+} , em cada um dos sítios não-equivalentes por ele ocupados no CGGG.

Analisaremos, também, as diferenças entre os parâmetros de campo cristalino e de íon livre obtidos para cada um dos seis sítios. Isto nos fornecerá informações acerca da vizinhança da impureza e da intensidade do campo.

A estrutura desta tese é apresentada abaixo.

No Capítulo I, apresentaremos o garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (CGGG), sua estrutura cristalina, os vários sítios ocupados pelos cátions de cálcio, gálio e germânio e, ainda faremos um breve histórico dos principais trabalhos publicados sobre o CGGG.

No Capítulo II, apresentaremos os modelos teóricos para calcularem-se os parâmetros de campo cristalino e os parâmetros de íon livre, utilizados para calcular-se a estrutura de níveis de energia do íon Er^{3+} no CGGG.

No Capítulo III, faremos uma breve descrição das técnicas de espectroscopia óptica utilizadas na determinação dos seis centros não-equivalentes ocupados pelo érbio no CGGG.

No Capítulo IV, apresentaremos os resultados das medidas de absorção, luminescência, excitação e conversão ascendente de luz, que combinados nos permitiram separar os níveis de energia do Er^{3+} em cada um dos sítios no CGGG.

No Capítulo V, mostraremos os resultados e cálculos dos parâmetros de campo cristalino e de íon livre para o érbio em cada um dos sítios, usando duas aproximações, primeiro a de que ele ocupa sítios com simetria local D_2 , e depois supondo que esta simetria possa ser aproximada para a D_{2d} , o que reduz o número de parâmetros de campo cristalino no Hamiltoniano sem, contudo, prejudicar a qualidade dos ajustes.

No Capítulo VI mostraremos os resultados dos experimentos de magneto-óptica, absorção e luminescência sob a ação de campo magnético externo, de onde pudemos determinar o fator-g do estado fundamental.

No Apêndice I, também serão apresentados pela primeira vez os parâmetros de campo cristalino para o Cr^{3+} no CGGG, como um trabalho adicional ao que nos propusemos nesta tese.

No final apresentaremos nossas conclusões acerca deste trabalho.

Capítulo 1

O Garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

O cristal “garnet” tem a fórmula $A_3B_2C_3O_{12}$, onde A pode ser um dos elementos Ca, Fe, Mg, Mn ou Y, B pode ser Al, Cr, Fe, Ga, Ge ou Sc, e C é algum elemento da coluna IV da tabela periódica. O cristal $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (CGGG), que é o material de estudo desta tese, possui esta estrutura garnet.

Este cristal garnet tem estrutura rígida e estável, são quimicamente inertes, apresentam tensões internas mínimas e são fáceis de serem fabricados. Estas qualidades os tornam bons cristais hospedeiros tanto na sua utilização como meio ativo na fabricação lasers de estado sólido, quanto para substratos para camadas de garnets magnéticos a serem aplicados na construção de dispositivos “magnetic bubble”.

O CGGG por ser um cristal garnet ainda relativamente novo, em comparação com outros cristais garnets como, por exemplo, o YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), o YSGG ($\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$), entre outros, ainda é pouco conhecido. Por exemplo, ainda não se tem informações sobre os níveis de energia e campo cristalino de um íon terra-rara, como o Er^{3+} , neste cristal

Neste capítulo descreveremos o garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, sua estrutura espacial e as simetrias pontuais ocupadas pelos cátions. A seguir escreveremos um resumo sobre os principais trabalhos publicados sobre o garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

1.1 – A estrutura do $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Qualquer estudo espectroscópico de um cristal deve começar pelo entendimento de sua estrutura cristalina. O mesmo ocorrerá aqui no estudo do garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (CGGG). GELLER & GILLES em 1958 e, posteriormente, EULER & BRUCE em 1965, através de estudos cristalográficos mostraram que o CGGG possui uma estrutura cristalina pertencente ao grupo espacial de número 230, isto é, $O_h^{10} - I_{a3d}$, o qual é

expresso pela fórmula química geral $\{c_3\}[a_2](d_3)O_{12}$, onde O denota os átomos ou íons de oxigénios, e c , a , e d os cátions.

Nesta estrutura cristalina existem oito fórmulas moleculares por cela unitária. Na notação de GELLER & GILLES (1958), $\{ \}$ representa um sítio dodecaédrico, $[]$ denota sítio octaédrico e $()$ os sítios tetraédricos. De acordo com EULER & BRUCE (1965), a simetria pontual dos sítios ocupados pelo íon oxigénio é $\bar{1}$, chamado de sítio-h e existem 96 deles por cela unitária. Os sítios tetraédricos, ou sítio-d, de simetria pontual S_4 , aparecem em número de 24 por cela unitária e possuem número de coordenação 4, ou seja, na sua vizinhança existem 4 sítios-h formando um tetraedro.

Os sítios octaédricos, sítios-a, cuja simetria pontual é C_{3i} , estão presentes em número de 16 em cada cela unitária com número de coordenação 6, enquanto que os sítios dodecaédricos, ou sítios-c, de simetria pontual D_2 possuem na sua vizinhança 8 sítios-h para formar o dodecaedro triangular, que é um poliedro de 12 faces, sendo cada uma delas um triângulo. Têm-se 24 sítios-c por cela unitária na estrutura garnet.

Figura 1.1 – Parte da estrutura de um garnet, que consiste de um tetraedro, um octaedro e um dodecaedro triangular (GILLES & GELLER, 1958).

A figura 1.1 mostra a ordenação de um conjunto de poliedros numa rede cúbica de um garnet (GELLER & GILLES, 1958). Nesta figura os círculos abertos representam os cátions $\{c\}$ que ocupam posições em

$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, \frac{1}{2}\right)$ e $\left(0, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}\right)$, o ponto dentro dos círculos abertos representa os cátions [a] em $\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ e os círculos cheios denotam os cátions (d) em $\left(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}\right)$.

GESCHWIND, em 1961, mostrou, a partir de estudos cristalográficos, que os ligantes nos sítios de simetria pontual C_{3i} , vêm a ser octaedros distorcidos, ficam todos à mesma distância do cátion. Esta distância pode ser calculada a partir da expressão $R_a = a_0(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$, onde a_0 é o parâmetro de rede da cela unitária com x , y e z sendo as coordenadas fracionárias.

Figura 1.2 – Posições dos octaedros distorcidos na estrutura garnet, ao longo da direção cristalográfica [111] (GESCHWIND, 1961).

Segundo GESCHWIND, estes octaedros ficam dispostos ao longo das quatro diagonais do cubo, como mostra a Figura 1.2, a distorção que estes octaedros apresentam são causadas por um alongamento axial na direção do eixo de ordem três, que, por sua vez, fica na direção [111] do eixo do cristal, ou seja, os octaedros são girados em torno deste eixo.

As distâncias cátions-oxigênios nos sítios tetraédricos, sítios-

(d) de simetria pontual S_4 , também são iguais, $R_a = a_0 \left[\left(\frac{1}{8} + x \right)^2 + y^2 + \left(\frac{1}{2} - z \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ é

a expressão que permite calcular estas distâncias. Conforme mostra a Figura 1.3, também existem tetraedros distorcidos ao longo do eixo [001].

Figura 1.3 – Posições dos tetraedros distorcidos na estrutura garnet, ao longo da direção cristalográfica [001] (GESCHWIND, 1961).

Os sítios dodecaédricos (são estes os sítios ocupados pelo Er^{3+} no CGGG), sítios-c, têm simetria dada pelo grupo pontual D_2 . Diferentemente dos outros sítios, no dodecaedro existem duas distâncias cátion-ligante distintas, que podem ser determinadas a partir das expressões:

$$R_c = a_0 \left(u^2 + p^2 + q^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$R_c = a_0 \left(v^2 + r^2 + s^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

onde u , p , q , r , s e v são dados por:

$$\begin{aligned} u &= \frac{l}{2} - x & p &= \frac{l}{\sqrt{2}} \left(\frac{l}{4} - y - z \right) & q &= \frac{l}{\sqrt{2}} \left(\frac{l}{4} + y - z \right) \\ v &= z - \frac{l}{8} & r &= \frac{l}{\sqrt{2}} \left(\frac{l}{4} - x - y \right) & s &= \frac{l}{\sqrt{2}} \left(\frac{l}{4} + x - y \right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Para uma melhor visualização do sítio dodecaédrico mostramos, a seguir, uma figura onde, os oito átomos de oxigênio primeiros vizinhos que compõem o poliedro, estão arranjados nos vértices de um cubo ligeiramente distorcido, com eixos locais alinhados nas direções $[001]$, $[110]$ e $[1\bar{1}0]$.

Figura 1.4 – Representação esquemática da distorção de um dodecaedro numa estrutura garnet, segundo NOVAK & VOSIKA, 1983.

1.2 – Trabalhos publicados sobre o $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

PELLÉ e col. (1977) publicaram um dos primeiros trabalhos acerca deste cristal. Eles realizaram experimentos cristalográficos e espectroscópicos do íon terra-rara Eu^{3+} como dopante do CGGG.

Somente em 1981 é que se publicou, pela primeira vez, um estudo mais extenso sobre o garnet CGGG. SIMOLENSKII e col. (1981), realizaram naquela oportunidade um estudo de espalhamento de luz por fônons ópticos e acústicos, mostrando que as posições octaédricas são ocupadas somente por íons Ga^{3+} , enquanto que as posições tetraédricas são ocupadas por diferentes íons, respectivamente, Ga^{3+} e Ge^{4+} .

NOSENKO e col. (1983), em dois artigos, relataram o crescimento de cristais CGGG através da técnica de Czochralski e ainda uma

descrição do CGGG na qual eles mostram que os íons Ca^{2+} (que ocupam posições com simetria D_2) ocupam as 24 posições dodecaédricas existentes na estrutura garnet; e que os íons Ga^{3+} (que ocupam posições com simetria C_{3i}) ocupam as 16 posições octaédricas e os íons Ge^{4+} as posições tetraédricas (que possuem simetria puntual S_4). Os oxigênios, que são em número de 96 ocupam as posições gerais de simetria puntual C_1 .

NOKENKO verificou, ainda neste mesmo trabalho, a existência de três diferentes tipos de centros: centros trigonais, ortorrômbicos e tetragonais, como mostra a Figura 1.5. A técnica espectroscópica utilizada para a identificação destes centros foi a Ressonância Paramagnética Eletrônica (R.P.E.) e o monocristal estudado foi dopado com íons de metal de transição Cr^{3+} .

Os espectros de RPE e sua dependência angular, revelaram a existência de quatro espectros axiais com desdobramentos iniciais idênticos, os quais correspondem às quatro posições magneticamente não equivalentes ocupadas pelo íon Cr^{3+} , o qual neste cristal substitui íons Ga^{3+} em posições octaédricas.

A dependência angular dos espectros de RPE, foi descrita através de um Hamiltoniano de Spin Efetivo:

$$\tilde{H} = g\beta\tilde{H}\hat{S}_z + \frac{I}{3}DO_2^0$$

As constantes do Hamiltoniano foram determinadas por solução numérica, através da diagonalização da equação acima, utilizando ainda a suposição de o fator-g ser isotrópico (como o mostrado por WOLFMEIER e col. (1965)), e as constantes obtidas foram:

$$g = 1,972 \pm 0,001 \text{ e } D = 0,576 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$$

Figura 1.5 – Dependência angular dos espectros de RPE dos íons Cr^{3+} em sítios octaédricos no CGGG no plano (110) (NOSENKO e col., 1983).

MORAES e col. (1995) publicaram um estudo de RPE em cristais $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ duplamente dopados com os íons Cr^{3+} e Er^{3+} , no qual relatam que a intensidade das linhas de ressonância dos íons Er^{3+} aumenta com o decréscimo da temperatura enquanto que as do Cr^{3+} alargam-se e a intensidade diminui. Uma possível explicação para este efeito é a relaxação cruzada entre os centros érbio-cromo.

A dependência angular dos espectros dos íons Er^{3+} e Cr^{3+} no CGGG, também foi analisada por eles (ver figura 1.6). Como o íon Er^{3+} possui estado fundamental $^4I_{15/2}$, o qual é completamente separado em dubletos de Kramer pela baixa simetria do campo cristalino nos sítios do cálcio, o Hamiltoniano de Spin para um dubleto é:

$$\hat{H} = \mu_B H (g_z S_z \cos \theta + g_x S_x \sin \theta \cos \varphi + g_y S_y \sin \theta \sin \varphi)$$

As constantes que foram obtidas a partir da variação angular, para um sítio por eles chamado de sítio I, foram:

$$g_z = 2,4665 \pm 0,0002$$

$$g_x = 4,5491 \pm 0,0003$$

$$g_y = 3,080 \pm 0,001$$

Figura 1.6 – Dependência angular dos espectros de RPE dos íons Cr^{3+} e Er^{3+} no cristal de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (MORAES e col., 1995)

Um outro estudo, agora de espectroscopia óptica, absorção e emissão, dos íons Cr^{3+} no CGGG, foi realizado por NOSENKO e col. em 1984, neste trabalho eles observaram a presença de três bandas de absorção na região óptica de 275 a 900nm (30364 a 11111 cm^{-1}). As bandas estão centradas em 275nm (banda de maior energia correspondente à transição $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$), sendo a segunda e terceira bandas, bandas de mesma intensidade, superpostas e com centros em 700nm e 785nm, correspondendo à transição $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ (Figura 1.7).

Figura 1.7 – Espectro de absorção do monocristal $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ a temperatura ambiente (NOSENKO e col., 1984).

KAMINSKII e col., em 1987, publicaram um estudo acerca das propriedades ópticas, microdureza e emissão estimulada de íons Er^{3+} em cristais de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Na parte que se refere a emissão estimulada, eles estudaram a transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, que fica na região de $0.85 \mu\text{m}$, à temperatura de 77K, o qual revelou a existência de multicentros ocupados pelos íons érbio trivalentes no CGGG. A figura 1.8, mostra um espectro desta transição.

Figura 1.8 – Espectro de luminescência de íon Er^{3+} no CGGG, transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $T = 300\text{K}$, (KAMINSKII e col., 1987).

Ainda neste estudo eles propõem que o Er^{3+} substitui o cátion Ca^{2+} no CGGG, o que requer alguma compensação de cargas, a qual é efetuada pela incorporação de íons Ga^{3+} nas posições tetraédricas no lugar de íons Ge^{4+} .

Desde então poucos estudos ópticos de impurezas no CGGG têm sido realizados. Somente em 1991 VORONKO e col. (1981) publicaram um artigo sobre luminescência polarizada de íons Eu^{3+} em cristais com estrutura garnet, sendo um deles o CGGG.

Este estudo mostrou que os centros ópticos criados pela dopagem com Eu^{3+} possuem simetrias C_2 e C_{2v} , os quais associam estes íons aos sítios *c* e o Ga^{3+} aos sítios *d* da estrutura garnet.

CALDIÑO e col. (1993) publicaram um estudo de espectroscopia seletiva de sítios em cristais CGGG dopados com íons Nd^{3+} . Eles observaram a existência de seis sítios não-equivalentes ocupados pelo Nd^{3+} neste cristal.

A formação destes sítios é atribuída a processos de compensação de carga durante o crescimento do cristal. Como os íons Nd^{3+} substituem íons Ca^{2+} em sítios de simetria dodecaédrica, o excesso de compensação de cargas do íon Nd^{3+} , segundo CALDIÑO, pode ser feita pelos íons Ga^{3+} substituindo íons Ge^{4+} em sítios tetraédricos, levando a formação de diferentes tipos de associações $\text{Nd}^{3+}(\text{Ca}^{2+}) - \text{Ga}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$.

A figura 1.9 mostra um octante da estrutura cristalina do garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, na qual as possíveis configurações $\text{Nd}^{3+}(\text{Ca}^{2+}) - \text{Ga}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$ não-equivalentes, acima citadas, são apresentadas.

Figura 1.9 – Possíveis configurações para complexos $\text{Nd}^{3+}(\text{Ca}^{2+})\text{-Ga}^{3+}(\text{Ge}^{4+})$ designados como centros I, II e IV, no CGGG, (a) primeira, (b) segunda e (c) terceira vizinhanças. (CALDIÑO e col., 1993).

Recentemente KAMINSKII e col. (1998) fizeram experimentos de espalhamento Raman estimulado (E.R.E.) no CGGG, por bombeio com

lasers de picosegundo. Os resultados mostraram que o efeito E.R.E. é forte o bastante para a criação de novos lasers $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ via processos Raman, pois a eficiência de conversão não-linear total do E.R.E. é maior do que 25%.

Recentemente publicamos um trabalho (SANTANA e col., 1998), sobre o íon Er^{3+} no CGGG e $\text{CGGG}:\text{Cr}^{3+}$, onde estudamos este íon usando as técnicas de fluorescência e magneto-óptica, e a partir dos resultados experimentais calculamos o campo cristalino para o Er^{3+} , ocupando um dos sítios não equivalentes no CGGG. Maiores detalhes deste trabalho daremos nos capítulos 4 e 5 desta tese.

Portanto, até onde é de nosso conhecimento, o único trabalho publicado no sentido de se calcular o campo cristalino e construir um diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} no CGGG, é o nosso trabalho SANTANA e col. (1998).

Capítulo 2

Níveis de Energia de um Íon Terra-Rara – Parâmetros de Campo Cristalino

Neste capítulo apresentaremos as teorias básicas para o estudo de um íon terra-rara quando este se encontra em um cristal.

SLATER em (1929), apresentou um dos primeiros trabalhos neste sentido. Ele calculou os níveis de energia dos termos *LS* para algumas configurações eletrônicas, expressando-os na forma de combinações lineares de algumas integrais radiais, considerando no Hamiltoniano somente a interação eletrostática. O número destas integrais radiais que compõem a função linear é, normalmente, menor que o número de termos da configuração em questão.

Os resultados teóricos obtidos por Slater, não obstante, estavam longe de espelhar os resultados experimentais, o que só foi um pouco melhorado por CONDON (1930), após este incluir no Hamiltoniano a interação spin-órbita.

Com o progresso das técnicas para o cálculo de níveis de energia feitos por RACAH em 1942, que aplicou a técnica de operadores tensoriais, foi possível calcular a matriz de energia, agora com as duas interações, eletrostática e spin-órbita, para qualquer configuração eletrônica.

Este progresso, todavia, não foi suficiente para se aproximar os níveis de energias teóricos dos experimentais, estando os desvios ainda na casa de centenas de cm^{-1} .

RAJNAK e WYBOURNE em 1963, incluíram no Hamiltoniano, termos que representam as interações entre diferentes configurações, usando no cálculo operadores de dois corpos, que ficaram conhecidos como termos de dois corpos.

Em 1966, Brian JUDD, adicionou no cálculo, operadores de três corpos. A inclusão destes termos de dois e três corpos, no Hamiltoniano do

sistema ficou muito grande o número de parâmetros, dificultando a solução do Hamiltoniano. Por outro lado, houve uma significativa melhora nos resultados dos cálculos dos níveis de energia.

CROSSWHITE e col. (1968) introduziram no Hamiltoniano correções que levam em conta as interações spin-spin e spin outras órbitas, para elétrons f equivalentes devidamente escritas na forma de operadores tensoriais.

Os resultados obtidos por eles, na diagonalização do Hamiltoniano para o cálculo dos níveis de energia do Pr^{2+} , com a inclusão destas interações no Hamiltoniano, apresentaram um erro médio de 18 cm^{-1} contra 36 cm^{-1} sem a inclusão delas.

Então, para o cálculo dos níveis de energia de uma configuração $4f^N$, são consideradas todas estas interações, acima mencionadas, no Hamiltoniano de Íon Livre. Ainda neste capítulo daremos mais detalhes sobre estas interações.

Após encontrados os termos do Hamiltoniano de Íon Livre, descreveremos o Hamiltoniano de Campo Cristalino, que pode ser encontrado tomando em conta a simetria pontual do centro onde o íon ativo se encontra na matriz cristalina.

Algumas formas de se escrever os operadores do Hamiltoniano de campo cristalino, tal como aquela baseada no modelo de cargas pontuais, com o qual escreveremos o Hamiltoniano usando operadores tensoriais unitários, outra baseada no modelo simples de recobrimento (MALTA, 1982), e uma terceira usando os operadores equivalentes de Stevens, também serão apresentadas.

Os parâmetros do Hamiltoniano de campo cristalino, são de particular interesse, já que são eles que trazem informações acerca da vizinhança do íon terra-rara na rede cristalina.

2.1 - Os íons terras-raras:

Os elementos terras-raras se situam no sexto período da tabela periódica. Estes íons podem apresentar diferentes níveis de oxidação, com falta progressiva de elétrons nas camadas $4f^N$ (lantanídeos) e $5f^N$ (actinídeos).

No caso do íon Er^{3+} , que pertence a série dos lantanídeos, sua configuração eletrônica é $[\text{Xe}]4f^{11}$, ou seja, conta com 11 elétrons na camada incompleta e, pela regra de Hund, seu estado fundamental é $^4I_{15/2}$.

A figura 2.1 mostra um diagrama de níveis de energia para a série dos lantanídeos, publicado por DIEKE (1968) a partir dos resultados observados em LaCl_3 , este diagrama serve como padrão para identificar os distintos íons terra-rara.

A figura 2.2 mostra as funções de onda radiais para o íon Er^{3+} , calculadas por DIEKE (1968). Podemos ver naquela figura que, os elétrons da camada 4f encontram-se “blindados” pelos elétrons das camadas 5s e 5p.

Normalmente as linhas provenientes de transições eletrônicas entre as diversas camadas de um terra-rara são estreitas, porque a camada 4f incompleta, é blindada por outras mais externas como a 5s e 5p. A estrutura dos níveis de energia de um íon terra-rara livre, de estado de oxidação trivalente, pode ser construída como o descrito abaixo.

Como as configurações mais externas à 4f pouco afetam as posições relativas dos níveis de energia, levaremos em conta, numa primeira aproximação, somente as interações entre os elétrons pertencentes à camada 4f, posteriormente inclui-se no Hamiltoniano os termos referentes às interações interconfiguracionais.

O Hamiltoniano apropriado para o sistema íon terra-rara livre é constituído de vários termos, como este da equação abaixo:

$$H = H_o + H_{en} + H_{e-e} + H_{s-o} \quad (2.1)$$

onde H_o representa a energia cinética dos elétrons, H_{en} a energia potencial proveniente interação dos elétrons 4f com o núcleo, H_{e-e} a interação elétron-elétron e H_{s-o} o acoplamento spin-órbita.

Figura 2.1 – Diagrama de níveis de energia para íons terras-raras trivalentes (DIEKE, 1968).

Figura 2.2 – Funções de onda radial 4f, 5s, 5p e 6s para íons terras-raras (u.a = unidades atômicas (DIEKE, 1968)).

No caso onde a interação H_{e-e} é muito maior que a interação H_{so} , os estados são descritos pelos números quânticos orbitais totais L e de spin total (S) bem definidos conhecidos como *termos LS*.

Se a interação spin-órbita atuar como uma perturbação, os níveis de energia terão parte de sua degenerescência quebrada, com os seus estados sendo agora descritos pelos números quânticos SLJ , chamados de *termos de Russell-Saunders*, onde $\vec{J}$ é o momento angular total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) e os LS como multipletos.

Existe ainda um outro caso a ser considerado, é aquele onde as interações elétron-elétron e spin-órbita são da mesma ordem de magnitude e devem ser tratadas simultaneamente como perturbação dos níveis de energia degenerados da configuração $4f^N$, chamado de acoplamento intermediário.

Neste caso a aproximação de Russell-Saunders deixa de ser válida, pois os termos LS estão energeticamente muito próximos. Com isso os níveis de energia passam agora a ser descritos a partir de estados que são combinações lineares dos estados Russell-Saunders:

$$\left| 4f^N(a' s' L') J \right\rangle = \sum_{aLS} C(aLS) \left| 4f^N(aSL) J \right\rangle$$

onde a designação ($\alpha'L'S'$) do estado de acoplamento intermediário indica qual o termo de Russell-Saunders que contribui com maior peso à combinação linear. Este é o caso usado para íons terras-raras.

2.2 – O Hamiltoniano do Íon Livre

Nas próximas seções daremos detalhes sobre as principais interações que fazem parte do Hamiltoniano de Íon Livre, também chamado Hamiltoniano Atômico Semifenomenológico, as aproximações e correções usadas para resolvê-lo, e assim determinarmos os níveis de energia de um íon terra-rara.

Para resolver este problema existem dois tipos de aproximações, a de Hartree-Fock (HF) e a paramétrica (CROSSWHITE e col., 1984). Neste trabalho Crosswhite também faz uma correlação entre estas duas aproximações. Ambas as aproximações usam, como ponto de partida, a Equação de Schrödinger para o estado estacionário de um sistema de muitos elétrons tratando o núcleo como uma carga pontual de massa infinita.

Soluções exatas da Equação de Schrödinger são conhecidas somente para o caso de um elétron, portanto, devemos usar métodos aproximados para resolver um sistema de muitos elétrons, terras-raras por exemplo.

Um destes métodos é a *aproximação de campo central*, onde se assume que cada elétron se move independentemente num campo gerado pelo núcleo e, um campo central é feito de uma média de campos potenciais esfericamente simétricos de cada um dos outros elétrons. Então podemos dizer que cada elétron se move independentemente neste campo potencial de simetria esférica.

Na aproximação paramétrica, as interações contidas no Hamiltoniano do íon livre, são representadas em termos de combinações lineares de operadores tensoriais com parâmetros a eles associados que devem ser determinados nos cálculos.

Duas importantes considerações devem ser feitas acerca da aproximação paramétrica:

- primeiro: pode-se assumir que a configuração $4f^N$ está muito separada das outras configurações;
- segundo: que se pode tratar como uma perturbação à influência da parte de simetria não esférica do campo elétrico, devido à vizinhança cristalina em torno do íon ativo.

Neste trabalho usaremos esta aproximação. Nas próximas seções apresentaremos cada um dos termos do Hamiltoniano de Íon Livre na aproximação paramétrica.

2.2.1 - O Potencial Eletrostático

Para o cálculo dos níveis de energia de um átomo, ou íon, de N elétrons, o Hamiltoniano é escrito como:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

onde o primeiro termo é a soma da energia cinética de todos os elétrons, o segundo termo é a energia potencial de todos os elétrons no campo do núcleo e o último termo representa a energia potencial de repulsão de Coulomb das interações entre pares de elétrons.

Utilizando a aproximação de campo central, introduzimos:

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u(r_i) \right)$$

de modo que isto modifique as funções radiais em estudo, podemos escrever diferença entre H_{CF} e H da equação (2.2) como:

$$H - H_{CF} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - u(r_i) \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

A primeira parte do Hamiltoniano (2.3) é puramente radial e contribui com deslocamentos de energia que são os mesmos para todos os termos da configuração eletrônica n^N , mas sem afetar sua estrutura, fato pelo

qual ignora-se esta parte do Hamiltoniano no momento do cálculo da matriz de energia.

Então neste caso consideramos somente o termo de repulsão Coulombiana (2.3), ou seja:

$$H_{e-e} = \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, sendo $\vec{r}_i$ e $\vec{r}_j$ os vetores posição dos elétrons i e j respectivamente.

Para calcular os elementos de matriz da equação (2.4), expande-se o termo $\frac{1}{r_{ij}}$ em função de uma combinação linear de polinômios de

Legendre, da seguinte forma:

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = e^2 \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \mathbf{w}) \quad (2.5)$$

onde $r_{<}$ indica a distância do núcleo ao elétron mais próximo e, $r_{>}$ a distância do núcleo ao elétron mais distante do par, $P_k(\cos \mathbf{w})$ são os polinômios de Legendre sendo $\mathbf{w}$ o ângulo entre $\vec{r}_i$ e $\vec{r}_j$. Usando o teorema da adição de harmônicos esféricos, podemos escrever:

$$P_k(\cos \mathbf{w}) = \frac{4\mathbf{p}}{2k+1} \sum_q Y_{kq}^*(\mathbf{q}_i, \mathbf{j}_i) Y_{kq}(\mathbf{q}_j, \mathbf{j}_j) (-1)^q. \quad (2.6)$$

Expressando os harmônicos esféricos em termos de um produto escalar de operadores tensoriais, obtemos:

$$P_k(\cos \mathbf{w}) = \sum_q (-1)^q (\hat{C}_{-q}^{(k)})_i (\hat{C}_q^{(k)})_j$$

$$P_k(\cos \mathbf{w}) = (\hat{C}_i^{(k)} \cdot \hat{C}_j^{(k)}) \quad (2.7)$$

onde os $C_q^{(k)}$ são definidos por:

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\mathbf{p}}{2k+1}} Y_{k,q}$$

deste modo a equação (2.4) , assume a forma:

$$H_{e-e} = \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} = e^2 \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \left(C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)} \right). \quad (2.8)$$

Elementos de matriz da interação coulombiana, dada pela equação (2.8), entre elétrons equivalentes da configuração f^N , são normalmente escritos em termos das integrais radiais de Slater, como (ver, por exemplo, WYBOURNE, 1965):

$$\langle LM_L SM_S | H_{e-e} | L' M'_L S' M'_S \rangle = \sum_{k=0}^6 f_k F^{(k)}(nf, nf) \quad (2.9)$$

onde os $F^{(k)}$ que são os parâmetros de Slater, que são dados por:

$$F^{(k)} = \iint e^2 \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (R_{nl}(r_1) R_{nl}(r_2))^2 (r_1 r_2)^2 dr_1 dr_2, \quad (2.10)$$

onde R_{nl} são soluções do tipo hidrogenóides para a parte radial. Os f_k envolvem a parte angular de H_{e-e} , e podem ser calculados da seguinte maneira (WYBOURNE, 1965):

$$f_k = (-1)^L \left(l \parallel C^k \parallel l \right) \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l & l & k \end{Bmatrix} \quad (2.11)$$

onde l é o momento angular (no nosso caso que trata de elétrons 4f, $l = 3$), o último termo da expressão (2.11) é conhecido como símbolo 6-j que estão relacionados com os coeficientes de Clebsch-Gordan, e o fator do meio, conhecido como elemento de matriz reduzido, é dado por:

$$\left(l \parallel C^k \parallel l \right) = (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

os símbolos 6-j e 3-j, respectivamente, das expressões (2.11) e (2.12), foram tabelados por ROTEMBERG e col. (1959).

NIELSON & KOSTER (1964) tabelaram os elementos de matriz $\langle LM_L SM_S | H_{e-e} | L' M'_L S' M'_S \rangle$ em função dos parâmetros de Racah E^k que são uma combinação linear das integrais de Slater $F^{(k)}$.

As condições de triangularidade para a existência de termos não-nulos do símbolo 3-j da equação (2.12), definem os parâmetros de Slater

que farão parte do Hamiltoniano para a configuração $4f^N$, que são: F^0 , F^2 , F^4 e F^6 .

Porém neste trabalho usaremos os parâmetros E^k de Racah, que são dados por:

$$\begin{aligned} E^0 &= F^{(0)} - \frac{2F^{(2)}}{45} - \frac{F^{(4)}}{33} - \frac{50F^{(6)}}{1287} \\ E^1 &= \frac{14F^{(2)}}{405} + \frac{7F^{(4)}}{297} + \frac{350F^{(6)}}{11583} \\ E^3 &= \frac{F^{(2)}}{2025} - \frac{F^{(4)}}{3267} - \frac{175F^{(6)}}{1656369} \\ E^3 &= \frac{F^{(2)}}{135} + \frac{F^{(4)}}{1089} - \frac{175F^{(6)}}{42471} \end{aligned}$$

no lugar dos parâmetros F^k de Slater, sendo os parâmetros E^k , os novos parâmetros a serem ajustados, no momento do cálculo.

2.2.2 - A Interação Spin-Órbita

No cálculo dos níveis de energia de íons terras-raras deve-se incluir no Hamiltoniano, além das interações eletrostáticas, as magnéticas, como a Interação Spin-Órbita.

Ela é resultante do acoplamento magnético entre o spin do elétron e o campo magnético que é gerado pelo movimento relativo entre o núcleo e o elétron.

O termo que representa esta interação é dado por:

$$H_{s-o} = \sum_{i=1}^N \mathbf{x}(\vec{r}_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) \quad (2.13)$$

onde $\vec{r}_i$ é a coordenada radial, $\vec{s}_i$ é o spin, $\vec{l}_i$ o momentum angular orbital do i -ésimo elétron.

Aqui os elementos de matriz das interações eletrostática e spin-órbita são calculados no esquema de acoplamento intermediário, que é mais apropriado para os lantanídeos.

Os elementos de matriz da interação spin-órbita em uma configuração f^N podem ser obtidos através da expressão:

$$\left\langle 4f^N(\mathbf{a}SL)JJ_z \left| \sum_{i=1}^N \mathbf{x}(\vec{r}_i)(\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) \right| 4f^N(\mathbf{a}'S'L')JJ_z \right\rangle =$$

$$z_{nl}(-1)^{S'+J+L} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ S' & S & J \end{Bmatrix} [l(l+1)(2l+1)]^{1/2} \left\langle 4f^N(\mathbf{a}SL) \parallel V^{11} \parallel 4f^N(\mathbf{a}'S'L') \right\rangle \quad (2.14)$$

observando que o operador spin-órbita, é um operador que pode ser escrito como uma combinação linear de operadores de um elétron.

Na expressão (2.14) z_{nl} é a integral radial na interação spin-órbita, ou constante spin-órbita, para os estados de uma dada configuração, definida por

$$z_{nl} = \int_0^{\infty} R_{nl}^2 \mathbf{x}(r) dr. \quad (2.15)$$

sendo estes os parâmetros a serem ajustados no cálculos dos elementos de matriz, e, por sua vez, os elementos de matriz reduzidos $\left\langle 4f^N(\mathbf{a}SL) \parallel V^{11} \parallel 4f^N(\mathbf{a}'S'L') \right\rangle$ da equação (2.14), foram calculados e tabelados por NIELSON & KOSTER (1964) para todas as configurações f^N .

V^{11} é um operador tensorial duplo, o qual é definido como uma combinação linear de tensores unitários, como descrito por WYBOURNE (1965).

2.2.3 - Interações Interconfiguracionais

Nas seções anteriores vimos duas das principais interações que fazem parte do Hamiltoniano do íon livre, interações eletrostática e spin-órbita. A diagonalização das matrizes que envolvem estas duas interações para configuração 4f, freqüentemente, leva a energias longe daquelas observadas experimentalmente em algumas centenas de cm^{-1} .

Estes desvios, no resultado da diagonalização do Hamiltoniano, são, usualmente, atribuídos à não inclusão no mesmo de interações interconfiguracionais.

As interações interconfiguracionais, que também são interações coulombianas, foram divididas, arbitrariamente, por WYBOURNE (1965) em duas classes:

- a primeira envolvendo interações fortes entre diferentes configurações, onde as excitadas estão energeticamente perto da perturbada e, deste modo, o acoplamento entre elas é tão forte quanto à interação coulombiana;
- a segunda envolvendo interações fracas, onde as configurações excitadas estão muito separadas da configuração perturbada e, desta maneira, a interação coulombiana entre elas é fraca.

Para íons terras-raras lantanídeos dupla ou triplamente ionizados, com configuração $4f^N$, geralmente a segunda classe acima é a que ocorre. Portanto, os efeitos da interação entre configurações são tratados através da teoria de perturbações de segunda ordem, com a introdução de operadores efetivos que atuam somente dentro da configuração sob estudo (RAJNAK & WYBOURNE, 1963).

Neste trabalho, eles mostraram que o efeito das perturbações pode ser ajustado, adicionando a cada elemento de matriz da interação eletrostática entre as configurações, um termo de correção do tipo:

$$C_m = - \sum_m \frac{\langle l^N \mathbf{a} SL | G | m \rangle \langle m | G | l^N \mathbf{a} SL \rangle}{DE_m} \quad (2.16)$$

onde $|m\rangle$ é um estado perturbado particular e G é um operador que representa a energia de repulsão de Coulomb entre elétrons $\sum_{i<j} e^2 / r_{ij}$ das configurações, calculando as somas na equação acima através do uso da álgebra de operadores tensoriais e símbolos n-j.

Para o caso de íons com configuração $4f^N$, onde a energia de separação DE_m , entre as configurações interagentes é muito grande, Rajnak e Wybourne, assumiram os estados perturbados como estados degenerados, assim a expressão (2.16) é reescrita como:

$$C = - \frac{I}{DE_c} \sum_m \langle l^N \mathbf{a} SL | G | m \rangle \langle m | G | l^N \mathbf{a} SL \rangle \quad (2.17)$$

onde DE_c é a separação média em energia entre a configuração f^N e a configuração perturbada particular.

Eles escreveram que os fatores de correção da equação (2.17), produzidos pelas interações entre as configurações, para a configuração f^N podem ser calculados na forma:

$$C(aSL, a'SL) = \sum_t P^t \left\langle f^N aSL \left| \sum_{i>j}^N \left(\hat{U}_i^{(t)} \cdot \hat{U}_j^{(t)} \right) \right| f^N a'SL \right\rangle \quad (2.18)$$

onde as quantidades P^t dependem somente de integrais radiais, e o elemento de matriz contém a dependência angular e representam as interações de dois corpos, que levam em conta excitações de um elétron do “core” para uma camada f^N incompleta.

Rajnak e Wybourne, mostraram que os elementos de matriz da equação (2.17), podem ser escritos em termos dos autovalores dos operadores de Casimir, $G(R_7)$ e $G(G_2)$ (ver WYBOURNE, 1965), na forma:

$$aL(L+1) + bG(G_2) + gG(R_7) \quad (2.19)$$

onde a, b e g são os parâmetros da interação de dois corpos a serem ajustados, que dependem de integrais radiais, enquanto que os auto-valores dos operadores de Casimir são funções somente do momento angular dos estados da configuração f^N .

B.R. JUDD (1966) adicionou ao cálculo da interação entre configurações, correções envolvendo operadores de três corpos. Os termos de três corpos surgem somente com excitações de um elétron de uma camada f^N incompleta ou do “core”.

O termo que representa esta correção foi parametrizado por Judd, como uma combinação linear de operadores de três corpos, da seguinte maneira:

$$H_{3corpos} = t_2 T^2 + t_3 T^3 + t_4 T^4 + t_6 T^6 + t_7 T^7 + t_8 T^8 \quad (2.20)$$

onde os t_i s são os operadores escalares de três corpos que aparecem no cálculo dos elementos de matriz das interações interconfiguracionais e os T^k s são os parâmetros a se ajustar.

O efeito do operador t_5 é completamente absorvido pelo parâmetro E^2 de Racah, associado com o operador e_2 . Enquanto que os elementos de matriz do operador escalar t_1 são diagonais com respeito a todos os números quânticos, e seu efeito é absorvido pelos parâmetros E^0 , E^1 e E^4 . Deste modo t_1 e t_5 podem ser retirados do Hamiltoniano efetivo.

JUDD (1966) tabelou todos os elementos de matriz dos operadores de três corpos para a configuração $4f^3$.

2.2.4 - Interações Magnéticas de Ordem Superior

Interações magnéticas intra-atômicas, foram introduzidas no hamiltoniano de íon livre para o cálculo de níveis de energia de íons lantanídeos, primeiramente, em 1968 por JUDD, CROSSWHITE & CROSSWHITE, em dois trabalhos publicados naquele ano.

Eles adicionaram ao Hamiltoniano de íon livre as interações spin-spin (H_{ss}) e spin outras órbitas (H_{soo}), convenientemente escritos em função de operadores tensoriais:

$$H_{ss} = -2 \sum_{i \neq j} \sum_k [(k+1)(k+2)(2k+3)]^{1/2} M^k \left(f \parallel C^{(k)} \parallel f \right) \left(f \parallel C^{(k+2)} \parallel f \right) \times \left\{ w_i^{(1k)} w_j^{(1k+2)} \right\}^{(22)0} \quad (2.21)$$

e

$$H_{soo} = \sum_{i \neq j} \sum_k [(k+1)(k+2)(2k+3)]^{1/2} \left\{ w_i^{(0,k+1)} w_j^{(1,k)} \right\}^{11)0} \left\{ M^{k-1} \left(f \parallel C^{(k+1)} \parallel f \right)^2 + 2M^k \left(f \parallel C^{(k)} \parallel f \right)^2 \right\} + \left\{ w_i^{(0,k)} w_j^{(1,k+1)} \right\}^{11)0} \left\{ M^k \left(f \parallel C^{(k)} \parallel f \right)^2 + 2M^{k-1} \left(f \parallel C^{(k+1)} \parallel f \right)^2 \right\} \quad (2.22)$$

onde os $w_i^{(k'k)}$ são operadores tensoriais duplos (para o elétron i) de ordem k' no espaço de spin e ordem k no espaço orbital, sendo seu valor dado pelos elementos de matriz reduzidos: $\left(f \parallel w^{(kk)} \parallel f \right) = (2k'+1)^{1/2} (2k+1)^{1/2}$, e as quantidades M^k são as integrais de MARVIN (1947) :

$$M^k = \left(\frac{e^2 \hbar^2}{8m^2 c^2} \right) \left\langle (nl)^2 \left| \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+3}} \right| (nl)^2 \right\rangle \quad (2.23)$$

A parte de $H_{SS}+H_{SOO}$ que envolve misturas entre configurações, é dada pelas quantidades P^k 's, que representam uma correção aos elementos de matriz $\langle f^N SLJ | H_{SS} + H_{SOO} | f^N S' L' J' \rangle$ da configuração fundamental, ou seja:

$$P^k = 6 \sum_f z_{ff'} R^k(ff, ff') / E_{ff'} \quad (2.24)$$

onde

$$z_{ff'} = \langle f | \mathbf{x}(r) | f' \rangle$$

$$R^k(ff, ff') = e^2 \left\langle f_1 f_2 \left| \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right| f_1 f_2 \right\rangle \quad (2.25)$$

com $k = 0, 2$, e 4 no caso de íons lantanídeos, sendo os M 's e P 's os parâmetros a se ajustar nos cálculos.

Usualmente considera-se M^2/M^0 e M^4/M^0 iguais aos seus valores calculados com o método de Hartree-Fock 0.56 e 0.38, respectivamente. O uso destas relações implica que na diagonalização do hamiltoniano envolvendo os termos spin-spin e spin outras órbitas, basta calcular de maneira explícita somente o termo com $k = 0$.

Para os parâmetros P^k 's são considerados as razões $P^4/P^2 = 0,75$ e $P^6/P^2 = 0,5$, também calculados com o método de Hartree-Fock (ver CROSSWHITE e col., 1984), bastando determinar explicitamente somente o parâmetro P^2 .

Então o Hamiltoniano atômico semifenomenológico (ou de Íon Livre) a ser usado para o cálculo dos níveis de energia de um íon lantanídeo, como o Er^{3+} que é o objeto de estudo deste trabalho, de acordo com as considerações acima discutidas, é:

$$H_{il} = E^0 \hat{e}_0 + E^1 \hat{e}_1 + E^2 \hat{e}_2 + E^3 \hat{e}_3 + \mathbf{z} \hat{\mathbf{A}}_{so} + \mathbf{a} \hat{\mathbf{L}}(\hat{\mathbf{L}} + 1) + \mathbf{b} \hat{\mathbf{G}}(G_2) + \mathbf{g} \hat{\mathbf{G}}(R_7) + T^2 \hat{t}_2 + T^3 \hat{t}_3 + T^4 \hat{t}_4 + T^6 \hat{t}_6 + T^8 \hat{t}_8 + P^2 \hat{p}_2 + M^0 \hat{m}_0$$

onde os E 's são os parâmetros de Racah da interação eletrostática, z é o parâmetro da interação spin-órbita, a , b e g são os parâmetros que representam a interação de dois corpos, os T 's representam a interação de três corpos, o M as interações magnéticas intraconfiguracionais o P as interações magnéticas interconfiguracionais.

A tabela 2.1 mostra alguns parâmetros do íon livre para o Er^{3+} em algumas matrizes cristalinas; com fins de comparação.

Tabela 2.1 – Parâmetros de íon livre para o Er^{3+} em $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, LaCl_3 , $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, em unidades de cm^{-1} .

	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (a)	LaCl_3 (a)	$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (a)	$\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (b)	$\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (b)
$E^{(1)}$	6489.7	6567.3	6598.0	6621.3	6626
$E^{(2)}$	31.6	31.1	32.1	31.6	31.9
$E^{(3)}$	648.7	677.8	679.9	678.6	682.5
z	2345	2378	2360	2365.5	2370
a	16.66	17.82	[16.00]	18.8	17.7
b	-473	-576	[-365]	-646	-625
g	1489	1618	[960]	1691	1421
$T^{(2)}$	[286]	[647]	[286]	[546]	554
$T^{(3)}$	[48]	[46]	[48]	40.4	40.1
$T^{(4)}$	[14]	[80]	[14]	[88]	83.7
$T^{(6)}$	[-324]	[-321]	[-324]	-349	-362
$T^{(7)}$	[172]	[462]	[172]	359	323
$T^{(8)}$	[323]	[451]	[323]	415	505
M^0	8.62	3.95	[5.00]	3.7	3.6
P^2	1129	506	[600]	458	478
N	12	11	8	29	22

(a) RENUKA e col. (1992), (b) GRUBER e col. (1993), [] denota os parâmetros mantidos fixos durante os cálculos. N é o número de multipletos $^{2S+1}L_J$.

Podemos ver que os parâmetros de íon livre listados na tabela acima não mudam muito de uma matriz para outra; as diferenças existentes entre os parâmetros dos vários sistemas, podem ser atribuídas ao número de níveis usados nos cálculos, e ao efeito nefelauxético. Este efeito descoberto por EPHRAIM & BLOCK (1926 e 1928), é o deslocamento dos níveis de energia discretos dos lantanídeos no estado sólido dependendo do material. No capítulo 5, discutiremos com mais detalhes esse efeito.

2.3 - O Hamiltoniano de Campo Cristalino

Na seção 2.1 mencionamos as principais características dos íons terras-raras. Lembremos que os elétrons opticamente ativos destes íons estão na camada 4f, blindados pelas 5s e 5p.

Em consequência disso ao introduzirmos estes íons em matrizes cristalinas as posições de seus níveis de energia não serão muito afetadas, apenas as posições relativas dos centros de gravidade sofrerão pequenas alterações, isto é visto quando comparamos os níveis de energia de um mesmo íon terra-rara em diferentes matrizes.

Quando se introduz, então, estes íons em um cristal eles passarão a sofrer a influência de um campo elétrico não homogêneo, o campo cristalino, devido à distribuição de cargas do cristal. Esta interação íon-matriz é representada por um termo da forma:

$$H_{cc} = -|e|\sum_i V(x_i, y_i, z_i) \quad (2.27)$$

onde a soma é feita sobre os elétrons do íon.

É sabido que o campo cristalino rompe, total ou parcialmente, a degenerescência dos níveis do íon livre, ou seja, cada nível $2J+1$ vezes degenerado se desdobram em subníveis, chamados de componentes ou níveis Stark, caracterizados pela representação irreduzível Γ do grupo de simetria G do campo cristalino, no sítio sob estudo.

O número destes níveis Stark depende da simetria vizinha ao íon terra-rara e pode ser calculado através da teoria dos grupos e as regras de seleção entre eles determinam as transições esperadas, como descrito por HENDERSON & IMBUSCH (1989), entre outros.

Contudo a teoria dos grupos não é capaz de prever a posição dos níveis resultantes. Para resolver este problema é necessário, primeiro, propor modelos sobre a distribuição de cargas na matriz. Segundo recorrer ao cálculo do campo cristalino por primeiros princípios, cuja primeira aproximação é a de cargas pontuais, ajustando os parâmetros com dados experimentais obtidos a partir de medidas ópticas.

Diferentes maneiras de se determinar o Hamiltoniano de Campo Cristalino, H_{CC} , são descritas na literatura. Em todas, independentemente do método a que elas recorram, o Hamiltoniano de campo cristalino deve refletir a simetria pontual da rede em questão, ou seja, ser invariante sob as operações de simetria do grupo pontual.

Alguns destes modelos são usados neste trabalho, com o intuito de se determinar os parâmetros de campo cristalino dos vários sítios ocupados pelos íons Er^{3+} no $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, e seus níveis de energia.

Primeiro falaremos do Modelo de Cargas Pontuais (MCP) (ver, por exemplo, HUTCHINGS, 1964), no qual o cristal é descrito por cargas pontuais, localizadas nos pontos cristalográficos. E de como podemos escrever o Hamiltoniano em termos de operadores tensoriais irredutíveis.

Em segundo lugar falaremos do Modelo Simples de Recobrimento (MSR) proposto por MALTA em 1982. Este modelo considera, em lugar de cargas pontuais, que existe uma distribuição espacial de cargas entre o íon lantanídeo e os ligantes.

E por último, mostraremos como podemos escrever o Hamiltoniano de campo cristalino efetivo, em termos dos operadores equivalentes de Stevens (STEVENS, 1952). No início deste trabalho recorreremos a este formalismo para calcular os parâmetros de campo cristalino do Er^{3+} no CGGG (ver SANTANA e col., 1998).

Estes operadores transformam irredutivelmente sob as operações de simetria do grupo pontual em questão, operando dentro do sub-espaço correspondente a um termo particular $SLJM_J$. Este tratamento é válido em termos nos quais a aproximação de Russell-Saunders é aceitável.

Nas próximas seções faremos uma breve descrição dos aspectos básicos que envolvem cada um destes modelos.

2.3.1 - Modelo de Cargas Pontuais

Consideremos um elétron com carga e e coordenadas (r_i, θ_i, ϕ_i) , então podemos dizer que o Hamiltoniano que representa a interação destes elétrons com o potencial gerado pelos ligantes, Hamiltoniano de Campo Ligante (H_{CC}), é dado por:

$$H_{CC} = \sum_{i,j} \frac{e_i q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.28)$$

onde q_j é a carga do j -ésimo ligante a uma distância R_j da origem, que é fixada no íon (íon lantanídeo no nosso caso).

Este Hamiltoniano pode ser desenvolvido em harmônicos esféricos. Usando o teorema da adição de harmônicos esféricos, para expressar o ângulo ω entre dois vetores $\vec{r}_i$ e $\vec{R}_j$ em termos de seus ângulos polares (θ_i, ϕ_i) e (θ_j, ϕ_j) :

$$\frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}|} = \sum_k \frac{r^k}{R^{2k+1}} P_k^0(\cos \omega), \quad r > R \quad (2.29)$$

onde P_k^0 são polinômios de Legendre e são escritos em termos de harmônicos esféricos $Y_k^{\pm q}$ como:

$$P_k^0 = \frac{4p}{2k+1} \sum_q (-1)^q Y_{k,q}(\mathbf{q}_j \mathbf{j}_j) Y_{k,-q}(\mathbf{q}_i \mathbf{j}_i)$$

O Hamiltoniano H_{CC} no ponto (r, θ, ϕ) , devido a um número de cargas q_j em R_j dado pela expressão (2.28), pode agora ser escrito como:

$$H_{CC} = \sum_{i,j,k,q} \frac{4p}{2k+1} \cdot \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} e_i q_j (-1)^q Y_{k,q}(\mathbf{q}_j \mathbf{j}_j) Y_{k,-q}(\mathbf{q}_i \mathbf{j}_i) \quad (2.30)$$

Algumas definições podem ser feitas, tais como:

$$\left(\frac{4p}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{k,q}(\mathbf{q}_i \mathbf{j}_i) = \hat{C}_q^{(k)}(\mathbf{q}_i \mathbf{j}_i)$$

e

$$\sum_j q_j \left(\frac{4p}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{Y_{k,q}(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{j}_j)}{R_j^{k+1}} = A_q^k$$

com estas definições o Hamiltoniano (2.30) terá uma forma bem simples, que é:

$$H_{CC} = \sum_{i,k,q} A_q^k r_i^k \hat{C}_q^{(k)}(i) \quad (2.31)$$

onde A_q^k é um fator que depende somente dos ligantes e $r_i^k \hat{C}_q^{(k)}(i)$ depende dos íons, que em nosso caso, serão os íons Er^{3+} presentes no CGGG, com k podendo assumir os seguintes valores 0, 1, 2, e $q = -k, \dots, k$.

Este Hamiltoniano (2.31) deve refletir a simetria pontual do sítio da rede em questão, ou seja, ser invariante sob as operações de simetria do grupo pontual. Sendo que o número de termos que aparecem na expansão de (2.31) é limitado pela simetria do grupo pontual.

Se elétrons f estão envolvidos no problema, somente termos com $k \leq 6$ na expansão do potencial, darão elementos de matriz não-nulos (ver, por exemplo, HUTCHINGS, 1964). Deste modo para a configuração f^N os elementos de matriz de H_{CC} , da equação (2.31), entre estados acoplados $|yJM_J\rangle$ serão dados por:

$$\langle y' J' M_J | H_{CC} | y J M_J \rangle = \sum_{k,q} A_q^k \langle y' J' M_J | \sum_i r_i^k \hat{C}_q^{(k)}(i) | y J M_J \rangle \quad (2.32)$$

onde $y = f^N SL$, S é o número quântico de spin total e L o número quântico orbital total; como a soma em i é sobre os elétrons f , então o termo correspondente a integral radial pode ser separado do elemento de matriz, da seguinte maneira:

$$\langle y' J' M_J | H_{CC} | y J M_J \rangle = \sum_{k,q} A_q^k \langle r^k \rangle_{4f} \langle y' J' M_J | \sum_i \hat{C}_q^{(k)}(i) | y J M_J \rangle \quad (2.33)$$

de modo que o Hamiltoniano H_{CC} do campo cristalino, pode agora ser escrito como:

$$H_{CC} = \sum_{i,k,q} B_q^k \hat{C}_q^{(k)}(i) \quad (2.34)$$

onde,

$$B_q^k = A_q^k \left\langle r^k \right\rangle_{4f} \quad (2.35)$$

sendo os B_q^k 's os parâmetros de campo cristalino a serem determinados. A teoria dos grupos dá os termos B_q^k que podem ser diferentes de zero para cada uma das simetrias pontuais e estão listados em PRATHER (1961) e $\left\langle r^k \right\rangle_{4f}$ é o valor médio esperado de r^k para elétrons $4f$ (FREEMAN & WATSON, 1962).

Neste trabalho, particularmente, nos interessa a simetria D_2 , já que esta é a simetria pontual do sítio que o íon Er^{3+} preferencialmente ocupa no CGGG. Também nos interessa quais são os termos do potencial de campo cristalino associados à simetria D_{2d} .

Para a simetria D_2 o potencial de campo cristalino é reduzido os seguintes termos (PRATHER, 1961):

$$\begin{aligned} D_2 : V_{CC} = & B_0^2 \hat{C}_0^{(2)} + B_2^2 \hat{C}_2^{(2)} + B_0^4 \hat{C}_0^{(4)} + B_2^4 \hat{C}_2^{(4)} + B_4^4 \hat{C}_4^{(4)} \\ & + B_0^6 \hat{C}_0^{(6)} + B_2^6 \hat{C}_2^{(6)} + B_4^6 \hat{C}_4^{(6)} + B_6^6 \hat{C}_6^{(6)} \end{aligned} \quad (2.36)$$

onde os $\hat{C}_q^k$'s são operadores tensoriais.

Para o caso de uma simetria pseudocúbica ligeiramente distorcida, conhecida como D_{2d} , o potencial cristalino é:

$$D_{2d} : V_{CC} = B_0^2 \hat{C}_0^{(2)} + B_0^4 \hat{C}_0^{(4)} + B_4^4 \hat{C}_4^{(4)} + B_0^6 \hat{C}_0^{(6)} + B_4^6 \hat{C}_4^{(6)} \quad (2.37)$$

Esta aproximação foi proposta por MORRISON e col. (1976), para o cálculo dos níveis de energia e parâmetros de campo cristalino de íons terras-raras em $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), onde eles escolheram um sistema de coordenadas no qual o campo cristalino pode ser calculado através da expressão (2.37). Isto é, girando o sistema de coordenadas atinge-se uma situação onde os termos suprimidos são desprezíveis em comparação com aqueles que permanecem.

A justificativa apresentada por eles para se trabalhar com a simetria D_{2d} , é que as componentes B_2^k e B_6^k , que aparecem no potencial para a simetria D_2 , são todas menores do que seus respectivos pares B_0^k e B_4^k (ver tabela III, pág. 10, de MORRISON).

De (2.35) vemos que todas as integrais radiais foram absorvidas pelos parâmetros de campo cristalino B_q^k , restando em (2.34) somente a parte angular a ser calculada.

A parte angular do Hamiltoniano de campo cristalino H_{CC} , é calculada fazendo-se uma correspondência entre os $\sum_i \hat{C}_q^{(k)}(i)$ e os operadores tensoriais unitários irredutíveis $\hat{U}_q^k$, com isso os elementos de matriz do Hamiltoniano (2.34) são calculados da seguinte maneira:

$$\langle \mathbf{y}' J' M_J | H_{CC} | \mathbf{y} J M_J' \rangle = \sum_{k,q} B_q^k \langle \mathbf{y}' J' M_J | \sum_i \hat{C}_q^{(k)}(i) | \mathbf{y} J M_J' \rangle \quad (2.38)$$

e:

$$\langle \mathbf{y}' J' M_J | \sum_i \hat{C}_q^{(k)}(i) | \mathbf{y} J M_J' \rangle = \sum_{k,q} \langle \mathbf{y}' J' M_J | \hat{U}_q^{(k)} | \mathbf{y} J M_J' \rangle \times \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle \quad (2.39)$$

onde o elemento de matriz reduzido em (2.39) depende da natureza dos elétrons, no caso de elétrons $4f$, como o Er^{3+} , onde $l = 3$, temos:

$$\langle f \| C^{(k)} \| f \rangle = (-1)^f [(2f+1)(2f+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} f & k & f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

sendo o último termo da equação (2.40) conhecido como símbolo 3-j.

Estes símbolos 3-j, são diferentes de zero somente se forem satisfeitas as condições de triangularidade $|l-l'| \leq k \leq l+l'$ e se $l'+k+l = \text{par}$ (WYBOURNE, 1965). Logo para elétrons $4f$, k assumirá os seguintes valores 0, 2, 4 e 6. Então o elemento de matriz (2.39) assumirá a forma:

$$\langle \mathbf{y}' J' M_J | \sum_i \hat{C}_q^{(k)}(i) | \mathbf{y} J M_J' \rangle = \sum_{k,q} B_q^k \left[-7 \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \langle \mathbf{y}' J' M_J | \hat{U}_q^{(k)} | \mathbf{y} J M_J' \rangle \quad (2.41)$$

Sendo assim o Hamiltoniano (2.34) pode agora ser escrito em função do operador unitário $\hat{U}_q^k$ como:

$$H_{CC} = \sum_{k,q} B_k^q \langle 3 \| C^{(k)} \| 3 \rangle \hat{U}_q^{(k)} \quad (2.42)$$

onde $k = 2, 4$ e 6 . Omitimos $k = 0$, porque $B_0^0 \hat{C}_0^{(0)}$ é um termo constante não tendo, portanto, nenhuma influência nos estados $4f$ em termos do desdobramento de seus níveis de energia, a não ser deslocar todos os níveis de energia de uma mesma quantidade.

Os elementos de matriz do operador tensorial $\hat{U}_q^k$ são diagonais no spin S . Aplicando o Teorema de Wigner-Eckart (ver, por exemplo, CARO, 1976) ao elemento de matriz da equação (2.41):

$$\langle \mathbf{y}' J' M_J | \hat{U}_q^{(k)} | \mathbf{y} J M_J \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J \end{pmatrix} \times \langle \mathbf{y}' J' \| U^k \| \mathbf{y} J \rangle. \quad (2.43)$$

vemos que a dependência com números quânticos M_J e M_J' do elemento de matriz foi repassada para o símbolo 3-j.

Relembrando que em nossa notação $\mathbf{y} = f^N SL$, pode-se escrever uma expressão semelhante para o elemento de matriz reduzido de (2.43), onde a dependência deste elemento de matriz com o número quântico J é repassada para um símbolo 6-j:

$$\begin{aligned} \langle f^N S' L' J' \| U^k \| f^N SL J \rangle &= (-1)^{S+L'+J+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L & L & S \end{Bmatrix} \\ &\times \langle f^N S' L' \| U^k \| f^N SL \rangle \end{aligned} \quad (2.44)$$

Os símbolos 3-j e 6-j e, ainda, os elementos de matriz duplamente reduzido encontram-se tabelados, respectivamente, em ROTEMBERG e col. (1959) e NIELSON & KOSTER (1964).

Dizemos, então, que os elementos de matriz associados ao Hamiltoniano de campo cristalino são dados por uma soma de produtos de

fatores determinados a partir das expressões (2.40) e (2.44), e dos parâmetros de campo cristalino B_q^k .

2.3.2 – Modelo Simples de Recobrimento (M.S.R.)

O Modelo Simples de Recobrimento (MSR) foi proposto por MALTA (1982), como uma tentativa para retificar algumas das discrepâncias observadas, tanto nos valores dos parâmetros de campo cristalino, quanto das intensidades das transições 4f-4f de íons lantanídeos, calculados através do modelo de cargas pontuais, com aqueles calculados a partir de dados experimentais.

Dois postulados são propostos por MALTA, para o modelo MSR:

- considera-se, ao invés de cargas pontuais, distribuições de cargas uniformes em pequenas regiões centradas em torno da distância média entre os íons lantanídeos e os íons ligantes, $\frac{R_j}{2}$, de maneira a tomar em conta o recobrimento entre as funções de onda dos ligantes e dos elétrons 4f.
- que a carga total em cada região é igual a $-ger$, onde r é a magnitude do recobrimento orbital total entre o par ligante-lantanídeo.

Numa primeira aproximação r é considerado constante para um dado arranjo de ligantes do mesmo tipo, de modo que se pode reescrever a equação (2.30) da seguinte maneira:

$$H_{cc} = ge^2 r \sum_{i,j,k,q} \left(\frac{4p}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} (-1)^q Y_{k,-q}(\mathbf{q}_j, \mathbf{j}_j) C_q^{(k)}(\mathbf{q}_i, \mathbf{j}_i) \quad (2.45)$$

onde R_j é a distância entre os íons lantanídeo e ligante, r_i representa a posição do i -ésimo elétron 4f.

O fator β é introduzido como um parâmetro para levar em conta o fato de que as distribuições de carga não estão exatamente centradas nas distâncias médias $\frac{R_j}{2}$.

Então os elementos de matriz de H_{CL} serão dados por:

$$\langle 4f | H_{cc} | nl \rangle = g e^2 \mathbf{r} \sum_{i,j,k,q} \left(\frac{4\mathbf{p}}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} (-1)^q Y_{k,-q}(j) C_q^{(k)}(i) \quad (2.46)$$

$$x \left[\frac{1}{r_0^{k+1}} \int_0^{r_0} r^k \mathbf{f}_{4f} \mathbf{f}_{nl} r^2 dr + r_0^k \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r_0^{k+1}} \mathbf{f}_{4f} \mathbf{f}_{nl} r^2 dr \right]$$

onde $r_0 = \frac{R_j}{2b}$ e ϕ denota as partes radiais apropriadas das funções de onda dos lantanídeos.

Como as densidades eletrônicas radiais das funções $4f$ decrescem rapidamente com r e sua maior parte está contida numa região para a qual $r < r_0$, é razoável considerar que o segundo termo entre colchetes na equação (2.46) muito menor que o primeiro. Se a aproximação:

$$\int_0^{r_0} r^k \mathbf{f}_{4f} \mathbf{f}_{nl} r^2 dr \approx \int_{r_0}^{\infty} r^k \mathbf{f}_{4f} \mathbf{f}_{nl} r^2 dr$$

é considerada, o coeficiente A_k^q pode ser escrito como:

$$\hat{A}_q^k = \mathbf{r} (2\mathbf{b})^{k+1} \sum_j g_j e^2 \left(\frac{4\mathbf{p}}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{Y_{k,q}(\mathbf{q}_j \mathbf{j}_j)}{R_j^{k+1}}$$

ou seja:

$$\hat{A}_q^k = \mathbf{r} (2\mathbf{b})^{k+1} A_q^k \quad (2.47)$$

onde A_q^k é aquele do modelo de cargas pontuais, o qual contém somente as contribuições dos primeiros vizinhos.

Logo os parâmetros de campo cristalino B_q^k assumem uma forma semelhante:

$$\hat{B}_q^k = r(2b)^{k+1} B_q^k \quad (2.48)$$

O valor do parâmetro b é estimado de acordo com o descrito por MALTA, como sendo:

$$b = \frac{l}{l \pm r} \quad (2.49)$$

onde o sinal positivo se aplica quando $\frac{R}{2b} > r$, que, por exemplo, é o caso do CGGG:Er³⁺, onde os ligantes são oxigênios para as quais a extensão dos orbitais s e p são pequenos.

MALTA, em seu trabalho, assume que para o oxigênio $r_{Ln} > r_L$, isto é, que o centróide da região de “overlap” está mais próxima do oxigênio, o que proporciona $b \approx 0.95$. Usaremos este valor em nosso trabalho, pois no CGGG os ligantes também são oxigênios.

Neste trabalho usaremos este modelo para calcular um conjunto inicial de parâmetros de campo cristalino a partir das posições dos ligantes em torno do íon ativo. E posteriormente usaremos estes parâmetros, juntamente com os de íon livre, como ponto de partida para um ajuste dos níveis de energia do íon Er³⁺ no CGGG, como veremos na seção 5.2 do capítulo 5.

2.3.3 – Método dos Operadores Equivalentes de Stevens

Este método, dentro de suas limitações, é um dos mais convenientes para o cálculo dos elementos de matriz do Hamiltoniano de Campo Cristalino, H_{CC} . Inicialmente usamos este método para calcular os parâmetros de campo cristalino e níveis de energia do estado fundamental do Er³⁺ no CGGG (SANTANA e col., 1998).

Por exemplo, ele serve para o cálculo de parâmetros de campo cristalino empíricos, para cada conjunto de subníveis do multipletto $^4I_{15/2}$ do Er³⁺ no CGGG, atribuídos a sítios diferentes, pois este multipletto se encontra longe

de outros termos, podendo ser considerada a aproximação de Russell-Saunders.

Ele elimina a necessidade de se voltar às funções de um elétron como as usadas nos modelos descritos nas seções anteriores. Isto é feito pelo uso de um “Hamiltoniano equivalente” ao Hamiltoniano H_{CC} , escrito como uma combinação linear de operadores de momento angular, que atuam na parte angular da função de onda no sistema acoplado, ou seja nas funções de onda $|yJJ_z\rangle$.

Este formalismo, baseado no teorema de Wigner Eckart, faz a substituição das coordenadas cartesianas x , y e z no Hamiltoniano (2.27), por componentes de momento angular J_x , J_y e J_z , respeitando as regras de não-comutação, para acoplamento de momento angular.

As regras para determinar os operadores equivalentes foram detalhadas por STEVENS em 1952, e em HUTCHINGS (1964) encontramos uma tabela contendo os operadores equivalentes mais comumente usados e sua notação padrão.

O Hamiltoniano de campo cristalino, escrito em coordenadas cartesianas é relacionado aos operadores equivalentes de Stevens da seguinte maneira:

$$H_{CC} = e \sum_i V(x_i, y_i, z_i) = \sum_{i,k,q} A_k^q f_{kq}(x_i, y_i, z_i) \equiv \sum_{k,q} A_k^q \langle r^k \rangle \mathbf{q}_k O_k^q \quad (2.50)$$

onde para $k=2$, $\mathbf{q}_2 = \mathbf{a}_J$, para $k=4$, $\mathbf{q}_4 = \mathbf{b}_J$, e para $k=6$, $\mathbf{q}_6 = \mathbf{g}_J$, onde usamos a notação padrão para os operadores de Stevens (ver ABRAGAM & BLEANEY, 1970)

Para escrever o Hamiltoniano em termos dos parâmetros de campo cristalino B_k^q , STEVENS faz a seguinte correspondência:

$$B_k^q = A_k^q \langle r^k \rangle \mathbf{q}_k \quad (2.51)$$

logo,

$$H_{CC} = \sum_{k,q} B_k^q O_k^q \quad (2.52)$$

Tabelas contendo os elementos de matriz $\langle J' J'_z | O_k^q | J J_z \rangle$ dos operadores mais usuais são encontradas em HUTCHINGS (1964) e em ABRAGAN & BLEANEY (1970).

No capítulo 5, faremos uso do Hamiltoniano de campo cristalino escrito em função dos operadores equivalentes de Stevens, para a simetria D_{2d} , que vem a ser:

$$H_{cc} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (2.53)$$

como veremos naquele capítulo, os resultados de ajustes considerando somente os níveis de energia do estado fundamental do íon Er^{3+} no CGGG (sem a inclusão do Hamiltoniano de íon livre) são bastante satisfatórios, mostrando-nos que a distorção do dodecaedro onde o Er^{3+} se encontra, é muito importante do ponto de vista de seus efeitos no campo elétrico local do íon Er^{3+} .

Capítulo 3

Materiais e Técnicas Espectroscópicas

Neste capítulo faremos uma breve descrição dos cristais usados neste trabalho, bem como das técnicas espectroscópicas usadas nos experimentos feitos com os garnets $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ e $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+},\text{Er}^{3+}$, com uma especial atenção a espectroscopia de resolução de sítios.

3.1 – Monocristais usados no trabalho

Os cristais usados neste trabalho são monocristais crescidos no laboratório de crescimento de cristais do grupo de Física dos Cristais e Óptica Eletrônica do Instituto de Tecnologia de Massachussets – MIT do Dr. Hans Jensen e, foram gentilmente cedidos pelo professor Dr. Luis Antônio de Oliveira Nunes do Instituto de Física de São Carlos – USP. A técnica utilizada para o crescimento destes cristais foi a “Top-seeded solution”, que é descrita em detalhes por SIMONAITIS (1986).

A Tabela 3.1 contém dados sobre as concentrações, as dopagens e cores dos cristais com os quais trabalhamos nesta tese.

Tabela 3.1 – Cristais garnets CGGG usados nas medidas de espectroscopia óptica desta tese.

<i>Amostra</i>	<i>Composição</i>	<i>Comentários</i>
CGGG: Er^{3+} (#1)	Er: 0.5%	Rosa claro
CGGG: Er^{3+} (#2)	Er: 1.5%	Rosa escuro
CGGG: $\text{Cr}^{3+},\text{Er}^{3+}$ (#3)	Er: <0.5%, Cr: 1%	Verde

Às vezes, para se obter bons cristais laser é necessário introduzir na matriz, junto com o íon terra-rara, responsável pela ação laser, um segundo íon, chamado de íon sensibilizador.

Este íon sensibilizador, geralmente um íon do grupo metal de transição como o Cr^{3+} , tem bandas de absorção largas coincidentes com o nível laser do íon terra-rara, facilitando a transferência de energia para o terra-rara. Por isso estudamos uma amostra duplamente dopada, também.

3.2 – Espectroscopia de absorção óptica

Absorção de luz ocorre quando, um átomo no nível de energia 1 (ver figura 3.1), é excitado por uma onda eletromagnética de energia $h\nu$ igual a diferença de energia entre os níveis 1 e 2, é levado para o nível 2. A taxa de variação de N_2 com o tempo pode ser expressa como:

$$\frac{dN_2}{dt} = -W(N_2 - N_1) - \frac{N_2}{\tau}$$

onde N_1 é a população de átomos no nível 1, N_2 é a população no nível 2, W ($= \sigma F$) é a taxa de absorção, σ é a seção de choque, F é o fluxo de fótons da onda incidente e τ o tempo de decaimento espontâneo do nível 2.

Figura 3.1 – Transição entre dois níveis atômicos esquematizando o processo de absorção.

As medidas de absorção indicam a quantidade de luz absorvida por um cristal em diferentes comprimentos de onda. A intensidade da luz transmitida através de um cristal pode ser expressa como (Lei de Beer-Lambert)

$$I = I_0 \exp(-\alpha \cdot d)$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente, d a espessura da amostra e α o coeficiente de absorção. Estas medidas são feitas em termos da absorbância (ABS), onde $ABS = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$, assim o coeficiente de absorção é expresso por:

$$\alpha = \left(ABS \cdot \ln \frac{10}{d} \right), \quad \alpha = N \cdot \sigma$$

onde N é o número de íons por unidade de volume e σ é a seção de choque de absorção. Esta seção de choque é um parâmetro importante para o cálculo dos coeficientes de Einstein, e para a estimativa do ganho de um meio laser. Deste modo, medidas de absorção é uma poderosa ferramenta para a caracterização de um material com possibilidade de ser útil como meio ativo para laser.

As amostras para este tipo de experimento devem ser bem polidas para se evitar perdas por espalhamento da luz incidente. Os cristais usados neste trabalho foram cortados com 1 milímetro de espessura e depois polidos, com duas faces paralelas e perpendiculares ao eixo [001].

As medidas à temperatura ambiente foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Lambda 900, no Laboratório de Espectroscopia de Sólidos (IFSC-USP).

Para as medidas de absorção, com e sem campo magnético aplicado, utilizamos a montagem representada esquematicamente na figura 3.2, montada no Laboratório de Magneto-Óptica. As amostras foram inseridas em um criostato da Intermagnetics que contém uma bobina magnética supercondutora de NbTi, capaz de gerar campos magnéticos de até 6 Tesla.

Neste tipo de criostato a amostra fica imersa em hélio superfluido a uma temperatura de ~ 2 K. A análise da luz transmitida foi feita por um monocromador Jarrel – Ash de 0.5m (M_1) de distância focal ao qual estava acoplado uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo R636-10 (D_1), a fonte de luz era uma lâmpada de W ou de Xe, os dados obtidos eram enviados a um microcomputador.

Para as medidas realizadas na região do infravermelho, entre 900 e 1600nm, usou-se um monocromador Jarrel-Ash de 0.25m de distância focal juntamente com um detector de germânio da EG&G Judson modelo J16D-60 resfriado com nitrogênio líquido.

Os experimentos de absorção com campo magnético foram realizados com a amostra montada no criostato acima descrito, de modo que o eixo cristalino [001] ficasse paralelo ao campo magnético externo. A resolução dos experimentos de absorção, à temperatura de hélio líquido, foi de 3 cm^{-1} para a região do visível e de 5 cm^{-1} para a região do ultravioleta.

Figura 3.2 - Representação esquemática do aparato experimental usado para as medidas de absorção a baixa temperatura. M_1 é o monocromador, D_1 o detector, E_1 e E_3 são espelhos esféricos e E_2 e E_4 espelhos planos.

3-3 – Espectroscopia de fotoluminescência

Medidas de emissão, ou fluorescência, são feitas excitando a amostra com um feixe luz monocromática e detectando a luz emitida com uma fotomultiplicadora. Para se fazer este tipo de medida, é necessário, contudo, conhecer-se o espectro de absorção da amostra, uma vez que o comprimento de onda de excitação depende das posições das bandas de absorção da impureza contida na amostra cristalina. Neste processo fixa-se o comprimento de onda da luz de excitação que o sistema absorve e varia-se o comprimento de onda de detecção da luz emitida pelo sistema.

Para descrever o processo de fotoluminescência utilizaremos a representação de um sistema atômico de três níveis, mostrado esquematicamente na figura 3.3. Num primeiro passo, elétrons que se encontram no nível 1, com energia E_0 , absorvem fótons de energia $h\nu_1$ sendo, então, promovidos a um estado excitado, nível 2 com energia E_2 . Deste estado, os elétrons decaem não-radiativamente para um terceiro nível com energia E_1 . Os tempos característicos para processos de decaimento não-radiativos são, geralmente, muito menores que aqueles de decaimentos radiativos, neste caso.

Figura 3.3 – Transição entre níveis atômicos esquematizando o processo de luminescência. $h\nu_1$ é a energia do fóton incidente e $h\nu_2$ a energia do fóton emitido.

Para completar-se o processo de fotoluminescência, os elétrons decaem do estado de energia E_1 para o estado de menor energia E_0 (estado fundamental), emitindo um fóton de energia $h\nu_2$, de energia menor que aquela do primeiro passo.

Dois sistemas foram utilizados para as medidas de luminescência, um para medidas com e sem campo magnético externo aplicado e outro somente para medidas sem campo, estes sistemas foram montados respectivamente, nos laboratórios de Magneto-Óptica (LMO) e de Espectroscopia de Sólidos (LES) ambos do IFSC-USP.

A necessidade de se ter montado um segundo sistema para as medidas de luminescência no LES, é justificada por vários fatores, desde o consumo de hélio (maior no criostato do LMO), rapidez das medidas, resolução até a potência do laser de Ar (maior no LES). Laser que posteriormente foi usado como laser de bombeio nas medidas de seletividade de sítios.

A figura 3.4 mostra uma representação esquemática do sistema usado para medidas de fotoluminescência com ou sem campo magnético, no Laboratório de Magneto-Óptica. Este sistema é semelhante

àquele mostrado e discutido em detalhes por CRUZ (1998) em sua tese de doutoramento.

O sistema contém basicamente os mesmos equipamentos usados nas medidas de absorção à baixa temperatura, mostrado na seção anterior, ou seja, um monocromador Jarrel – Ash de 0.5m de distância focal e a ele acoplada a fotomultiplicadora Hamamatsu R636-10, um criostato contendo uma bobina supercondutora de NbTi, um laser de argônio Spectra Physics modelo 166, operando com comprimento de onda igual a 488 nm (20491 cm^{-1}) e um registrador.

Figura 3.4 – Esquema da montagem experimental para medidas de luminescência. E_2 e E_3 são espelhos esféricos, E_1 , E_4 , E_5 e E_6 são espelhos planos, F_1 e F_2 são suportes para filtros M_1 é o monocromador, D_1 o detector, L_1 é uma lente convergente e FP o filtro de prismas.

A temperatura é medida através da pressão de vapor do He, todas as medidas de luminescência realizadas com este aparato experimental foram feitas a temperatura próxima de 2K, com ou sem campo magnético, a resolução foi de 3 cm^{-1} .

O segundo sistema, ainda para medidas de luminescência, foi montado no Laboratório de Espectroscopia de Sólidos, pelo Prof. Dr. Luís Antônio de Oliveira Nunes. O aparato continha um laser de argônio Coherent Innova 400, uma fotomultiplicadora RCA-31034 acoplada a um monocromador duplo de 0.85m de distância focal Spex 1403 e a um amplificador lock-in PAR-128, um criostato de fluxo contínuo de hélio Janis ST-100, o fluxo de hélio mantém a temperatura estável em aproximadamente 5 K. A resolução foi de 1 cm^{-1} . Com este aparato, realizou-se também experimento à temperatura ambiente.

3.4 – Espectroscopia de resolução de sítios

A espectroscopia de resolução de sítios é um tipo especial de espectroscopia laser, é útil se a amostra em estudo contém dois ou mais centros absorvedores em sítios ligeiramente diferentes, que é o caso das amostras que estamos investigando neste trabalho.

Esta técnica pode ser utilizada tanto para a observação da luminescência destes centros após bombeio seletivo de cada uma deles, quanto para o monitoramento destas emissões, o que consiste em espectros de excitação. Para a realização destes experimentos necessita-se de lasers sintonizáveis.

3.4.1 – Luminescência seletiva de sítios

A base da técnica espectroscópica para a seleção de sítios, como citado anteriormente, supõe a existência de pelo menos dois centros absorvedores, cujos níveis de energia estão muito próximos, de tal maneira que os espectros de emissão e absorção apresentem mais transições que o esperado. Utiliza-se então radiação laser suficientemente monocromática a fim de poder-se excitar seletivamente cada um dos centros obtendo seus espectros individuais.

A figura 3.5 mostra um esquema simplificado de níveis de energia de dois centros absorvedores; os centros 1 e 2 possuem os seguintes níveis de energia E_0 , E_2 , E_4 e E_1 , E_3 , E_5 . Várias possibilidades de excitação são usadas neste sistema.

A parte (a) da figura representa uma delas, nesta situação a energia de excitação (1) é coincidente com o nível de energia E_4 do centro 1 e o fóton de resposta (3) terá energia $E_2 - E_4$, o qual é acompanhado por um decaimento não-radiativo (2) entre os níveis de energia E_4 e E_2 . Caso não haja transferência de energia entre os centros, somente aparecerão nos espectros de luminescência transições provenientes do centro 1.

A parte (b) da figura 3.5 ilustra o caso onde é excitado o centro (2). Os processos de decaimento radiativo e não-radiativo são semelhantes àquele descrito no parágrafo anterior para o caso de excitar-se o centro 1, assumindo-se, também, que não haja transferência de energia entre os centros. Caso haja transferência de energia entre os centros em qualquer um dos processos de excitação, observar-se-á nos espectros de luminescência, uma composição das linhas luminescentes vindas dos dois centros ao mesmo tempo.

Figura 3.5 – Diagrama mostrando os elementos envolvidos ao resolver espectros de íons em diferentes centros, ilustrando a técnica de luminescência seletiva de sítios.

A figura 3.6 apresenta um esquema simplificado do aparato experimental utilizado para a realização destes experimentos. Os equipamentos são essencialmente aqueles utilizados para as medidas de fotoluminescência apresentados na seção 3.3 montado no Laboratório de Espectroscopia de Sólidos, tendo como única modificação a fonte de excitação, que agora é um laser de corante da Coherent, o qual opera com o corante Coumarin 540 fornecido pela Exciton, sendo o bombeio realizado pela linha em 488 nm do laser de argônio. A largura de linha do laser de corante é de 2 cm^{-1} .

Figura 3.6 – Esquema simplificado da montagem experimental utilizada para as medidas de luminescência seletiva de sítios e excitação. E_1 , E_2 , E_3 e E_4 são espelhos planos, LC é o laser de corante, LB o laser de bombeio, MCD o monocromador, Lc é uma lente convergente, SC o criostato, FM a fotomultiplicadora, MC o microcomputador, MP um motor de passo. (PECORARO, 1999).

A região espectral de bombeio entre 540 e 545 nm é coincidente com a banda de emissão do corante Coumarin 540, como mostra a figura 3.7. Nesta figura ainda temos as bandas de emissão de outros corantes, dentre eles o DCM, que foi utilizado nas medidas de conversão ascendente de luz, como veremos adiante.

Figura 3.7 – Bandas de emissão dos corantes utilizados. Fonte: catálogo da Spectra-Physics.

3.4.2 – Medidas de excitação

Espectros de excitação são feitos variando-se o comprimento de onda da fonte de bombeio e fixando-se o comprimento de onda de detecção da luz emitida pelo sistema. Em outras palavras, neste tipo de experimento, variamos o comprimento de onda do laser de corante usado como fonte de excitação, enquanto mantínhamos o monocromador fixo em determinados comprimentos de onda correspondentes a algumas emissões do Er^{3+} . No caso o corante utilizado foi a Coumarina 540, na região de 18250 a 18500 cm^{-1} (548 a $540,5 \text{ nm}$), que é a região na qual o corante tem boa eficiência. O aparato experimental usado é, essencialmente, o mesmo montado para se fazer a luminescência seletiva de sítios descrita na seção anterior.

Para variar o comprimento de onda do laser de corante, acoplamos a ele um motor de passo controlado por um microcomputador, onde foram registrados os espectros de excitação (ver figura 3.6).

3.4.3 – Conversão ascendente de luz

A conversão ascendente de luz (*up-conversion*) é uma característica que cristais, vidros e fibras dopados com íons terras-raras podem apresentar. Cristais e vidros quando dopados, por exemplo, com o Er^{3+} e bombeados com luz laser vermelha ou infravermelha, emitem luz verde.

No caso do Er^{3+} em matrizes vítreas ou cristalinas vários processos são responsáveis pelo fenômeno *up-conversion*, dentre eles transferência de energia (TE) e a absorção do estado excitado (ESA – do inglês Excited State Absorption).

Descreveremos aqui, somente um destes mecanismos, já que o objetivo do uso da Conversão Ascendente de Energia neste trabalho, é a sua aplicação como uma técnica auxiliar às outras anteriormente apresentadas, para a seleção de sítios no CGGG.

Isto é, os resultados, das medidas de conversão ascendente de luz, foram usados para completar os conjuntos de linhas de emissão dos estados fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$), que a luminescência seletiva de sítios não proporcionou.

No processo ESA, um íon Er^{3+} é excitado do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, por um laser de frequência ω , para estado excitado $^4\text{F}_{9/2}$ pela absorção de um fóton deste laser. A partir deste estado excitado o íon pode decair não-radiativamente para algum estado com um tempo de vida maior que aquele do $^4\text{F}_{9/2}$.

Com o íon Er^{3+} em algum destes estados excitados, um outro fóton do laser de corante com a mesma frequência é absorvido, levando o sistema para um outro estado excitado, com energia maior que a do $^4\text{F}_{9/2}$.

Em nosso caso os íons Er^{3+} são excitados por um laser de corante DCM ($655\text{nm} - 15267\text{cm}^{-1}$) que é bombeado por um laser de argônio. A figura 3.8 ilustra o processo de “up-conversion” através do mecanismo ESA para o caso do Er^{3+} .

Figura 3.8 – Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} e mecanismos de absorção do estado excitado (ESA) para luminescência de conversão ascendente de luz (up-conversion) no CGGG.

Capítulo 4

Espectroscopia do Íon Er^{3+} em $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e em $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$

Neste capítulo, apresentaremos os espectros de absorção e luminescência para o íon Er^{3+} no $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (CGGG). A disposição dos resultados experimentais se dará como o descrito abaixo.

Em primeiro lugar, na *seção 4.1*, serão mostrados os resultados das medidas de absorção do íon Er^{3+} no CGGG e no CGGG:Cr, às temperaturas ambiente (300 K) e de hélio líquido bombeado (1.8 K), sem a aplicação de campo magnético externo.

Logo em seguida, na *seção 4.2*, mostraremos os espectros e resultados de luminescência fotoestimulada, correspondentes às transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ do íon érbio, obtidos tanto a temperatura ambiente quanto a baixa temperatura (4.6K) .

A finalidade destes experimentos de absorção e luminescência, é de se determinar a posição dos níveis de energia da configuração $4f^{11}$ do íon érbio trivalente nestes cristais.

Na *seção 4.3*, apresentaremos os resultados referentes à Espectroscopia de Resolução de Sítios, onde usamos as técnicas de bombeio seletivo e conversão ascendente de luz, como descritas no capítulo 3, sempre com medidas à temperatura de 4.6K, como técnicas complementares, com a finalidade de se separar os níveis de energia correspondentes aos vários centros não equivalentes, que o érbio ocupa no CGGG, que é um dos principais objetivos deste trabalho.

Durante este estudo trataremos especialmente da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (545 nm). A vantagem do estudo desta transição está no fato de que o espectro de absorção do multipletto $^4\text{S}_{3/2}$, dentre todos os outros, foi aquele que apresentou uma melhor resolução, com 10 linhas bem definidas.

Outro aspecto relacionado à escolha desta transição, para o estudo dos centros não equivalentes do érbio no CGGG, é o fato de que ela se situa na região verde do espectro de luz (~550nm), a qual é de interesse

para a construção de lasers de estado sólido, baseados no processo de conversão ascendente de luz, sendo que sua excitação pode se dar tanto no infravermelho próximo quanto no vermelho (ver capítulo 3).

A determinação dos parâmetros de campo cristalino do íon Er^{3+} em cada um dos sítios não-equivalentes do CGGG, se dará no Capítulo 5, através dos modelos apresentados no Capítulo 2.

4.1 – Absorção

Em geral, o espectro de absorção do íon Er^{3+} em cristais de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (CGGG) e em outros cristais garnets é formado por conjuntos de linhas estreitas, correspondentes às transições dipolares elétricas forçadas, que são as predominantes neste caso, (ver Capítulo 2) entre os subníveis de energia da configuração $4f^N$.

As energias das transições entre o multipletto fundamental $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} e os vários multipletos excitados da configuração $4f^{11}$, podem ser obtidas a partir dos espectros de absorção.

Outra informação que estes espectros proporcionam é a probabilidade de transição entre o estado fundamental da configuração $4f^{11}$ e cada estado excitado, a partir das intensidades de linha das diversas bandas dos espectros.

Mostraremos, em primeiro lugar, os espectros de absorção, os subníveis de energia da configuração $4f^{11}$ do íon Er^{3+} no CGGG e no CGGG: Cr^{3+} , à baixa temperatura ($\sim 1,8\text{K}$). Em seguida, faremos uma comparação dos possíveis efeitos relacionados às diferentes concentrações de érbio e a presença do íon Cr^{3+} no CGGG.

4.1.1 - Espectros de absorção à temperatura ambiente

Nas figuras 4.1 e 4.2 são mostrados os espectros de absorção à temperatura ambiente das amostras CGGG:Er (amostra #1) e CGGG:Er,Cr (amostra #3), respectivamente. As medidas de absorção mostram a mesma estrutura de linhas para diferentes concentrações de Er^{3+} . Sendo que o espectro da amostra duplamente dopada mostra ainda as bandas de absorção do íon Cr^{3+} .

Figura 4.1 – Espectro de absorção óptica a temperatura ambiente para o $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$.

Figura 4.2 – Espectro de absorção óptica a temperatura ambiente para o $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$.

Pode-se observar nestas figuras grupos de linhas no intervalo espectral de 5000 a 30000 cm^{-1} , associadas a transições desde o multipletto fundamental $^4I_{15/2}$ aos distintos multipletos excitados.

Observa-se que o coeficiente de absorção do espectro correspondente à amostra duplamente dopada (figura 4.2), se reduz a aproximadamente à metade daquele correspondente a amostra dopada somente com o érbio (figura 4.1). Isto é devido tanto à diferença de concentração de érbio existente nas duas amostras, quanto à absorção do Cr^{3+} na amostra duplamente dopada.

4.1.2 - Espectros de absorção a baixa temperatura

Espectros de absorção dos cristais CGGG:Er e CGGG:Er,Cr, amostras #1 e #3 respectivamente, foram obtidos à temperatura de, aproximadamente 1,8 K, no intervalo de 6000 cm^{-1} a aproximadamente 30.000 cm^{-1} , com o intuito de se encontrar os níveis de energia do íon Er^{3+} neste dois cristais, os quais, como veremos, tem valores de energia muito próximos.

Não usamos a amostra #2, porque devido a sua alta concentração de érbio, não foi possível detectar a passagem de luz através da amostra.

Como mencionamos anteriormente, a simetria local associada aos íons terras-raras no CGGG é, preferencialmente, D_2 (CALDIÑO e col., 1993). Para esta simetria, o campo cristalino quebra as degenerescências dos níveis de energia, exceto aqueles dos dubletos de Kramers, em $(2J+1)/2$ subníveis Stark, duplamente degenerados.

$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ e $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+},\text{Cr}^{3+}$

Nas Figuras 4.3 e 4.4 são mostrados os espectros de absorção do estado fundamental até os multipletos excitados, do íon Er^{3+} no CGGG e no CGGG:Cr, respectivamente, compreendidos no intervalo de 6000 a 30.000 cm^{-1} (1.600 a 333 nm). Os subníveis do estado fundamental do érbio, $^4I_{15/2}$, foram obtidos a partir das análises dos resultados de experimentos de lumi-

Figura 4.3 – Espectros de absorção detalhados a baixa temperatura (1.8K) para as distintas transições Stark $^4I_{15/2} \rightarrow ^{2S+1}L_J$ observadas para o íon Er^{3+} no $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (amostra #1).

Figura 4.4 – Espectros de absorção detalhados a baixa temperatura (1.8K) para as distintas transições Stark ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^{2S+1}L_J$ observadas para o íon Er^{3+} no $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ (amostra #3).

nescência do estado excitado $^4S_{3/2}$ para o fundamental, os quais mostraremos na seção 4.2.

Observa-se, nos distintos grupos de linhas de absorção associados às transições do estado fundamental $^4I_{15/2}$ aos diversos multipletos excitados, que o número delas é maior do que os $(J+1/2)$ subníveis Stark, duplamente degenerados, esperados; isto mostra a existência de vários sítios ópticos não-equivalentes ocupados pelos íons érbio no cristal, o que está de acordo com os resultados obtidos por CALDIÑO e col. (1993) ao estudarem o sistema $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$. A Tabela 4.1 mostra a quantidade de subníveis Stark esperados e observados para as amostras.

Tabela 4.1 – Número de níveis de energia para J semi-inteiro, esperados e observados.

Termo	Número de Estados	
	Esperado	Observado
$^{2S+1}L_J$		
$^4I_{15/2}$	8	0
$^4I_{13/2}$	7	12
$^4I_{11/2}$	6	3
$^4I_{9/2}$	5	9
$^4F_{9/2}$	5	16
$^4S_{3/2}$	2	10
$^2H_{11/2}$	6	14
$^4F_{7/2}$	4	12
$^4F_{5/2}$	3	5
$^4F_{3/2}$	2	5
$^2H_{9/2}$	5	11
$^4G_{11/2}$	6	14
$^4G_{9/2}$	5	10
$^2K_{15/2}$	8	7

Ao compararmos os espectros das duas amostras notamos:

- um ligeiro deslocamento de alguns dos subníveis de energia, o que possivelmente se deve às diferentes vizinhanças em torno do íon érbio (ver tabela 4.3);
- os espectros de alguns multipletos apresentam menos linhas que o esperado (ver tabela 4.1), devido, provavelmente, à largura destas linhas, o que provoca superposição das mesmas;
- uma inversão na intensidade das linhas centrais (E_5 e E_6) nos espectros de absorção do multipletto $^4S_{3/2}$, nas figuras 4.3 e 4.4;

- as linhas de todos os espectros de absorção do Er^{3+} na amostra co-dopada com cromo trivalente, são, em todos os casos, mais estreitas do que aquelas provenientes da amostra dopada somente com érbio; isto pode ser devido a diferença de concentração de érbio nas duas amostras (ver tabela 3.1), a uma melhor qualidade da amostra, ou ainda a absorção do Cr^{3+} , o que proporcionou espectros mais bem resolvidos,
- marcantes diferenças nas intensidades relativas foram observadas na comparação dos espectros de absorção de um mesmo multipletto entre as duas amostras, o que, também, pode-se atribuir às diferentes concentrações do íon érbio nas amostras usadas.

Figura 4.5 – Níveis de energia para o Er^{3+} no $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. A seta 1 indica a energia de excitação, as setas 2, 3 e 4 indicam as transições radiativas (como descritas na seção 4.2) e as de linha pontilhada as transições não-radiativas.

Deve-se ainda mencionar que só foi possível identificar níveis de energia do érbio no CGGG com energia abaixo de 30.000cm^{-1} (333 nm) devido às condições experimentais, pois o cristal fica opaco nesta região do espectro óptico, não permitindo a passagem de luz para o detector.

Na figura 4.5 é mostrado um esquema de níveis de energia para o íon Er^{3+} no CGGG, obtido a partir das medidas de absorção óptica, as energias correspondem ao centro de gravidade, ver tabela 4.2 na próxima seção, de cada um dos multipletos, listados na tabela 4.2, considerando todas as linhas observadas em cada um deles.

4.2 – Luminescência Fotoestimulada

Com o intuito de obter-se informações acerca do caráter radiativo-não-radiativo dos diferentes estados do íon Er^{3+} e, também, de determinar as energias dos subníveis do estado fundamental do érbio, $^4\text{I}_{15/2}$, e primeiro estado excitado, $^4\text{I}_{13/2}$, em nossos cristais, registramos espectros de emissão correspondentes às transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (indicada pela seta 4 na figura 4.5), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (seta 3, fig. 4.5) e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (seta 2, fig. 4.5).

A fonte de excitação foi um laser de argônio sintonizado no comprimento de onda de 488 nm (20492 cm^{-1}), a qual passaremos a chamar de luminescência 488, na região visível do espectro de luz, ressonante com a transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ (seta 1, fig. 4.5). Os experimentos descritos nesta seção foram feitos nas temperaturas ambiente e a baixa temperatura (4.6K) no Laboratório de Espectroscopia de Sólidos (IFSC-USP).

Segundo o esquema de níveis de energia mostrado na figura 4.5, são muitos os níveis de energia alcançáveis com a fonte de excitação usada, sendo observadas as transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, situadas na região espectral visível: 22.000 a 15.000 cm^{-1} (454 a 666 nm). Nas figuras 4.6 e 4.7, são mostrados espectros de emissão referentes às transições $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, centradas, respectivamente, em 18181 cm^{-1} e em 15150 cm^{-1} .

Nestas figuras os espectros com linhas tracejadas correspondem àqueles conseguidos à temperatura ambiente e os de linha

contínua são os tomados à temperatura de hélio líquido; nestes experimentos usamos as três amostras como descritas no capítulo 3.

Os espectros de emissão correspondentes às duas transições analisadas, são muito similares do ponto de vista de suas estruturas, quantidade e larguras das linhas, apresentando picos coincidentes em energia.

Nota-se nos espectros de baixa temperatura destas duas transições (figuras 4.6 e 4.7) um conjunto de oito linhas espectrais bem definidas em cada um deles, correspondendo ao número de subníveis Stark (ver Tab. 4.1) do estado fundamental, $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , pois aqui, somente um dos vários sítios ocupados pelos íons érbio foi excitado, o qual posteriormente será identificado por sítio B.

Figura 4.6 – Espectros de emissão da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (sítio B). (a) amostra #1, (b) amostra #2 e (c) amostra #3. Comprimento de onda da excitação: 488 nm (20492 cm⁻¹).

Na figura 4.8 podemos ver os espectros correspondentes à transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, os quais estão centrados em 11655 cm⁻¹ (858 nm).

Deve-se mencionar que no caso da amostra duplamente dopada com cromo e érbio, foi plotado somente o espectro de baixa temperatura, nas figuras 4.5 e 4.8, uma vez que em seu correspondente à temperatura ambiente, as linhas de emissão, das referidas transições, aparecem superpostas a uma larga emissão proveniente dos íons Cr^{3+} contidos naquela amostra

A partir destes espectros pudemos determinar os níveis de energia do primeiro estado excitado do íon Er^{3+} no CGGG, isto é, o multipletto $^4I_{13/2}$.

Figura 4.7 – Espectros de emissão da transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. (a) amostra #1, (b) amostra #2 e (c) amostra #3.

As muitas linhas extras que são observadas nos espectros a 300K, têm sua origem nos níveis termicamente populados dos multipletos envolvidos nas transições estudadas. Os experimentos de luminescência a baixa temperatura mostram a estrutura de um sítio somente, que

chamaremos de sítio B (absorção em 18326 cm^{-1}), em comparação com o que nos proporcionou o espectro de absorção do multipletto $^4S_{3/2}$, como pudemos ver na seção anterior.

Nota-se, também, nestes espectros, principalmente naqueles da figura 4.8, corresponde à excitação do centro B do multipletto $^4S_{3/2}$.

Comparando os espectros da figura 4.8, se observa que aquele correspondente ao da amostra que têm Cr^{3+} , ou seja, o de menor concentração de Er^{3+} , há uma melhor resolução das linhas de emissão do érbio. Neste estágio do trabalho não podemos afirmar que isto se deva a centros ópticos ligados ao cromo.

Figura 4.8 – Espectros de emissão da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. (a) amostra #1, (b) amostra #2 e (c) amostra #3.

Tabela 4.2 – Níveis de energia e centros de gravidade para o $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{Er}^{3+}$ e $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. Unidade: cm^{-1} .

Multipletos	Designação (a)	Energia	Centro de Gravidade	Energia	Centro de Gravidade
		$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$		$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	
$^4\text{I}_{15/2}$ (b)	Z_1	0(a)	248	0(a)	249
	Z_2	39		42	
	Z_3	61		60	
	Z_4	94		99	
	Z_5	330		333	
	Z_6	391		395	
	Z_7	507		497	
	Z_8	559		564	
$^4\text{I}_{13/2}$	Y_1	6503	6700	6560(b)	6676
	Y_2	6561		6592	
	Y_3	6586		6600	
	Y_4	6603		6617	
	Y_5	6616		6724	
	Y_6	6718		6766	
	Y_7	6739		6874	
	Y_8	6750			
	Y_9	6777			
	Y_{10}	6815			
	Y_{11}	6845			
	Y_{12}	6887			
$^4\text{I}_{11/2}$	A_1	10264	10344	10265	10345
	A_2	10354		10355	
	A_3	10415		10417	
$^4\text{I}_{9/2}$	B_1	12322	12512	12322	12502
	B_2	12332		12333	
	B_3	12512		12514	
	B_4	12524		12524	
	B_5	12530		12531	
	B_6	12541		12540	
	B_7	12564		12565	
	B_8	12583		12582	
	B_9	12606		12608	
$^4\text{F}_{9/2}$	D_1	15246	15372	15244	15387
	D_2	15261		15278	
	D_3	15277		15294	
	D_4	15284		15315	
	D_5	15293		15323	
	D_6	15313		15333	
	D_7	15323		15343	
	D_8	15333		15364	
	D_9	15340		15401	
	D_{10}	15364		15471	
	D_{11}	15398		15478	
	D_{12}	15471		15505	
	D_{13}	15479		15521	

	D ₁₄	15506		15547	
	D ₁₅	15520			
	D ₁₆	15547			
⁴ S _{3/2}	E ₁	18314	18375	18311	18375
	E ₂	18326		18323	
	E ₃	18340		18340	
	E ₄	18349		18352	
	E ₅	18361		18363	
	E ₆	18376		18378	
	E ₇	18404		18402	
	E ₈	18415		18415	
	E ₉	18420		18423	
	E ₁₀	18445		18441	
² H _{11/2}	F ₁	19096	19235	19095	19244
	F ₂	19113		19112	
	F ₃	19122		19123	
	F ₄	19139		19139	
	F ₅	19158		19158	
	F ₆	19170		19170	
	F ₇	19179		19179	
	F ₈	19188		19189	
	F ₉	19326		19326	
	F ₁₀	19338		19339	
	F ₁₁	19347		19347	
	F ₁₂	19361		19359	
	F ₁₃	19371		19362	
	F ₁₄	19387		19376	
	F ₁₅			19387	
⁴ F _{7/2}	G ₁	20475	20601	20472	20604
	G ₂	20494		20506	
	G ₃	20507		20520	
	G ₄	20520		20549	
	G ₅	20555		20555	
	G ₆	20570		20568	
	G ₇	20584		20584	
	G ₈	20647		20646	
	G ₉	20691		20690	
	G ₁₀	20706		20707	
	G ₁₁	20716		20716	
	G ₁₂	20737		20738	
⁴ F _{5/2}	H ₁	22193	22255	22191	22262
	H ₂	22203		22219	
	H ₃	22221		22243	
	H ₄	22244		22253	
	H ₅	22257		22275	
	H ₆	22290		22285	
	H ₇	22305		22304	
	H ₈	22325		22325	
⁴ F _{3/2}	I ₁	22558	22622	22582	22639

	I ₂	22583	22615
	I ₃	22614	22672
	I ₄	22671	22686
	I ₅	22684	
² H _{9/2}	K ₁	24424	24615
	K ₂	24441	
	K ₃	24457	
	K ₄	24578	
	K ₅	24596	
	K ₆	24625	
	K ₇	24735	
	K ₈	24752	
	K ₉	24781	
	K ₁₀	24815	
⁴ G _{11/2}	L ₁	26202	26417
	L ₂	26227	
	L ₃	26266	
	L ₄	26287	
	L ₅	26328	
	L ₆	26347	
	L ₇	26361	
	L ₈	26460	
	L ₉	26520	
	L ₁₀	26520	
	L ₁₁	26538	
	L ₁₂	26550	
	L ₁₃	26564	
	L ₁₄	26578	
	L ₁₅	26616	
² G _{9/2}	M ₁	27315	27474
	M ₂	27339	
	M ₃	27363	
	M ₄	27387	
	M ₅	27462	
	M ₆	27499	
	M ₇	27525	
	M ₈	27555	
	M ₉	27620	
	M ₁₀	27673	
² K _{15/2}	N ₁	27760	27995
	N ₂	27835	
	N ₃	27916	
	N ₄	28037	
	N ₅	28104	
	N ₆	28135	
	N ₇	28177	

(a) Esta notação é a usada por KRUPKE e col. (1963) para designar os multipletos. (b) Dados dos experimentos de luminescência.

4.3 - Espectroscopia de Resolução de Sítios

Ao incorporarmos íons Er^{3+} em cristais de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (CGGG), como já o dissemos no capítulo 1, eles substituem íons de Ca^{2+} , em sítios de simetria pontual D_2 na matriz cristalina. O campo cristalino a que o íon dopante está submetido quebra a degenerescência da configuração $4f^{11}$ resultando, para a referida simetria pontual, em 182 subníveis de energia duplamente degenerados.

Nas seções anteriores mostramos resultados de medidas de absorção e luminescência, a partir das quais pudemos determinar a posição dos vários multipletos desta configuração. As bandas de absorção das transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^{2S+1}L_J$ dos espectros, mostraram estruturas adicionais à simetria D_2 em diversas transições entre os subníveis Stark.

Estas estruturas são devidas, não somente ao desdobramento por campo cristalino mas, também, à presença de mais de um sítio ópticamente não-equivalente dos íons Er^{3+} .

Nesta seção, com a finalidade de determinarmos a estrutura dos níveis de energia do íon Er^{3+} no CGGG, associados aos diversos centros ópticos não-equivalentes, realizamos experimentos de luminescência com excitação seletiva, excitação e conversão ascendente de energia para estudarmos as emissões da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, estas técnicas espectroscópicas foram descritas no capítulo 3.

A escolha desta transição se deve às características do multipletto $^4S_{3/2}$, que é um quadrupletto desdobrado pelo campo cristalino em dois dupletos de Kramers, devendo, portanto, proporcionar apenas duas linhas no espectro de absorção, em baixa temperatura. A figura 4.9 (c), mostra o espectro de absorção do íon Er^{3+} no garnet $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (PAPPALARDO, 1963), no qual o Er^{3+} substitui o Y^{3+} não sendo necessária a compensação de cargas, e portanto não há a formação de centros ópticos não equivalentes.

No entanto, os espectros de absorção, a baixa temperatura, deste multipletto, como pudemos ver na figura 4.3, da seção 4.1 deste capítulo, apresentaram um conjunto de dez linhas, sugerindo a presença de, pelo menos, cinco centros ópticos não-equivalentes, os quais estudaremos a partir dos experimentos de espectroscopia seletiva.

As análises foram realizadas nos cristais #1 (CGGG:Er³⁺ - 0,5%) e #3 (CGGG:Cr³⁺,Er³⁺ - <0,5%), com o objetivo de determinarmos os níveis de energia do íon érbio nos diversos centros e ainda observar possíveis efeitos da presença do cromo associado tanto, ao desdobramento dos diferentes multipletos nos subníveis Stark, quanto a possíveis interações entre os dois íons.

Figura 4.9 - Espectro de absorção do garnet Y₃Ga₅O₁₂:Er³⁺. (a) Espectro a temperatura ambiente, (b) a 78 K e (c) a 4.2K onde são mostradas as duas linhas, E₁ e E₂, resultante do desdobramento do multipletto ⁴S_{3/2} (PAPPALARDO, 1963).

Realizamos experimentos de luminescência seletiva, bombeando seletivamente cada uma das dez linhas de absorção do multipletto ⁴S_{3/2}, registrando em seguida as emissões. Estes experimentos foram realizados a 5.6 K.

Com este experimento pôde-se obter informações espectrais úteis para a interpretação correta da separação de sítios. Nas figuras 4.10 e 4.11 são mostrados os espectros de luminescência com bombeio seletivo da transição ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}, com comprimentos de onda de bombeio desde 546 nm (18314 cm⁻¹) até 542 nm (18445 cm⁻¹), das amostras #1 e #3, respectivamente.

Figura 4.10 – Espectros de luminescência com bombeio seletivo da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} no CGGG:Er após excitação direta do multiplete $^4S_{3/2}$. As energias de excitação usadas estão escritas em cada espectro.

Figura 4.11 – Espectros de luminescência com bombeio seletivo da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} no CGGG:Cr,Er após excitação direta do multipletto $^4S_{3/2}$. As energias de excitação usadas estão escritas em cada espectro.

Uma análise detalhada destes espectros mostra claramente a presença de diversos centros não-equivalentes ocupados pela impureza terra-rara. Nota-se que, à medida que aumentamos a energia de bombeio, mais centros do Er^{3+} são excitados e mais “ricos” em transições, a partir destes centros, vão ficando os espectros de luminescência.

Vemos também que, o último pico, o de maior energia, em cada um destes espectros não são mostrados, pois eles não podem ser medidos por ficarem muito próximos à linha do laser.

O espectro de luminescência seletiva com energia de excitação igual à do segundo pico de absorção do multipletto $^4\text{S}_{3/2}$ situado em 18326 cm^{-1} , é bastante semelhante ao espectro de luminescência 488, $\lambda_b = 488\text{ nm}$, mostrado na figura 4.6, da seção 4.3, possibilitando-nos identificar todo o conjunto de oito linhas ao superpormos os dois espectros, como mostrado na figura 4.12 e ainda dizer que este nível em 18326 cm^{-1} (E_2) é o responsável por aquela forte emissão observada na figura 4.6. Os níveis de energia deste sítio B, associados aos multipletos $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ encontram-se listados na Tabela 4.3.

Figura 4.12 – Espectros de luminescência (linha contínua) e luminescência com bombeio seletiva (linha tracejada) da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} no CGGG:Er após excitação direta do multipletto $^4\text{S}_{3/2}$. As energias de excitação usadas estão escritas na figura.

Devido à complexidade dos espectros de luminescência seletiva, que só nos permitiram identificar e separar as transições provenientes de um sítio apenas, sítio B, usamos como técnica auxiliar a Espectroscopia de Conversão Ascendente de Luz, mais conhecida como Up-Conversion, no auxílio da determinação dos níveis de energia dos outros centros não-equivalentes ocupados pelos íons Er^{3+} no cristal CGGG. Este fenômeno de “up-conversion”, foi descrito no capítulo 3.

Ao realizar-se a excitação com o laser de corante na região de 657 a 650 nm (15220 a 15385 cm^{-1}), região na qual se situam os níveis de energia do multipletto $^4\text{F}_{9/2}$, obtemos emissões a partir do multipletto $^4\text{S}_{3/2}$ na região de 545 a 565 nm.

Na figura 4.13 são mostrados espectros de emissão da transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, após excitação do multipletto $^4\text{F}_{9/2}$ com comprimentos de onda 657, 655 e 652 nm (15221 , 15267 e 15337 cm^{-1} , respectivamente), correspondentes às transições $Z_1 \rightarrow D_1$, $Z_1 \rightarrow D_2$ e $Z_1 \rightarrow D_8$ deste mesmo multipletto.

Figura 4.13 – Espectros de emissão de “up-conversion” para a transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, com diferentes energias de bombeio.

Podemos ver que para as três energias de excitação os espectros de emissão apresentam uma dependência com relação à energia de bombeio, permitindo-nos observar, mais uma vez, a presença de mais de um centro óptico para os íons Er^{3+} , e que o bombeio em 15221 cm^{-1} excita somente um destes centros.

Observa-se no espectro com $\lambda_b = 15221\text{ cm}^{-1}$, o aparecimento de um conjunto bem definido de oito linhas de acordo com o desdobramento do estado fundamental $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} . Este espectro é muito similar àquele obtido nos experimentos de luminescência seletiva com $\lambda_b = 18314\text{ cm}^{-1}$, no qual a excitação foi realizada diretamente no multipletto $^4S_{3/2}$; comparando estes dois espectros, figura 4.14, pudemos identificar um segundo conjunto de oito linhas de emissão, provenientes, agora, do nível de energia mais baixo do estado $^4S_{3/2}$.

Figura 4.14 – Comparação entre os espectros de luminescência com bombeio seletivo, $\lambda_b = 18314\text{ cm}^{-1}$, correspondente a excitação do sítio A (E_1), linha contínua, e de “up-conversion”, $\lambda_b = 15221\text{ cm}^{-1}$, linha tracejada, da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Os números de 1 a 8 mostram as posições do conjunto de oito linhas do sítio A.

Os níveis de energia deste sítio, ao qual chamamos de sítio A, associados aos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$, também se encontram listados na Tabela 4.3.

A identificação dos níveis de energia dos outros sítios foi um tanto mais complicadas, uma vez que os espectros de luminescência seletiva, após excitação direta do multipletto $^4S_{3/2}$, contém, não apenas suas próprias emissões, mas também pelas emissões provenientes dos níveis energia correspondentes aos outros sítios.

Contudo após superpormos os espectros de emissão com bombeio seletivo, com as energias de bombeio correspondentes aos picos de absorção do estado $^4S_{3/2}$ em 18340 e 18415 cm^{-1} , linhas E_3 e E_8 respectivamente, podemos ver que eles são muito similares àquele obtido pela técnica de “up-conversion” com energia de bombeio em 15267 cm^{-1} , linha D_3 do nível $^4F_{9/2}$, como mostra a figura 4.15. Tal comparação destes três espectros permitiu-nos separar mais um conjunto de linhas (Sítio C), associado aos diferentes subníveis Stark do multipletto fundamental do íon érbio (Tab. 4.3).

Figura 4.15 – Comparação entre os espectros de luminescência com bombeio seletivo, $\lambda_b = 18340\text{ cm}^{-1}$ (E_3), linha tracejada, e 18415 cm^{-1} (E_8), linha pontilhada, correspondentes à excitação do sítio C e de “up-conversion”, $\lambda_b = 15267\text{ cm}^{-1}$, linha contínua, da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. As linhas verticais mostram as posições do conjunto das oito linhas espectrais do sítio C.

Procedendo de maneira semelhante, com relação aos espectros com bombeios em 15337 cm^{-1} (up-conversion), 18349 cm^{-1} (luminescência seletiva), podemos identificar as transições correspondentes ao sítio D e calcular os níveis de energia do estado fundamental, $^4I_{15/2}$, e do estado excitado $^4S_{3/2}$.

As figuras 4.16 (a) e (b), mostram os espectros de luminescência seletiva referentes aos bombeios em 18368 cm^{-1} (E_5), 18376 cm^{-1} (E_6) e 18445 cm^{-1} (E_{10}) ampliados em duas regiões, de modo a podermos notar que o espectro correspondente ao bombeio em 18445 cm^{-1} é uma composição dos espectros correspondentes aos bombeios em 18368 cm^{-1} e 18376 cm^{-1} , ou seja, a linha E_{10} do espectro de absorção está associada a dois centros não-equivalentes, aos quais chamaremos de centros E e F, respectivamente.

Espectros e análises semelhantes foram ainda obtidos e feitos para a amostra #3, o que nos possibilitou construir a tabela 4.3.

Achamos desnecessário mostrar aqui as comparações entre os espectros de emissão usando as técnicas, luminescência 488, luminescência seletiva de sítios, “up-conversion”, correspondentes à amostra #3, porque eles são semelhantes àqueles da outra amostra, e o resultado é mostrado na tabela 4.3 a qual contém os níveis de energia do estado fundamental do íon Er^{3+} em cada um dos seis centros não equivalentes por ele ocupado no CGGG.

Uma comparação entre os níveis de energia dos vários sítios existentes nas duas amostras, listados na tabela 4.3, nos mostra que a presença do íon Cr^{3+} , na amostra duplamente dopada, praticamente não afeta as posições das energias do íon Er^{3+} nesta amostra, quando os confrontamos com o da amostra #1. As pequenas diferenças existentes estão dentro do erro experimental.

Vimos até agora que, os resultados de luminescência seletiva e “up-conversion”, possibilitaram-nos identificar apenas os níveis de energia do estado fundamental, $^4I_{15/2}$, do Er^{3+} , ocupando seis centros não-equivalentes no CGGG; mas estes mesmos resultados não foram capazes de nos mostrar quais são os pares de níveis de energia correspondente à absorção do estado $^4S_{3/2}$, salvo aqueles correspondentes aos centros C (18340 cm^{-1} e 18415 cm^{-1}), E (18368 cm^{-1} e 18445 cm^{-1}) e F (18376 cm^{-1} e 18445 cm^{-1}).

Figura 4.16 – Comparação entre os espectros de luminescência seletiva, $\lambda_b = 18368 \text{ cm}^{-1}$ (E_5), linha tracejada, 18376 cm^{-1} (E_6), linha pontilhada, e 18445 cm^{-1} (E_{10}), linha contínua correspondentes à excitação dos sítios E e F, da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Então com a finalidade de identificar os outros pares de níveis de energia do estado $^4S_{3/2}$, realizamos experimentos de excitação, onde monitoramos algumas das linhas de luminescência provenientes dos experimentos de luminescência seletiva. A figura 4.17 mostra alguns dos espectros de excitação após o monitoramento de algumas das linhas de luminescência dos centros não-equivalentes do Er^{3+} no CGGG.

Tabela 4.3 – Níveis de energia experimentais do estado fundamental, $^4I_{15/2}$, do íon Er^{3+} no CGGG, obtidos após a espectroscopia seletiva de sítios. Todas as energias estão expressas em unidades de cm^{-1} .

	Sítio A		Sítio B		Sítio C		Sítio D		Sítio E		Sítio F	
Am.	#1	#3	#1	#3	#1	#3	#1	#3	#1	#3	#1	#3
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	38	38	39	40	33	33	52	51	52	53	60	69
3	64	68	59	60	46	46	80	80	72	72	74	76
4	86	90	93	90	91	92	106	108	100	101	110	107
5	331	333	327	328	385	382	363	361	420	423	304	300
6	344	340	392	388	428	430	414	415	518	517	468	467
7	516	522	510	516	498	498	550	552	534	535	522	522
8	564	566	557	560	566	566	592	592	620	623	658	657

Podemos notar que ao se monitorar a linha de luminescência em 17746 cm^{-1} , figura 4.17(a), aquela de mais baixa energia no espectro mostrado na figura 4.14, vemos somente dois picos no espectro de excitação um em 18326 cm^{-1} (E_2) e outro em 18404 cm^{-1} (E_7), nos levando a concluir que as absorções do multipeto $^4S_{3/2}$ com estas energias são de um mesmo centro.

Figura 4.17 – Espectros de excitação do Er^{3+} no CGGG, transição: $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$. Na figura (a) foi monitorada a linha de luminescência em 17746 cm^{-1} (sítio B). Na figura (b) foi monitorada a linha de luminescência em 17774 cm^{-1} (sítio D). Temperatura: 5.6 K.

A figura 4.17(b) mostra o espectro de excitação da linha de luminescência situada em 17774 cm^{-1} , sendo esta linha a de mais baixa energia no espectro de luminescência seletiva mostrado na figura 4.12; neste espectro

de excitação podemos ver claramente a presença de dois picos centrados em 18349 (E_4) e 18420 cm^{-1} (E_9), os quais formam o par de níveis correspondente ao sítio D, quanto ao par da linha de mais baixa energia absorção do sítio A.

Com estes resultados e análises dos espectro obtidos com os experimentos de luminescência seletiva, conversão ascendente de luz e de excitação, foi possível construir o gráfico mostrado na figura 4.18(a), o qual traz os pares das linhas de absorção do multipletto $^4S_{3/2}$, correspondentes aos $m_J = \pm 1/2$ e $m_J = \pm 3/2$, enquanto a figura 4.18(b) nos mostra a distribuição dos sítios no espectro de absorção do multipletto $^4S_{3/2}$.

Figura 4.18 – (a) Níveis de energia do estado excitado $^4S_{3/2}$, do íon Er^{3+} no CGGG, após a espectroscopia seletiva de sítios. (b) Distribuição dos sítios no multipletto $^4S_{3/2}$.

Capítulo 5

Parâmetros de Íon Livre e de Campo Cristalino para o Íon Er^{3+} no $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

A partir dos resultados obtidos com os experimentos de luminescência convencional, espectroscopia seletiva de sítios, “up-conversion” e excitação, descritos no capítulo anterior, podemos obter os níveis de energia, parâmetros de íon livre e de campo cristalino de seis dos sítios ocupados pelos íons érbio no CGGG.

Como já dissemos anteriormente a estrutura garnet engloba três sítios diferentes para os cátions; são sítios de coordenação tetraédrica (a), octaédrica [d] e dodecaédrica {c}, ocupados, respectivamente, pelos cátions germânio, gálio e cálcio.

O sítio {c}, ocupado no CGGG pelos íons Ca^{2+} , é o centro de um dodecaédro triangular de oxigênios, com número de coordenação igual a 8 e simetria pontual D_2 . Os eixos principais do dodecaédro possuem diversas orientações que foram cuidadosamente descritas por HUTCHINGS e col. (1966).

A substituição dos íons Ca^{2+} no cristal CGGG por íons Er^{3+} , requer compensação de carga na vizinhança, pois o cálcio está duplamente ionizado enquanto que o érbio está triplamente ionizado.

CALDIÑO e col. (1993), observaram no sistema CGGG:Nd^{3+} que, este efeito de compensação de carga provoca pequenas alterações nos valores do campo cristalino local dos íons Nd^{3+} . Eles assumiram que alguns íons Ge^{4+} foram substituídos por íons Ga^{3+} estabelecendo a compensação de carga.

Estes diferentes tipos de compensação de cargas produzem diferentes espectros de absorção, luminescência e de Ressonância Paramagnética Eletrônica (R.P.E.), como descritos por MORAES e col. (1995).

Nos espectros de absorção mostrados nas figuras 4.3 e 4.4, em particular, aquele do nível $^4\text{S}_{3/2}$, podemos observar as muitas linhas geradas pelos diferentes sítios ocupados pela impureza.

Como a absorção das amostras CGGG:Cr,Er e CGGG:Er são bastante semelhantes (SANTANA e col., 1998), podemos dizer que a

compensação de cargas neste caso não se faz necessária, uma vez que os íons Cr^{3+} ocupam os sítios $[d]$, substituindo íons Ga^{3+} , e também que o cromo não perturba o campo cristalino vizinho ao érbio.

Para determinar os parâmetros de campo cristalino usaremos um programa elaborado pelo Prof. Dr. Juan Enrique Muñoz Santiuste da Universidade Carlos III de Madrid, Espanha. Este programa, em primeiro lugar, diagonaliza a matriz do Hamiltoniano para o íon Er^{3+} no CGGG e, através de um ajuste de mínimos quadrados, obtém-se tanto os parâmetros de íon livre quanto os de campo cristalino, além dos níveis de energia.

Primeiramente encontra-se os parâmetros de íon livre usando os centros de gravidades dos multipletos observados nos espectros de absorção, diagonalizando-se uma matriz de 41×41 elementos e 16 parâmetros. Uma vez obtidos estes parâmetros, eles são então usados como parâmetros de íon livre iniciais no cálculo dos parâmetros de campo cristalino.

Para o cálculo dos parâmetros de campo cristalino, os parâmetros iniciais foram determinados com a ajuda de um programa, também cedido pelo Prof. Dr. Santiuste, o qual se baseia no Modelo Simples de Recobrimento (MSR), discutido no capítulo 2 desta tese, cujos dados de entrada são as posições dos ligantes na primeira esfera de coordenação em torno do íon Er^{3+} no CGGG.

Uma vez obtidos os parâmetros iniciais de campo cristalino através do MSR e os parâmetros de íon livre, o trabalho é então dividido em três etapas, nas quais se trabalha com uma matriz de 364×364 elementos e se usam 25 parâmetros, 16 de íon livre e 9 de campo cristalino, se considerarmos a simetria D_2 .

Na primeira etapa os parâmetros spin-órbita (ζ), de dois corpos (α, β, γ), de três corpos ($T^2, T^3, T^4, T^6, T^7, T^8$), e os parâmetros que representam as interações magnéticas de ordem superior (M^0 e P^2) foram mantidos fixos.

Na segunda etapa foram mantidos fixos os T's, M^0 e P^2 , usando nesta etapa como parâmetros iniciais aqueles obtidos na etapa anterior. Na terceira e última etapa todos os parâmetros foram deixados livres.

Estes cálculos foram feitos em um computador pessoal equipado com um processador Pentium MMX de 200MHz, trabalhando com uma memória RAM de 64Mbytes; o tempo aproximado de cada iteração é de 1,5 minuto, foram

permitidas tantas iterações quanto necessárias até que não se observe variações na sétima casa decimal do desvio médio quadrático. O ajuste completo de todos os parâmetros é feito em, aproximadamente, 5 horas.

5.1 – Parâmetros de Íon Livre

A determinação dos parâmetros de íon livre é realizada considerando os centros de gravidade dos multipletos observados nos espectros de absorção, como níveis de energia degenerados.

No cálculo dos valores dos níveis de energia do íon livre, de acordo com o Hamiltoniano descrito no capítulo 2, foram considerados 16 parâmetros ao se construir a matriz de energia do íon livre, a partir do Hamiltoniano abaixo:

$$H_{il} = E^0 \hat{e}_0 + E^1 \hat{e}_1 + E^2 \hat{e}_2 + E^3 \hat{e}_3 + \zeta \hat{A}_{so} + \alpha \hat{L}(\hat{L}+1) + \beta \hat{G}(G_2) + \gamma \hat{G}(R_7) + T^2 \hat{t}_2 + T^3 \hat{t}_3 + T^4 \hat{t}_4 + T^6 \hat{t}_6 + T^8 \hat{t}_8 + P^2 \hat{p}_2 + M^0 \hat{m}_0 \quad (5.1)$$

onde temos os parâmetros E 's de Racah, o parâmetro spin-órbita (ζ), os parâmetros de dois corpos (α, β, γ), os de três corpos (T^i) e os parâmetros das interações magnéticas intra e inter configuracionais, respectivamente, M^0 e P^2 . O significado físico de cada um destes parâmetros foi discutido no capítulo 2.

Neste cálculo utilizamos os valores dos níveis de energias (ver tabelas 4.2 e 4.3) encontrados com o uso das várias técnicas espectroscópicas utilizadas neste trabalho.

Deve-se lembrar que, somente os níveis de energia do estado fundamental e do estado excitado $^4S_{3/2}$ foram separados para cada um dos seis sítios não-equivalentes, e para fazer os cálculos com a maior quantidade de dados possível, utilizamos valores dos níveis de energia dos outros multipletos observados nos espectros de absorção, considerando somente aqueles de maior intensidade nos espectros.

Com a finalidade de encontrar os parâmetros de íon livre que melhor descrevam os centros de gravidade, constrói-se uma matriz de energia na base dos 41 auto-estados para o íon Er^{3+} , e ajusta-se por mínimos quadrados os centros de gravidade dos 14 estados encontrados experimentalmente, estes cálculos foram realizados para o sítio D, e os parâmetros encontrados foram usados como parâmetros iniciais para os outros sítios.

Convém ressaltar que nesta primeira etapa, somente permitiu-se variar nos ajustes os parâmetros de Racah e o parâmetro spin-órbita, porque estes são os que têm maior peso no cálculo e porque dispomos somente de 15 dados experimentais para os centros de gravidade, os resultados finais são encontrados na tabela 5.1. Observa-se um bom acordo entre os níveis calculados e os centros de gravidade dos diferentes estados experimentais.

À exceção dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$, o centro de gravidade dos demais multipletos foram calculados a partir das linhas mais intensas do espectro de absorção de cada um deles.

Tabela 5.1 – Centros de gravidade dos multipletos do íon Er^{3+} no $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ experimentais e calculados, com os parâmetros de íon livre para o sítio D. Todos os parâmetros e níveis de energia estão expressos em unidade de cm^{-1} .

Estado	Centro de gravidade (experimental)	Centro de Gravidade (calculado)	Δ	Parâmetros de I.L.
$^4I_{15/2}$	242	236	6	$E^0 = 19541(1)$
$^4I_{13/2}$	6700	6707	-7	$E^1 = 6645,7(0,2)$
$^4I_{11/2}$	10344	10326	18	$E^2 = 32,78(0,01)$
$^4I_{9/2}$	12512	12542	30	$E^3 = 669,1(0,1)$
$^4F_{9/2}$	15372	15387	-15	$\zeta = 2351,7(0,1)$
$^4S_{3/2}$	18358	18357	2	$\alpha = 26,5$
$^2H_{11/2}$	19235	19215	20	$\beta = -699,2$
$^4F_{7/2}$	20601	20573	28	$\gamma = 1674,2$
$^4F_{5/2}$	22255	22267	-12	$T^2 = 489,1$
$^4F_{3/2}$	22622	22623	-1	$T^3 = 60,3$
$^2H_{9/2}$	24615	24603	-14	$T^4 = 77,5$
$^4G_{11/2}$	26417	26437	-20	$T^6 = -482,3$
$^4G_{9/2}$	27474	27471	3	$T^7 = 72,4$
$^2K_{15/2}$	27995	27994	1	$T^8 = 269,7$
				$M^0 = 3,1$
				$P^2 = 194,4$
				rms = 15,7

Uma comparação dos parâmetros listados na tabela acima com aqueles mostrados na tabela 2.1, que, também, são calculados para o Er^{3+} em outras matrizes cristalinas, mostra-nos que não existem diferenças significativas entre eles, e que todos os parâmetros listados nas duas tabelas encontram-se dentro da mesma ordem de magnitude.

5.2 – Parâmetros de íon livre e de campo cristalino na simetria D_2

Na seção anterior obtemos uma primeira estimativa dos parâmetros de íon livre do íon Er^{3+} no CGGG. Agora iremos considerar no cálculo o desdobramento dos estados do íon Er^{3+} , ou seja, ampliaremos a base de trabalho de 41 para 364 estados, uma vez que para o íon Er^{3+} têm-se 182 níveis de energia duplamente degenerados. O conjunto de dados experimentais tem 59 valores para os níveis de energia.

Os parâmetros de campo cristalino de entrada no programa são aqueles encontrados com a ajuda de um programa baseado no modelo simples de recobrimento (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 – Parâmetros de campo cristalino iniciais, calculados a partir das posições cristalográficas dos ligantes em torno do íon Er^{3+} no CGGG (NOVAK e col., 1983), com o Modelo Simples de Recobrimento (unidade: cm^{-1})

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
B_0^2	-543	B_0^4	-1906	B_0^6	2215
B_2^2	3420	B_2^4	1370	B_2^6	-75856
		B_4^4	924	B_4^6	2024
				B_6^6	345

A análise é feita em três etapas consecutivas como descritas no início deste capítulo, onde nas duas primeiras alguns dos parâmetros de íon livre são mantidos fixos. Usam-se os parâmetros obtidos na primeira etapa como parâmetros iniciais da segunda etapa e assim sucessivamente. Cada etapa envolve muitos cálculos iterativos nos quais todos os parâmetros foram calculados, e os ajustes finais também refletem os cálculos iterativos sobre as três etapas de trabalho.

Nesta parte dos cálculos ajustamos primeiramente os multipletos $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$, uma vez que, somente estes dois foram os monitorados e separados com a espectroscopia seletiva de sítios, descrita no capítulo anterior. Em nosso programa é possível colocar pesos diferentes nos valores dos níveis de energia dos diversos multipletos do Er^{3+} , sendo que estes dois multipletos terão maior peso nos cálculos.

A estrutura dos níveis de energia da configuração eletrônica $4f^{11}$ do íon Er^{3+} nos cristais garnets, assumindo que estes íons ocupem sítios de

simetria D_2 , pode ser calculada a partir da diagonalização da matriz de energia obtida com o Hamiltoniano:

$$H = H_{il} + H_{cc} \quad (5.2)$$

sendo H_{il} o Hamiltoniano de íon livre apresentado na seção anterior e, H_{cc} , o Hamiltoniano de campo cristalino:

$$H_{cc} = B_0^2 \hat{C}_0^{(2)} + B_2^2 \hat{C}_2^{(2)} + B_0^4 \hat{C}_0^{(4)} + B_2^4 \hat{C}_2^{(4)} + B_4^4 \hat{C}_4^{(4)} + B_0^6 \hat{C}_0^{(6)} + B_2^6 \hat{C}_2^{(6)} + B_4^6 \hat{C}_4^{(6)} + B_6^6 \hat{C}_6^{(6)} \quad (5.3)$$

onde os $\hat{C}_q^{(k)}$'s são os operadores tensoriais e os B_q^k 's são os parâmetros a serem determinados, como descritos no capítulo 2.

Os parâmetros de campo cristalino, B_q^k , são tratados como variáveis. Os parâmetros de íon livre e de campo cristalino obtidos para cada um dos seis sítios encontram-se listados na tabela 5.3, com a finalidade de podermos comparar os resultados obtidos em cada um deles.

Podemos notar que os parâmetros de íon livre pouco variam de um sítio a outro, mantendo-se sempre dentro da mesma ordem de magnitude, e são bastante semelhantes àqueles listados na Tabela 2.1 para o Er^{3+} em outras matrizes cristalinas.

As maiores diferenças entre os parâmetros listados na tabela 5.3, são observadas entre parâmetros de campo cristalino de cada um dos sítios, o que é de se esperar pois, de acordo com CALDIÑO e col. (1993), a compensação de carga é diferente em cada um dos seis sítios não equivalentes, gerando um potencial elétrico diferente para cada um destes sítios.

As diferenças encontradas entre os parâmetros de campo cristalino iniciais (tabela 5.2) e os calculados (tabela 5.3), podem ser atribuídas ao fato de que, os parâmetros iniciais foram calculados a partir de dados de raio-x do cristal puro. A inclusão de impurezas na matriz cristalina, altera as distâncias e ângulos entre os ligantes e o íon ativo, o que proporciona um campo cristalino, visto pelo Er^{3+} diferente daquele observado pelo cátion Ca^{2+} no cristal puro.

É interessante notar, também, que o parâmetro B_0^2 é grande quando comparado com os valores dos parâmetros correspondentes ao campo

cúbico, exceto com os valores de B_4^4 , revelando que este sistema é bastante axial.

Observa-se ainda que, os parâmetros $|B_2^k|$ são pequenos, quando comparados com seus respectivos $|B_0^k|$, exceção feita aos B_2^2 e B_2^4 do sítio F, indicando que o eixo principal de simetria é quase C_4 . Uma análise dos parâmetros de campo cristalino dos sítios A e C em relação ao do sítio D, revela que os termos B_0^4 e B_2^6 , se reduzem a metade, aproximadamente.

Todas estas variações devem estar relacionadas com a distribuição de cargas em torno da impureza, resultantes das possíveis formas de compensar a diferença de cargas em cada um dos sítios.

A estas diferentes distribuições de cargas, estão associadas particulares combinações de distâncias, ângulos das ligações e natureza dos ligantes nos diferentes sítios da matriz cristalina, resultando em valores específicos para os parâmetros de campo cristalino.

Também os parâmetros do íon livre do Er^{3+} são afetados, para cada um dos diferentes sítios por ele ocupado na matriz cristalina, por causa do “Efeito Nefelauxético” (EPHRAIM & BLOCK, 1926 e 1928; ANTIC-FIDANCEV e col., 1987).

Para analisar a intensidade de campo entre os diferentes sítios ocupados pelo íon Er^{3+} no CGGG, utilizamos o parâmetro de campo cristalino global S, usado por ANTIC-FIDANCEV e col. (1987), que é apresentado na equação abaixo:

$$S = \left\{ \frac{1}{3} \sum_k \frac{1}{2k+1} \left[\left(B_0^k \right)^2 + 2 \sum_{q>0} \left(B_q^k \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (5.4)$$

em seu trabalho, para comparações do campo cristalino de um íon terra-rara em diferentes matrizes, no caso de nosso trabalho, o usamos para comparar a intensidade do campo cristalino em torno do Er^{3+} nos diferentes sítios do CGGG.

Na tabela 5.3, podemos notar que o valor do parâmetro S, entre os diversos sítios, não apresenta diferenças significativas, com valor médio de 600cm^{-1} .

Tabela 5.3 – Parâmetros de íon livre e de campo cristalino, calculados a partir dos ajustes dos níveis de energia calculados-experimentais. Todos os valores dos parâmetros estão expressos em unidades de cm^{-1} .

Parâmetros	Sítio A	Sítio B	Sítio C	Sítio D	Sítio E	Sítio F
E^0	19494,3(1)	19494,0(1)	194890,(1)	19486,3(1)	19489,5(1)	19502,4(1)
E^1	6659,7	6666,3	6667,6	6664,0	6667,3	6660,5
E^2	32,6	32,5	32,5	32,6	32,5	32,5
E^3	668,7	668,7	668,0	668,0	668,6	669,0
ζ	2342,7	2344,7	2345,3	2344,4	2342,6	2349,4
α	26,6	26,5	26,5	26,4	26,5	26,5
β	-800,1	-813,5	-813,4	-800,3	-802,4	-804,1
γ	1776,1	1780,1	1779,9	1777,3	1774,6	1777,0
T^2	458,2	455,2	455,5	455,3	458,7	461,4
T^3	55,3	55,8	54,4	56,9	51,0	52,7
T^4	83,5	91,5	94,2	81,2	94,5	109,5
T^6	-567,4	-575,1	-574,7	-569,6	-569,6	-572,0
T^7	152,4	164,2	164,1	157,5	161,5	178,5
T^8	231,7	220,1	219,1	227,5	221,9	213,4
M^0	2,9	2,5	2,4	2,7	2,5	2,5
P^2	469,4	433,1	435,1	434,3	452,8	362,5
B_0^2	1261,1	1146,4	1001,1	1166,4	1140,6	1013,8
B_2^2	-756,1	-658,1	-415,8	-678,5	-239,3	-1014,6
B_0^4	453,3	838,1	661,2	1080,3	889,8	790,0
B_2^4	-480,6	-255,0	-29,9	-467,3	-128,0	309,2
B_4^4	1676,8	1564,0	1674,8	1378,5	1817,7	1568,3
B_0^6	-524,6	-633,1	-611,7	-817,3	-695,7	-384,6
B_2^6	-56,6	-95,6	-42,5	-146,9	-123,8	25,8
B_4^6	576,0	600,3	798,0	626,5	859,0	757,8
B_6^6	-70,7	-64,9	8,0	52,0	-81,6	-306,1
<i>rms</i>	13,3	2,5	4,8	4,1	4,1	2,2
S	628	581	577	598	645	575

Fizemos uma comparação entre os valores do parâmetro de intensidade do CGGG, com os de outros garnets dopados com érbio e, os resultados apresentados na tabela 5.4, revelam que, quanto maior o tamanho da célula unitária menor o parâmetro de intensidade de campo cristalino, exceção feita ao YSAG.

Tabela 5.4 – Parâmetros de rede, distâncias Er-O, e parâmetro de intensidade de campo cristalino para os cristais CGGG:Er, YAG:Er e YSAG:Er. O valor de S para o CGGG é uma média daqueles apresentados na tabela anterior.

Matriz	Distâncias Er-O (Ang.)		Parâmetro de Rede a (Ang.)	Parâmetro S (cm ⁻¹)
	R ₁	R ₂		
YAG:Er	2.303 ^a	2.304 ^a	12.000 ^a	899 ^c
YSAG:Er	2.338 ^b	2.440 ^b	12.271 ^b	885 ^c
CGGG:Er	2.380 ^a	2.506 ^a	12.250 ^a	600

^a NOVAK e col. (1983); ^b ALLIK e col. (1990); ^c os parâmetros S para Y₃Al₅O₁₂:Er³⁺ (YAG:Er) e Y₃Sc₂Al₃O₁₂:Er³⁺ (YSAG:Er) foram calculados a partir dos parâmetros de campo cristalino obtidos por GRUBER e col. (1993).

Por outro lado, observa-se ainda na tabela 5.4 que, à medida que as distâncias Er-O aumentam, o parâmetro de intensidade de campo cristalino diminui, ou seja, o campo cristalino no YAG é mais forte que no CGGG. Esta análise é feita, supondo que o érbio ocupe o lugar do ítrio (Y) nos garnets YAG e YSAG e o lugar do cálcio (Ca) no CGGG em sítios D₂.

Vale a pena ressaltar que, as medidas de absorção e luminescência com cristais YAG:Er e YSAG:Er não revelaram a presença de múltiplos sítios ocupados pela impureza (ver GRUBER e col., 1993), uma vez que nestes sistemas não há compensação de cargas pois o érbio substitui o ítrio, enquanto no CGGG o érbio substitui o cálcio fazendo necessária a compensação de cargas, resultando em nossas medidas com o CGGG:Er e CGGG:Er,Cr, o aparecimento de múltiplos sítios ocupados pela impureza, como foi falado no início deste capítulo.

Este fato, pode ser determinante para se explicar as diferenças encontradas nos valores e sinais entre os parâmetros de campo cristalino e o parâmetro de intensidade de campo, por nós obtidos e aqueles obtidos por GRUBER em seu trabalho.

O desvio médio padrão, rms, para cada um dos sítios é mostrado na tabela 5.5. Ele foi calculado com os valores dos níveis de energia teóricos e experimentais dos multipletos ⁴S_{3/2} e ⁴I_{15/2}, da tabela 5.4, através da expressão:

$$rms = \left\{ \left[\sum_n (E_n^{exp} - E_n^{teor})^2 \right] / N \right\}^{1/2}$$

onde N é o número de níveis de energia.

Portanto levamos em consideração somente os 10 níveis de energia separados com a espectroscopia seletiva de sítios, 8 do estado

fundamental $^4I_{15/2}$ e 2 do estado excitado $^4S_{3/2}$, constantes da tabela 5.5, justificando os valores encontrados para os rms.

Tabela 5.5 – Valores dos níveis de energia do íon Er^{3+} , experimentais e calculados, para os seis sítios não equivalentes ocupados pela impureza no CGGG. Listamos aqui somente os níveis de energia dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$. As energias calculadas foram obtidas com os parâmetros dados na tabela 5.3.

	Sítio A		Sítio B		Sítio C		Sítio D		Sítio E		Sítio F	
Níveis	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor
$^4I_{15/2}$	0	-1	-4	-4	-13	-14	-27	-26	-44	-44	-54	-54
	38	14	35	29	20	15	25	18	8	-2	6	4
	64	79	57	58	33	39	53	45	28	28	20	21
	86	101	90	93	78	82	79	86	56	61	56	56
	331	314	326	325	372	363	336	336	376	373	250	251
	344	362	387	386	415	417	387	386	474	471	414	414
	516	523	503	505	485	492	523	524	490	492	468	468
	564	573	555	556	553	554	565	564	576	579	604	604
$^4S_{3/2}$	18314	18316	18322	18324	18327	18330	18322	18322	18322	18324	18322	18326
	18404	18401	18400	18398	18402	18399	18393	18392	18401	18399	18391	18386

Muito embora tenhamos conseguido um bom ajuste teórico-experimental dos valores dos níveis de energia dos multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$, do íon Er^{3+} no CGGG, o ajuste para os valores dos outros níveis de energia ficou comprometido. GRUBER e col. (1993) em seu trabalho, também verificaram que a otimização dos ajustes dentro do multipletos $^4I_{15/2}$ sempre causa problemas nos ajustes em outros multipletos.

Com a finalidade de obtermos agora um ajuste razoável dos valores dos níveis de energia da configuração $4f^{11}$ do íon Er^{3+} no CGGG, fizemos uma tentativa deixando todos os 59 níveis de energia experimentais com o mesmo peso durante os cálculos. Para isto escolhemos os valores dos níveis de energia do sítio D, nos multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$. Os níveis dos outros multipletos foram escolhidos de acordo com suas intensidades.

Isto implica num aumento considerável de tempo nos cálculos. Em um micro-computador Pentium MMX de 200MHz e 64Mbytes de memória RAM, cada iteração levou 5 minutos, aproximadamente. Os parâmetros na tabela 5.3, foram utilizados como parâmetros iniciais.

Nesta etapa ajustou-se, primeiramente, os níveis de energia dos multipletos $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$, seguindo cada uma das etapas descritas no início desta

seção, juntamente com os multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$. Em seguida os outros multipletos, dois a dois, foram tendo seus pesos aumentados gradativamente.

O resultado obtido do ajuste de todos os níveis de energia para o sítio D, do íon Er^{3+} no CGGG, encontra-se na tabela 5.6, enquanto que os parâmetros são apresentados na tabela 5.7.

Tabela 5.6 – Níveis de energia do íon Er^{3+} no $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$, experimentais e calculados, para o sítio D. Os níveis de energia dos multipletos marcados com (*) são aqueles separados através das técnicas de espectroscopia seletiva, os níveis de energia dos demais multipletos foram escolhidos de acordo com suas intensidades. As energias calculadas foram obtidas com os parâmetros dados na tabela 5.7. Unidade: cm^{-1} .

Estado	E_{exp}	E_{calc}	Δ	Estado	E_{exp}	E_{calc}	Δ
$^4I_{15/2}$ (*)	-27	-30	3	$^2H_{11/2}$	19096	19091	5
	25	13	12		19179	19209	-30
	53	59	-6		19188	19233	-45
	79	110	-31		19326	19283	43
	336	325	11		19338	19315	23
	387	393	-6		19347	19342	5
	523	516	7	$^4F_{7/2}$	20475	20469	6
	565	567	-2		20555	20549	6
$^4I_{13/2}$	-	6498	-		20584	20612	-28
	6503	6517	-14	$^4F_{5/2}$	20716	20705	11
	6586	6574	12		22193	22136	57
	6603	6611	-8		22290	22319	-29
	6718	6718	0		22325	22355	-30
	6815	6809	6	$^4F_{3/2}$	22558	22558	0
$^4I_{11/2}$	6845	6828	17		22684	22681	3
	-	10158	-	$^2H_{9/2}$	24424	24409	15
	-	10178	-		24457	24466	-9
	-	10218	-		24625	24633	-8
	10264	10248	16		24735	24735	0
	10354	10331	23		24752	24750	2
$^4I_{9/2}$	10415	10345	70	$^4G_{11/2}$	26287	26326	-39
	12322	12401	-79		26361	26376	-15
	12512	12417	95		26520	26448	2
	12530	12542	-12		26538	26536	-11
	12534	12587	-23		26578	26589	-10
	12606	12598	8		26616	26626	
$^4F_{9/2}$	15246	15224	22				
	15313	15320	-7				
	15333	15354	-21				
	15471	15421	50				
	15547	15587	-40				
$^4S_{3/2}$ (*)	18322	18332	-10				
	18393	18384	9				
						rms	28,5

Nesta tabela notamos que não é possível ajustar todos os níveis de energia do Er^{3+} no CGGG, sem perder o bom ajuste conseguido para o

estado fundamental, $^4I_{15/2}$, obtido na etapa anterior de trabalho. Isto é notado claramente no resultado obtido para o multiplete $^4S_{3/2}$.

Neste ajuste final obtivemos um $rms = 28,5 \text{ cm}^{-1}$. Este valor pode ser considerado aceitável, se o compararmos com outros relacionados na literatura, como o $rms = 16,40 \text{ cm}^{-1}$ obtido para o Er:YAG considerando 117 níveis de energia, com o $rms = 15,74 \text{ cm}^{-1}$ obtido para o Er:YSAG, 109 níveis, e com o $rms = 13,54 \text{ cm}^{-1}$, 92 níveis de energia, todos com 25 parâmetros (GRUBER e col., 1993), enquanto que nossos ajustes foram feitos com, apenas, 59 níveis.

Comparando os parâmetros da tabela 5.7 com aqueles apresentados na tabela 5.3 podemos notar mudanças significativas nos parâmetros relativos à interação de três corpos, os T's. Todos eles aumentaram significativamente, com exceção do T^2 . Com relação aos parâmetros de campo cristalino as maiores diferenças ocorreram nos parâmetros B_2^2 , B_0^4 e B_2^6 . Estas diferenças são creditadas ao fato de se tentar ajustar todos os 59 níveis de energia com o mesmo peso.

Tabela 5.7 – Parâmetros de íon livre e de campo cristalino para o íon Er^{3+} no CGGG, sítio D, obtidos após ajuste final com os 59 níveis de energia com o mesmo peso.

Parâmetro	Valor (cm^{-1})	Parâmetro	Valor (cm^{-1})
E^0	19570,2	M^0	1,1
E^1	6672,2	P^2	577,6
E^2	35,3	B_0^2	825,9
E^3	664,0	B_2^2	-195,6
ζ	2369,6	B_0^4	615,9
α	21,9	B_2^4	-755,3
β	-829,3	B_4^4	1365,9
γ	1862,2	B_0^6	-910,4
T^2	238,8	B_2^6	-319,2
T^3	80,5	B_4^6	666,7
T^4	429,9	B_6^6	74,9
T^6	-1584,1	S	604
T^7	1226,2	rms	28,5
T^8	1290,3		

Convém ressaltar que, embora os valores dos parâmetros de campo cristalino, tenham apresentado diferenças significativas entre os dois tipos de ajustes feitos para o sítio D, o parâmetro de intensidade de campo, se manteve no mesmo patamar, em torno de 600 cm^{-1} .

Vale a pena destacar que estes parâmetros do Hamiltoniano, tanto de íon livre quanto de campo cristalino, foram determinados pela primeira vez para o íon Er^{3+} no garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Tendo chegado a este ponto, podemos fazer uso dos parâmetros de campo cristalino para estudar o comportamento dos níveis de energia ao variar o parâmetro B_0^2 .

Mudanças no parâmetro de campo axial B_0^2 devem afetar a estrutura de níveis, de tal maneira que expliquem o comportamento de algumas transições, principalmente daquelas com $J=3/2$, pois o parâmetro B_0^2 é o responsável pelo desdobramento de níveis com esse momento angular.

Mesmo sendo o erro na determinação dos níveis de energia comparável ao deslocamento dos subníveis associados aos distintos centros do íon Er^{3+} , é interessante analisar os desdobramento dos multipletos $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{3/2}$ em função do parâmetro de campo axial B_0^2 .

Para isto diagonalizamos a matriz de energia fazendo-se pequenas mudanças no parâmetro B_0^2 , dentro dos limites obtidos para este parâmetro mostrados na tabela 5.3, mantendo-se constantes o restante dos parâmetros de campo cristalino e os de íon livre.

Assim foi possível construir-se um diagrama como o apresentado na figura 5.1, para as energias dos estados $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{3/2}$, onde consideramos os dados relacionados com o sítio D, mostrados nas tabelas 5.6 e 5.7, como dados iniciais.

A partir das figuras 5.1 (a) e (b), observamos que o desdobramento do estado $^4\text{S}_{3/2}$ varia sensivelmente com o valor de B_0^2 . Se fixarmos nossa atenção no desdobramento ('splitting') do estado $^4\text{S}_{3/2}$, observamos que ele aumenta de 44 cm^{-1} com B_0^2 igual a 600 cm^{-1} , para 75 cm^{-1} com B_0^2 igual a 1500 cm^{-1} .

Figura 5.1 – Dependência de energia dos estados ${}^4S_{3/2}$ e ${}^4F_{3/2}$ com o parâmetro de campo cristalino B_0^2 , mostrando o desdobramento dos níveis de energia destes multipletos em função do parâmetro B_0^2 .

Uma análise semelhante pode ser feita para o estado ${}^4F_{3/2}$. Nota-se que com o parâmetro B_0^2 variando entre 600 e 1500 cm⁻¹ este desdobramento aumentou de 99 para 183 cm⁻¹.

O maior desdobramento do multipeto ${}^4F_{3/2}$ em relação ao ${}^4S_{3/2}$, ocorre porque ele tem momento angular orbital total 3, enquanto que o ${}^4S_{3/2}$, tem momento angular igual a zero.

Seria então de se esperar com estes resultados que, o estado ${}^4F_{3/2}$ parecesse mais adequado para o estudo dos centros não equivalentes ocupados pelo íon Er^{3+} no CGGG, já que o desdobramento de seus níveis de energia mostrou ser bem maior do que o estado ${}^4S_{3/2}$, no mesmo intervalo de variação do parâmetro de campo cristalino B_0^2 .

Mas esta suposição pode não ser correta, se observarmos na figura 4.3 que as linhas de absorção do multipeto ${}^4F_{3/2}$ são, também, muito mais

largas que as do $^4S_{3/2}$, o que dificultaria a realização de medidas de seletividade de sítios; no entanto, futuramente tentaremos realizar as correspondentes medidas para o multiplete $^4F_{3/2}$.

5.3 – Parâmetros de íon livre e de campo cristalino na simetria D_{2d}

Como os íons Er^{3+} substituem íons Ca^{2+} nos sítios {c}, de simetria dodecaédrica triangular, pode-se aproximar esta simetria por uma cúbica distorcida, em particular a D_{2d} . MORRISON e col (1976), usaram esta aproximação, com sucesso, para a determinação dos níveis de energia e dos parâmetros de campo cristalino de íons terras-raras em $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG).

Em sítios de simetria D_2 , seis conjuntos equivalentes de parâmetros de campo cristalino, podem ser gerados através de rotações sucessivas de 90 graus dos eixos x, y ou z. MORRISON e col., usaram esta característica para determinar vários conjuntos de parâmetros de campo cristalino para o sistema YAG:Nd; e observaram que os parâmetros B_2^k e B_6^k têm valores menores que os respectivos B_0^k e B_4^k , permitindo-se usar a aproximação com o Hamiltoniano de campo cristalino refletindo a simetria D_{2d} , escolhendo eixos apropriados.

Outra vantagem desta aproximação é quanto ao número de parâmetros de campo cristalino incluídos no Hamiltoniano, que é reduzido de 9 considerando a simetria D_2 , para 5 na simetria D_{2d} , permitindo-nos ter uma melhor determinação dos parâmetros de campo cristalino do Er^{3+} no CGGG.

A estrutura dos níveis de energia da configuração eletrônica $4f^{11}$ do íon Er^{3+} nos cristais garnets, supondo-se um sítio de simetria D_{2d} para os mesmos, é calculada a partir da solução da matriz de energia obtida com o Hamiltoniano:

$$H_{CC} = B_0^2 \hat{C}_0^{(2)} + B_0^4 \hat{C}_0^{(4)} + B_4^4 \hat{C}_4^{(4)} + B_0^6 \hat{C}_0^{(6)} + B_4^6 \hat{C}_4^{(6)} \quad (5.5)$$

onde os $\hat{C}_q^{(k)}$'s são os operadores tensoriais unitários e os B_q^k 's são os parâmetros a serem determinados. Deve-se lembrar que H_{cc} reflete o grupo de simetria pontual D_{2d} , o qual é uma aproximação para as distorções reais dos dodecaedros em torno dos íons de érbio.

Os parâmetros de íon livre e de campo cristalino da tabela 5.8 foram obtidos, através de um procedimento não-linear de mínimos quadrados, o mesmo utilizado na seção anterior, seguindo-se as mesmas etapas de trabalho descritas naquela seção.

Tabela 5.8 – Parâmetros de íon livre e de campo cristalino, calculados a partir dos ajustes dos níveis de energia calculados-experimentais, com o Hamiltoniano de campo cristalino para simetria D_{2d} , mostrado na expressão (5.5). Todos os valores dos parâmetros estão expressos em unidades de cm^{-1} .

Parâmetros	Sítio A	Sítio B	Sítio C	Sítio D	Sítio E	Sítio F
E^0	19569,6(1)	19487,8(1)	19501,8(1)	19482,8(1)	19494,5(1)	19502,4(1)
E^1	6640,2	6670,9	6668,7	6662,0	6668,8	6665,3
E^2	32,1	32,6	32,4	32,6	32,5	32,4
E^3	668,4	667,2	668,1	668,3	668,3	668,9
ζ	2370,7	2344,8	2351,2	2342,8	1345,4	1837,3
α	29,5	26,5	26,7	26,3	26,5	26,4
β	-977,1	-827,7	-841,6	-790,5	-811,6	-872,6
γ	1798,1	1785,6	1783,8	1776,8	1776,1	1772,3
T^2	436,6	448,4	460,5	449,7	458,5	467,9
T^3	6,7	61,1	45,2	57,6	50,1	54,1
T^4	124,9	89,6	122,5	66,6	102,6	112,4
T^6	-801,5	-581,7	-603,7	-566,2	-568,2	-646,8
T^7	295,5	178,4	161,3	156,8	170,3	197,9
T^8	187,7	213,2	179,7	237,6	217,8	289,2
M^0	3,3	2,2	2,8	2,1	2,2	2,5
P^2	1330,3	400,1	724,7	372,5	426,8	593,1
B_0^2	1713,6	1572,9	1161,7	1603,7	1176,4	1254,7
B_0^4	932,6	867,8	833,2	1099,7	921,4	983,5
B_4^4	1277,2	1379,5	1656,8	1406,1	1810,9	1843,8
B_0^6	-687,1	-686,2	-581,3	-760,7	-773,6	-686,2
B_4^6	511,9	582,9	806,2	919,6	841,8	893,0
<i>rms</i>	14,7	4,8	12,8	5,3	8,1	4,5
S	612	603	601	630	646	667

Em nossos resultados obtidos com o Hamiltoniano D_2 , listados na tabela 5.3 da seção anterior, podemos notar que os parâmetros B_2^k e B_6^k são quase sempre menores que seus respectivos parceiros B_0^k e B_4^k , em cada um dos seis sítios analisados.

É interessante notar que, os valores dos parâmetros correspondentes ao Hamiltoniano de íon livre ficaram próximos daqueles listados na tabela 5.3. À exceção dos valores de P^2 que, em alguns casos, ficou cerca de três vezes maior.

Quanto aos parâmetros de campo cristalino, os valores constantes nas tabelas 5.3, simetria D_2 , e 5.8, simetria D_{2d} , se mantiveram todos dentro da mesma ordem de magnitude, o que manteve o parâmetro de intensidade do campo cristalino, também, próximo àqueles da tabela 5.2. Isto mostra a validade desta aproximação.

O aumento no valor do parâmetro B_0^2 reforça a suposição, feita anteriormente, de que este sistema garnet tem simetria axial. As relações

obtidas entre os parâmetros de mesmo índice k , isto é, $R_k = \frac{B_4^k}{B_0^k}$ para $k = 4$ e 6 ,

calculadas a partir dos valores dos parâmetros da tabela 5.7, são da mesma ordem de magnitude daquelas previstas para um campo cristalino cúbico, mas com sinais diferentes, mostrando que a distorção cúbica é muito importante do ponto de vista de seus efeitos nos campos elétricos locais dos íons Er^{3+} .

A tabela 5.9 mostra os valores dos níveis de energia dos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$. Observa-se nesta tabela, o razoável ajuste entre os níveis calculados com os experimentais.

Tabela 5.9 – Níveis de energia do íon Er^{3+} , experimentais e calculados, para os seis sítios não equivalentes ocupados pela impureza no CGGG. Listamos aqui somente valores correspondentes aos multipletos $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$. As energias calculadas foram obtidas com os parâmetros dados na tabela 5.8.

	Sítio A		Sítio B		Sítio C		Sítio D		Sítio E		Sítio F	
Níveis	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor	Exp	Teor
$^4I_{15/2}$	0	-2	-4	-5	-13	-12	-27	-25	-44	-43	-54	-52
	38	34	35	29	20	8	25	21	8	-4	6	3
	64	64	57	63	33	49	53	39	28	38	20	19
	86	103	90	92	78	59	79	82	56	58	56	59
	331	310	326	323	372	358	336	335	376	385	250	258
	344	378	387	394	415	435	387	393	474	459	414	407
	516	523	503	504	485	488	523	519	490	486	468	461
	564	551	555	551	553	545	565	562	576	585	604	608
$^4S_{3/2}$	18314	18319	18322	18324	18327	18322	18322	18322	18322	18323	18322	18322
	18404	18399	18400	18409	18402	18400	18393	18393	18401	18399	18391	18390

Estes resultados são interessantes porque, podemos concluir através deles que, usando um Hamiltoniano menor que aquele correspondente à

simetria D_2 , a qualidade dos ajustes acabou sendo um pouco prejudicada. Isto é visto quando comparamos os rms da tabela 5.8, que são invariavelmente maiores que aqueles da tabela 5.3, que correspondem aos ajustes feitos com o Hamiltoniano de campo cristalino para a simetria D_2 . Porém isto não invalida a aproximação proposta por MORRISON.

5.4 – Parâmetros de campo cristalino na simetria D_{2d} – Operadores de Stevens

No estado inicial deste trabalho (ver SANTANA e col., 1998) usamos para analisar os resultados obtidos com experimentos de luminescência, um Hamiltoniano efetivo escrito em termos dos operadores equivalentes de Stevens.

Devemos mencionar que só nos é permitido escrever o Hamiltoniano em termos dos operadores de Stevens, porque estamos analisando, somente, os subníveis de energia do estado fundamental do íon Er^{3+} , subníveis estes que são pouco perturbados pelos estados excitados; simplificando-se, assim, os cálculos e dando um melhor entendimento dos aspectos físicos deste problema.

Usaremos este Hamiltoniano simplificado, como descrito no capítulo 2, para ajustarmos os parâmetros B_k^q , a partir dos níveis de energia oriundos do multiplete $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} em cada um dos centros, bem como determinar teoricamente os níveis de energia deste multiplete para cada um daqueles centros.

A estrutura dos níveis de energia, do íon Er^{3+} nos cristais garnets, agora é determinada a partir da solução da matriz de energia obtida com o Hamiltoniano:

$$H_{cc} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (5.6)$$

onde os O_k^q 's são os operadores equivalentes de Stevens (HUTCHINGS e col., 1966) e os B_k^q 's são os parâmetros a serem determinados.

Os parâmetros são obtidos usando os dados experimentais constantes na tabela 4.3 através de um procedimento não-linear de mínimos

quadrados, para o qual as energias experimentais são confrontadas com aquelas calculadas diagonalizando-se uma matriz de 16 linhas por 16 colunas, construída com a equação (5.6). O programa utilizado para o cálculo destes parâmetros foi a nós cedido pelo Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis (UNICAMP).

Deve-se lembrar que nesta aproximação não são calculados os parâmetros de íon livre, apenas os de campo cristalino, uma vez que o programa foi desenvolvido para a análise dos níveis de energia do estado fundamental.

Na figura 5.2 comparamos os valores dos níveis de energia experimentais com aqueles obtidos teoricamente, através da diagonalização da matriz proveniente da equação (5.6), para a amostra #1, os valores dos parâmetros de campo cristalino que melhor se ajustam àqueles níveis de energia, estão listados na tabela 5.10.

Figura 5.2 – Diagrama esquemático mostrando os valores dos subníveis de energia do estado fundamental, $^4I_{15/2}$, do Er^{3+} no CGGG para amostra #1. As linhas pontilhadas indicam os níveis de energia obtidos a partir da diagonalização da matriz construída com a expressão (5.6), para a simetria D_{2d} , como descrito no texto, e as linhas cheias indicam os níveis experimentais (unidade: cm^{-1}).

Notamos nesta figura o bom acordo entre os valores dos níveis de energia experimentais com aqueles obtidos teoricamente. Vemos também que estes ajustes são tão bons quanto aqueles feitos na seção anterior, quando

comparamos o rms médio dos ajustes feitos para cada um dos seis sítios, que vem a ser de $9,6 \text{ cm}^{-1}$, contra os $8,4 \text{ cm}^{-1}$ dos ajustes da seção anterior.

Como mostrado na tabela 5.10, os B_k^q 's obtidos são diferentes para cada sítio, levando-nos a algumas suposições:

- que os efeitos de compensação de cargas influem fortemente no campo cristalino de cada sítio; como podemos ver analisando-se os valores dos parâmetros de campo cristalino listados na tabela 5.10; CALDIÑO e col., também observaram este efeito em seu trabalho,
- podemos notar a partir dos valores dos parâmetros da parte cúbica do Hamiltoniano de campo cristalino B_4^0 , B_4^4 , B_6^0 e B_6^4 , que o campo cúbico é diferente em cada um dos sítios não-equivalentes ocupados pela impureza,
- as diferenças de magnitude entre os valores do parâmetro B_2^0 , revelam diferenças na compensação de cargas para cada um dos sítios;

Vale a pena voltar a mencionar que estes parâmetros do Hamiltoniano de campo cristalino foram obtidos por nós, pela primeira vez, para o íon Er^{3+} no $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, ocupando os diversos centros não-equivalentes deste cristal (SANTANA e col., 1998)

Tabela 5.10 – Parâmetros de campo cristalino para o Hamiltoniano dado na expressão (5.6), calculados a partir dos níveis de energia experimentais-teóricos dos dados dos experimentos de espectroscopia seletiva, todos os parâmetros estão em unidades de cm^{-1} .

	Sítio A	Sítio B	Sítio C	Sítio D	Sítio E	Sítio F
B_2^0	1,52	1,96	1,43	0,82	0,02	0,36
B_4^0	-0,67	0,36	0,45	-0,55	1,05	1,10
B_4^4	-2,04	-2,75	-2,96	-4,27	-1,65	-0,60
B_6^0	-0,80	-1,32	-1,36	-0,86	-0,28	-0,12
B_6^4	-14,92	13,11	-15,97	-16,00	-16,83	-15,16

Capítulo 6

Magneto-Óptica

Com a intenção de se estudar com mais detalhes os multipletos do estado fundamental $^4I_{15/2}$ e excitado $^4S_{3/2}$, do Er^{3+} no CGGG, realizamos experimentos de magneto-óptica, ou seja, experimentos convencionais de fluorescência e absorção sob a ação de um campo magnético externo, os quais apresentaremos neste capítulo.

Estes experimentos nos permitiram observar o comportamento das linhas de luminescência e absorção em função do campo magnético aplicado e, como consequência, pudemos calcular o valor do fator- g do estado fundamental, $^4I_{15/2}$, e excitado, $^4S_{3/2}$, do Er^{3+} .

6.1 – Fluorescência sob a ação de campo magnético externo

Experimentos de luminescência sob a ação de um campo magnético externo, paralelo a direção de propagação da luz, e ao eixo cristalográfico [001] do cristal, foram realizados com as três amostras descritas no capítulo 3, à temperatura de 1.8K, sendo a fonte de excitação um laser de Ar com $\lambda = 488\text{nm}$.

Para este tipo de experimento usamos a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, do íon Er^{3+} no CGGG, a qual foi apresentada na figura 4.3, fica na região de 18600 a 17200 cm^{-1} e é proveniente do sítio B, como concluímos no capítulo 4.

Na figura 6.1(a) apresentamos os espectros de fluorescência do Er^{3+} correspondentes aos quatro primeiros dubletos de Kramers do multipletto $^4I_{15/2}$, para alguns valores de campo magnético. Na figura 6.1(b) mostramos num gráfico a dependência das posições das linhas de fluorescência observadas com relação ao campo magnético externo.

Figura 6.1 – (a) Espectro de fluorescência da amostra #1 em função de alguns valores de campo magnético externo. O espectro mostra o desdobramento dos níveis de menor energia do Er^{3+} no CGGG. (b) Dependência do campo magnético para algumas linhas de fluorescência. Como pode ser visto, somente as linhas correspondentes aos três dubletos de menor energia do estado fundamental se desdobram, enquanto que para as outras a largura é maior que o desdobramento, o que impossibilita sua observação.

Os espectros mostrados na figura 6.1 apresentam algumas características, pode-se notar, por exemplo, que somente as três linhas correspondentes aos três primeiros dubletos de Kramers do estado fundamental, é que o desdobramento é observado, enquanto que as outras linhas com energias mais altas não são observadas este desdobramento, porque o mesmo é da ordem ou menor que a largura de linha destas emissões.

É importante notar-se que, como estas medidas foram feitas à temperatura de 2K, todas as transições envolvidas têm origem no mesmo subnível de energia, mesmo com um campo de 5T aplicado, ou seja, mesmo

com altos campos magnéticos externos aplicados, não há níveis populados termicamente, pois as amostras encontram-se imersas num banho de hélio superfluido, com temperatura da ordem de 1.8K.

A partir dos resultados destes experimentos de magneto-fluorescência, foi possível calcular o fator-g efetivo do estado fundamental do Er^{3+} no sítio B, para cada uma das amostras utilizadas nas medidas.

O Hamiltoniano efetivo Zeeman utilizado é:

$$H_{ef} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (6.7)$$

onde β é o magneton de Bohr.

Diagonalizando a matriz obtida a partir deste H_{ef} , e supondo spin S_{eff} igual a $\frac{1}{2}$, por se tratar de um dubleto de Kramer, encontramos as auto energias $E_{1,2} = \pm \frac{1}{2} g_{ef} \beta H$, dando a seguinte diferença de energia:

$$\Delta E = g_{ef} \beta H \quad (6.8)$$

As separações entre as linhas de fluorescência podem ser calculadas pela equação $\Delta E = hc \Delta \varepsilon$, onde h é a constante de Planck e c a velocidade da luz e $\Delta \varepsilon$ é a diferença de energia correspondente ao desdobramento de um dubleto de Kramer sob a ação do campo magnético, como mostrado na figura 6.1(b).

Igualando-se esta equação com a (6.8), obtemos a seguinte equação para o cálculo do fator-g efetivo:

$$g_{ef} = \frac{hc}{\beta H} (\varepsilon_f - \varepsilon_i) \quad (6.9)$$

Utilizando-nos desta expressão e dos dados dos experimentos de magneto-fluorescência, foi calculado o valor de g para o dubleto de menor energia do estado fundamental do íon Er^{3+} , correspondentes ao desdobramento da linha de maior energia nos espectros da figura 6.1, são: $8,6 \pm 0,5$ para a amostra #1; $8,4 \pm 0,5$ para a amostra #2 e $8,2 \pm 0,5$ para a amostra #3.

Estes valores do fator-g coincidem com aquele obtido através de experiências de Ressonância Paramagnética Eletrônica (R.P.E.) por

Moraes e col. (1995), isto é, 8,6 para um dos sítios observado por eles, o qual foi denominado de sítio III, neste trabalho o chamamos de sítio B.

Os procedimentos de ajustes usados na seção 5.4, do capítulo 5, com o formalismo dos operadores de Stevens, possibilitaram-nos obter, também, os autovetores do multiplete $^4I_{15/2}$. Estes autovetores (listados na tabela A.II do Apêndice II) são muito sensíveis a pequenas variações dos parâmetros de campo cristalino.

Os valores de g calculados, a partir dos auto-vetores, para as três amostras são quase os mesmos, isto é: $g_{//} \approx 8,7$ e $g_{\perp} \approx 0$, onde os símbolos paralelo e perpendicular referem-se aos eixos ortogonais dos cubos distorcidos que formam o dodecaedro.

Estes valores de g correspondem bem com aqueles por nós obtidos experimentalmente e também com aquele correspondente ao sítio III (sítio B, neste trabalho) obtido por MORAES e col..

O fato de termos encontrado um valor pequeno, aproximadamente zero, para a componente perpendicular do fator- g do estado fundamental, explica o porque transições provenientes deste sítio observadas em experimentos de EPR serem pequenas (MORAES e col.).

6.2– Absorção sob a ação de campo magnético externo

Também efetuamos experimentos de absorção a baixa temperatura sob a ação de campo magnético externo. Foi monitorado o comportamento da transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, nas amostras CGGG:Er (amostra #1) e CGGG:Er,Cr (amostra #3).

As Figuras 6.2(a) e 6.2(b), mostram a dependência dos espectros de absorção destes multipletos em função do campo magnético externo. Nestas figuras podemos notar que, as linhas de absorção se deslocam para energias maiores à medida que a intensidade do campo magnético é aumentada.

A intensidade e largura de linha das absorções também foram modificadas sob a ação do campo externo. Enquanto a altura das linhas de absorção diminuíram com o aumento da intensidade do campo, a

largura de linha delas, em cada um dos espectros, aumentou, o que se deve à não resolução do desdobramento de cada uma delas.

Figura 6.2 - Dependência das energias das linhas com o campo magnético correspondentes a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ do Er^{3+} no CGGG. $T = 1.8\text{K}$, com $H \parallel [001]$. (a) CGGG:Er, amostra #1; (b) CGGG:Er,Cr, amostra #3. As letras de A a F denotam as linhas de absorção correspondentes a cada um dos seis sítios

Figura 6.3 – Dependência das energias das linhas de absorção, do multipletto $^4S_{3/2}$ do Er^{3+} no CGGG, em função do campo magnético externo. (a) CGGG:Er, amostra #1 e (b) CGGG:Er,Cr, amostra #3.

A figura 6.3 mostra a variação nas posições em energia das linhas de absorção do multiplete $^4S_{3/2}$, para ambas as amostras estudadas. Como pode ser visto nesta figura, as linhas tiveram em média um deslocamento entre 7 e 13 cm^{-1} .

O fator-g efetivo para o estado excitado $^4S_{3/2}$ do Er^{3+} , em cada um dos sítios, em ambas as amostras de CGGG estudadas, também foram calculados.

Como estas medidas de absorção foram feitas à temperatura de hélio líquido, podemos dizer que apenas o sub-nível de menor energia do estado fundamental está populado.

Então supondo que os dubletos de Kramers, tanto do estado fundamental $^4I_{15/2}$, quanto do estado excitado $^4S_{3/2}$, sejam desdobrados como o mostrado na figura 6.4, então o fator-g do sítio B, do estado excitado $^4S_{3/2}$, pode ser calculado pela expressão:

$$\left(\frac{g_0 - g_1}{2} \right) \beta H = \Delta E \quad (6.10)$$

onde β é o magneton de Bohr, g_0 é o fator g do estado fundamental para este sítio, o qual foi calculado na seção anterior, g_1 é o fator-g do estado excitado e ΔE é o deslocamento da linha de absorção.

Como podemos notar nos espectros da figura 6.2, a linha de menor energia do sítio B é bastante larga e pequena, não sendo mais observável com o aumento da intensidade do campo magnético, enquanto que seu par de maior energia sofre um deslocamento de 5 cm^{-1} . para maiores energia com o aumento do campo magnético.

Isto acontece para ambas as amostras estudadas. Estas linhas são referentes ao sítio B. Então a partir da expressão (6.10), os valores de g_0 e de g_1 , para este centro, são tabelados a seguir:

Tabela 6.1 – Fator-g dos estados fundamental $^4I_{15/2}$ e excitado $^4S_{3/2}$, respectivamente g_0 e g_1 , do íon Er^{3+} no CGGG e CGGG:Cr. Estes valores correspondem ao sítio B.

Amostra	g_0	g_1
CGGG:Er	8,6	4,3
CGGG:Er,Cr	8,2	4,1

Figura 6.4 – Representação esquemática do desdobramento dos níveis de energia dos multipletos $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$, do Er^{3+} no CGGG, sob a ação de um campo magnético externo. E_0 é a separação em energia entre os estados $^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2}$, $2D$ é o desdobramento do estado $^4S_{3/2}$, g_0 é o fator-g do estado fundamental, g_1 e g'_1 são os fatores-g dos subníveis do estado excitado. A seta 1 indica a transição usada para a obtenção da expressão (6.10).

Podemos ainda ver, na figura 6.2, que a linha de menor energia do sítio A, nos espectros da amostra duplamente dopada é desdobrada com o aumento do campo, este desdobramento é de 9 cm^{-1} , de modo que o fator-g do sítio A nesta amostra é dado por:

$$g_1 = \frac{\Delta E}{\beta H} = 3,8. \quad (6.11)$$

Enquanto que esta mesma linha, nos espectros da amostra que contém somente Er^{3+} , o desdobramento é menor que a largura de linha, impossibilitando-nos de observarmos o desdobramento. O deslocamento E desta linha é dado por (seta 2, figura 6.4):

$$E = E_0 - D - \frac{g_1 \beta H}{2} + \frac{g_0 \beta H}{2} \quad (6.12)$$

Sendo, então, o deslocamento de 11 cm^{-1} e a largura de 7 cm^{-1} . e admitindo-se, que num possível desdobramento desta linha a separação entre as componentes seja menor que a largura de linha, Γ , ou seja:

$$g'_1 \beta H < \frac{\Gamma}{2}, \quad (6.13)$$

podemos estimar uma ordem de grandeza para o valor do fator-g do estado fundamental para este sítio, que vem a ser:

$$g_0 \frac{\beta H}{2} \approx 11 \text{ cm}^{-1} + g'_1 \frac{\beta H}{2} - \frac{\Gamma}{2} \quad (6.14)$$

sendo Γ a largura de linha a meia altura, que neste caso é menor de $g'_1 \frac{\beta H}{2}$, então:

$$g_0 \beta H \approx 11 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow g_0 \approx 9,2. \quad (6.15)$$

A outra linha de maior energia que corresponde ao sítio A, se confunde com a do sítio B.

Na seção anterior calculamos o fator-g do estado fundamental do íon Er^{3+} no CGGG, a partir dos autovetores conseguidos nos ajustes dos níveis de energia (ver capítulo 5). Para o sítio B, os valores de g_0 , para as três amostras estudadas ficaram em torno de 8,7, o que está bastante próximo daquele obtido através das medidas de luminescência.

Com relação ao sítio-A, estimamos a partir das medidas de absorção, um fator-g do estado fundamental da ordem de 9,2, enquanto que o valor calculado a partir dos autovetores, ficou na casa de 9,4, ou seja, bastante próximo do valor experimental.

Conclusões

Nos capítulos 4, 5 e 6 apresentamos os resultados obtidos a partir de medidas de Espectroscopia Óptica em monocristais de $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ e $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+},\text{Cr}^{3+}$.

Foram, então, realizados experimentos de absorção e luminescência (com ou sem a aplicação de campo magnético externo), espectroscopia seletiva de sítios, e conversão ascendente de energia, todas com o intuito de separarmos e indentificarmos os vários sítios ópticos não-equivalentes que o Er^{3+} ocupa neste cristal garnet.

Em seguida foram calculados os parâmetros de íon livre e de campo cristalino para o Er^{3+} no CGGG, sendo que os parâmetros de campo cristalino foram determinados a partir de três diferentes maneiras como pudemos ver no capítulo 5, desta tese.

Ainda foram calculados os valores do fator-g, tanto para o estado excitado $^4\text{S}_{3/2}$ quanto para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, do íon Er^{3+} .

As principais conclusões que podemos tirar deste trabalho são:

- Foi necessário o uso combinado de várias técnicas espectroscópicas para identificar e separar, pela primeira vez, os níveis de energia devido aos vários sítios que o Er^{3+} ocupa no garnet $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, para o estado excitado $^4\text{S}_{3/2}$ e fundamental $^4\text{I}_{15/2}$;
- Pudemos verificar, a partir dos espectros de absorção e de luminescência com bombeio seletivo, que a presença do Cr^{3+} na amostra duplamente dopada, não perturba o campo cristalino vizinho ao íon Er^{3+} ;
- Foram determinados pela primeira vez, a partir dos resultados das medidas de seletividade de sítios os parâmetros de íon livre para o Er^{3+} em cada um dos sítios ópticos, e como podemos ver nas tabelas 5.3 e 5.8, eles são muito semelhantes com aqueles encontrados na literatura para outros garnets, como era de se esperar;
- Os parâmetros de campo cristalino foram calculados para cada um dos sítios, primeiro supondo que o Er^{3+} ocupe sítios com simetria local D_2 , e

os resultados apresentados na tabela 5.3, nos mostram que as diferenças observadas entre os parâmetros correspondentes a cada um dos sítios, são devidos a efeitos de compensação de carga, já que neste cristal o Er^{3+} substitui o Ca^{2+} fazendo necessária a compensação de cargas;

- Uma comparação entre os parâmetros de campo cristalino do Er^{3+} no CGGG com aqueles obtidos para este mesmo íon em outros cristais, só pôde ser feita através do parâmetro de intensidade do campo cristalino S , e pode-se concluir que a intensidade do campo cristalino no CGGG é menor do que em outros cristais (YAG e YSAG) devido às maiores distâncias érbio-ligante neste cristal;
- Os resultados obtidos tanto para os parâmetros quanto os níveis de energia para o Er^{3+} determinados a partir de uma proposta de MORRISON e col., de se usar uma simetria cúbica distorcida D_{2d} , para a construção do Hamiltoniano de campo cristalino, ficaram bastante próximos daqueles obtidos com a simetria D_2 , comprovando a validade desta aproximação;
- Mediante ligeiras variações no parâmetro de campo cristalino axial B_2^0 pode-se observar e explicar a estrutura de níveis para os sítios ópticamente ativos ocupados pelo íon Er^{3+} no estado $^4S_{3/2}$;
- A partir dos resultados de medidas de absorção e luminescência sob a ação de campo magnético externo, pode-se estimar, pela primeira vez, o valor do fator-g do estado excitado $^4S_{3/2}$ do Er^{3+} em alguns dos sítios;
- Também foi determinado o fator-g do estado fundamental deste mesmo íon, concordando com os resultados obtidos a partir de medidas de R.P.E. feitas por MORAES e col.;
- Chegou-se, ainda, à conclusão do porque as transições provenientes do sítio B, aparecerem pequenas nos experimentos de R.P.E.. Isto se deve ao valor do fator $g_{\perp}$ ser aproximadamente zero calculado para este estado, o que dificulta a observação das referidas transições por esta técnica.

Algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser feitas:

- ♦ Com o uso das várias técnicas espectroscópicas utilizadas neste trabalho, realizar os mesmos tipos de experimentos a fim de separar os conjuntos

de linhas correspondentes à um mesmo sítio em outros multipletos, além do $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$;

- ◆ Obter informações sobre as composições JM_J das funções de onda do campo cristalino e, então, determinar a qualidade dos autovetores associados com o Hamiltoniano proposto;
- ◆ Medir os tempos de vida de cada uma das emissões provenientes de cada um dos subníveis do multipeto $^4S_{3/2}$, na tentativa de se corroborar os resultados apresentados neste trabalho;
- ◆ Realizar medidas de conversão ascendente de energia em função da potência do laser, a fim de se caracterizar o processo que governa este fenômeno no CGGG;
- ◆ Realizar experimentos de conversão ascendente e de luminescência seletiva em função do campo magnético externo, a fim de melhor determinar o fator-g do estado fundamental do Er^{3+} em outros sítios além do sítio B;
- ◆ Realizar medidas de tempos de vida em função da temperatura com a finalidade de verificar possíveis processos de transferência de energia entre pares de íons érbio ou entre íons érbio e cromo, na amostra duplamente dopada.
- ◆ Calcular os parâmetros de Judd-Ofelt, e com eles determinar, a força de oscilador para cada transição, probabilidades de transição radiativa, fatores de distribuição e tempos de vida.

Como se pode ver há muito ainda por se fazer com o garnets $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Er^{3+}$ e $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Er^{3+},Cr^{3+}$, mas os objetivos propostos para este trabalho foram alcançados.

Apêndice I

Parâmetros de campo cristalino para o íon Cr^{3+}

O íon Cr^{3+} tem configuração eletrônica d^3 , estado fundamental 4F e, em ordem crescente de energia, os estados 4P , 2G , 2H , 2P , $^2D(1)$ e $^2D(2)$. Em um cristal isolante, como o CGGG, a posição dos níveis de energia deste íon são governadas por dois fatores: (1) a interação eletrostática entre os elétrons d equivalentes e (2) as interações de campo cristalino, devido aos íons vizinhos a impureza, que são os ligantes.

Neste caso, no Hamiltoniano completo que conterà os termos que representarão estas interações, eles serão comparáveis em ordem de magnitude e, deste modo, o sistema poderá somente ser tratado na aproximação de campo intermediário.

Assim devemos diagonalizar o Hamiltoniano, levando em conta a interação de Coulomb e a de campo cristalino simultaneamente como foi feito por TANABE & SUGANO (1954), para calcular os níveis de energia de elétrons com configuração d , em campos de simetria cúbica. A figura 6.5 (CASALBONI e col., 1994), mostra um desses diagramas para a configuração d^3 .

Neste gráfico os eixos são usualmente representados em unidades de B (o parâmetro de Racah B) e as energias dos estados excitados são calculadas com respeito ao estado fundamental (eixo das abscissas).

Em um campo cúbico, o estado fundamental 4F é desdobrado nos níveis 4A_2 , 4T_2 e 4T_1 , como mostra a figura A.1. A diferença de energia entre o estado fundamental e o estado 4T_2 é, por definição, chamada de $10Dq$ (TANABE & SUGANO) e seu valor é uma medida da intensidade do campo cristalino.

Figura A.1 – Níveis de energia de um íon d^3 em um campo cristalino octaédrico. O diagrama foi cosntruído usando o valor $\frac{C}{B}=5.1$. A seta indica o valor de $\frac{Dq}{B}=2.5$ calculado para o cristal $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (CASALBONI e col., 1994).

A figura 4.2, na página 54, mostra o espectro de absorção dos íons Er^{3+} e Cr^{3+} no CGGG, na região espectral de 5900 a 30750 cm^{-1} , onde podemos observar as bandas 4T_1 e 4T_2 do cromo, centradas em $24786 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ e $15066 \pm 32 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, superpostas às linhas de absorção do íon Er^{3+} , à temperatura ambiente.

Da medida de absorção, e usando os resultados do modelo de Tanabe-Sugano, podemos fazer uma estimativa do valor do campo local Dq do íon Cr^{3+} no CGGG, a partir da energia da transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ e da expressão:

$$Dq = \frac{E({}^4T_2) - E({}^4A_2)}{10} = 1506 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$$

O parâmetro B de Racah é calculado a partir das posições em energia das transições ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (CASALBONI e col., 1994), através da relação entre B e Dq :

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15(x-8)}{x^2 - 10x}$$

onde o parâmetro x é encontrado usando uma expressão que envolve a diferença de energia entre os estados fundamental 4A_2 e excitado 4T_1 , que vem a ser:

$$x = \frac{E(^4T_1) - E(^4T_2)}{Dq}$$

e de nossos resultado experimentais obtivemos:

$$x = 6,5 \pm 0,3$$

$$B = 1522 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$$

proporcionando-nos a relação:

$$\frac{Dq}{B} \approx 1,0 \pm 0,1.$$

CASALBONI e col., encontraram em seu trabalho com o cristal $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ um valor próximo de 2,5 o que mostrou ser consistente com a presença simultânea das largas bandas de absorção observadas no sistema. Em nosso caso estes valores não são consistentes com essa afirmação de Casalboni, o que nos faz supor que o campo cristalino no sítio do cromo é menos forte no CGGG do que no $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$.

A figura A.2 traz o espectro de luminescência do Cr^{3+} no CGGG:Er,Cr, à temperatura de 1.8K. Neste espectro notamos a intensa linha de emissão da transição $^2E_2 \rightarrow ^4A_2$, centrada em 14255 cm^{-1} , e algumas bandas de menor intensidade, provavelmente devidas à transições vibrônicas (ver também NOSENKO e col, 1984).

Os nossos resultados em comparação àqueles publicados por NOSENKO para o CGGG dopado somente com íons Cr^{3+} , mostram um deslocamento das bandas de absorção dos níveis 4T_2 e 4T_1 do Cr^{3+} no CGGG:Er. Este deslocamento nos faz supor que a presença dos íons Er^{3+} na amostra #3, perturbam, de alguma maneira, os íons Cr^{3+} .

De acordo com o resultado acima obtido para a relação entre Dq e B , seria de se esperar que a posição em energia da luminescência do nível 2E ficasse acima das bandas 4T_2 e 4T_1 (ver figura 6.5), entretanto os nossos resultados mostram o contrário.

Figura A.2 – Espectro de luminescência do CGGG:Er,Cr, mostrando a transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ do Cr^{3+} , os picos existentes entre 14200 e 13600 cm^{-1} são atribuídos a transições vibrônicas.

Mas é interessante mencionar que a posição em energia do nível 2E do Cr^{3+} no CGGG:Er, é bastante próxima àquela obtida por NOSENKO para o CGGG:Cr, levando-nos a concluir que estamos vendo a emissão devida a íons Cr^{3+} não perturbados pelo Er^{3+} em nossa amostra. Devemos lembrar que a inclusão do cromo no cristal de CGGG foi para tentar-se melhorar a eficiência do material na absorção de luz.

Apêndice II

Auto-vetores dos estados $4f^{11}[SL]J$

A *Tabela A.1*, na página seguinte deste apêndice, mostra as componentes principais dos auto-vetores $[SL]J$ dos multipletos da configuração $4f^{11}$ do Er^{3+} no CGGG, calculados a partir dos parâmetros de íon livre dados na tabela 5.1.

A *Tabela A.2*, contém os auto-vetores $|SLJM_J\rangle$ calculados a partir dos parâmetros de campo cristalino dados na tabela 5.10, usando o formalismo de Stevens, e que serviram para estimarmos o valor do fator-g do estado fundamental do íon Er^{3+} no CGGG (ver capítulo 6).

Tabela A.1 - Componentes mais significativas dos estados vetoriais $4f^{11}[SL]J$ do Er^{3+} , calculadas a partir dos parâmetros de íon livre mostrados na tabela 5.1.

Multiplete	Principais componentes SL									
	$0,9859 \left {}^4I \right\rangle$	$-0,1666 \left {}^2K \right\rangle$								
$4I_{15/2}$										
$4I_{13/2}$	$0,9957 \left {}^4I \right\rangle$									
$4I_{11/2}$	$0,9070 \left {}^4I \right\rangle$	$0,3853 \left {}^2H(2) \right\rangle$	$0,1149 \left {}^4G \right\rangle$	$-0,1088 \left {}^2H(1) \right\rangle$						
$4I_{9/2}$	$-0,7227 \left {}^4I \right\rangle$	$-0,4190 \left {}^2H(2) \right\rangle$	$-0,3676 \left {}^4F \right\rangle$	$0,2806 \left {}^2G(1) \right\rangle$	$-0,2260 \left {}^2G(2) \right\rangle$	$0,1927 \left {}^2H(1) \right\rangle$				
$4F_{9/2}$	$0,7680 \left {}^4F \right\rangle$	$0,5158 \left {}^4I \right\rangle$	$0,2847 \left {}^2G(1) \right\rangle$	$-0,2153 \left {}^2G(2) \right\rangle$						
$4S_{3/2}$	$0,8365 \left {}^4S \right\rangle$	$-0,4332 \left {}^2P \right\rangle$	$-0,2598 \left {}^2D(1) \right\rangle$	$0,2070 \left {}^4F \right\rangle$						
$2H_{11/2}$	$0,6883 \left {}^2H(2) \right\rangle$	$0,5919 \left {}^4G \right\rangle$	$-0,3888 \left {}^4I \right\rangle$	$-0,1479 \left {}^2H(1) \right\rangle$						
$4F_{7/2}$	$-0,9619 \left {}^4F \right\rangle$	$-0,2097 \left {}^2G(1) \right\rangle$	$0,1561 \left {}^2G(2) \right\rangle$							
$4F_{5/2}$	$-0,9220 \left {}^4F \right\rangle$	$0,3492 \left {}^2D(1) \right\rangle$	$-0,1326 \left {}^2D(2) \right\rangle$							
$4F_{3/2}$	$0,7991 \left {}^4F \right\rangle$	$-0,4551 \left {}^2D(1) \right\rangle$	$-0,3833 \left {}^4S \right\rangle$							
$2H_{9/2}$	$-0,4880 \left {}^4F \right\rangle$	$0,4364 \left {}^2G(1) \right\rangle$	$-0,4110 \left {}^2H(2) \right\rangle$	$-0,3923 \left {}^2G(2) \right\rangle$	$0,3556 \left {}^4I \right\rangle$	$0,2603 \left {}^2H(1) \right\rangle$	$0,2333 \left {}^4G \right\rangle$			
$4G_{11/2}$	$-0,7819 \left {}^4G \right\rangle$	$0,5133 \left {}^2H(2) \right\rangle$	$-0,3155 \left {}^2H(1) \right\rangle$	$-0,1584 \left {}^4I \right\rangle$						
$4G_{9/2}$	$-0,8938 \left {}^4G \right\rangle$	$-0,3755 \left {}^2H(2) \right\rangle$	$0,2164 \left {}^4I \right\rangle$							
$2K_{15/2}$	$-0,9582 \left {}^2K \right\rangle$	$-0,2330 \left {}^2L \right\rangle$	$-0,1658 \left {}^4I \right\rangle$							

Tabela A.2 - Componentes dos estados vetoriais $\left| {}^4I_{15/2}M_J \right\rangle$ do Er^{3+} , calculadas a partir dos parâmetros de campo cristalino mostrados na tabela 5.10, que foram obtidos usando o formalismo de Stevens. Estas componentes foram utilizadas no cálculo do fator g do estado fundamental do Er^{3+} no CGGG (sítio b), como mostrado no capítulo 6.

$\left {}^4I_{15/2}M_J \right\rangle$	Componentes							
M_J	15/2	13/2	11/2	9/2	7/2	5/2	3/2	1/2
	0,27484	0	0	0	0,94600	0	0	0
M_J	-1/2	-3/2	-5/2	-7/2	-9/2	-11/2	-13/2	-15/2
	0,12253	0	0	0	0,12058	0	0	0
$\left {}^4I_{15/2}M_J \right\rangle^*$	Componentes							
M_J	15/2	13/2	11/2	9/2	7/2	5/2	3/2	1/2
	0	0	0	0,12058	0	0	0	0,12253
M_J	-1/2	-3/2	-5/2	-7/2	-9/2	-11/2	-13/2	-15/2
	0	0	0	0,94600	0	0	0	0,27484

Bibliografia

- ALLIK, T.H., MORRISSON, C.A., GRUBER, J.B., KOKTA, M.R.**, Phys. Rev. B, 41, 21, (1990).
- ANTIC-FIDANCEV, E., LEMAITRE-BLAISE, M., CARO, P.**, New Journal of Chemistry, **11**(6), 467 (1987).
- AUZEL, F.**, Mat. Res. Bull., **14**, 223-231, (1979).
- AUZEL, F., MALTA, O.M.**, J. Physique, **44**, 201-206 (1983).
- BALLHAUSEN, C.**, *"Introduction to Ligand Field Theory"*, McGraw Hill Book Company, New York (1962).
- CALDIÑO, U., VODA, M., GARCIA SOLÉ, J.**, Chem Phys. Lett., **213**(1 e 2), 84, (1993).
- CARO, P.**, *"Structure électronique des éléments de transition"*, p. 104, Press Universitaires de France, France (1976)
- CASALBONI, M., LUCI, A., GRASSANO, U.M.**, Phys. Rev. B, **49**(6), 3781-3790 (1994).
- CROSSWHITE, H., CROSSWHITE, H.M.**, J. Opt. Soc. Am. B, **1**, 246 (1984).
- CROSSWHITE, H., CROSSWHITE, H.M., JUDD, B.R.**, Phys. Rev., **174**(1) 89, (1968).
- CRUZ, G.K.**, *"Propriedades óticas do íon Er^{3+} em Y_2BaZnO_5 "*, Tese de doutoramento, IFSC-USP, Brasil, (1998).
- DIEKE, G.H.**, *"Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals"*, Wiley, New York (1968).
- EPHRAIM, P., BLOCK, R.**, Ber., **59**, 2692 (1926).
- EPHRAIM, P., BLOCK, R.**, Ber., **61**, 65 e 72 (1928).
- FREEMAN, A.J., WATSON, R.E.**, Phys. Rev., **127**, 2058 (1962).
- GELLER, S., GILLES, M.A.**, J. Phys. Chem. Solids, **9**, 235 (1958).
- GESCHWIND, S.**, Phys. Review, **121**(3), 363, (1961).
- GILLES, M.A., GELLER, S.**, Phys. Review, **110**, 73, (1958).
- GRIFFITH, J.S.**, *"The Theory of Transition-Metal Ions"*, Cambridge, (1964).
- GRUBER, J.B., QUAGLIANO, J.R., REID, M.F., RICHARDSON, F.S., HILLS, M.E., SELTZER, M.D., STEVENS, S.B., MORRISON, C.A.**,

- ALLIK, T.H.**, Phys. Review B, **48**(21), 15561 (1993).
- HENDERSON, B. & IMBUSCH, G.F.**, *“Optical Spectroscopy of Inorganic Solids”*, Clarendon, Oxford (1989).
- HÜFFNER, S.**, *“Optical Spectra of Rare Earth Compounds”*, Academic Press, (1978).
- HUTCHINGS, M.T.**, *“Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields”*, Solid State Physics (Ed. F. Seitz & D. Turnbull), **16**, 227-273, Academic Press, New York (1964).
- HUTCHINGS, M.T., WINDSOR, C.G., WOLF, W.W.**, Phys. Rev., **148**, 444 (1966).
- JORGENSEN, C.K.**, *“Modern Aspects of Ligand Field Theory”*, North-Holland, Amsterdam, (1971).
- JUDD, B.R.**, *“Operator Techniques in Atomic Spectroscopy”*, McGraw-Hill Book Company, New York (1963).
- JUDD, B.R.**, Physical Review, **141**, 4, (1966).
- JUDD, B.R., CROSSWHITE, H., CROSSWHITE, H.M.**, Phys. Rev B, **169**(1), 130, (1968).
- KAMINSKII, A.A., EICHLER, H.J., FERNANDEZ, J., FINDEISEN, J., BALDA, R., BUYTASHIN, A.V.**, Phys. Stat. Sol. (b), **207**, R3-R4, (1998).
- KOJIMA, N., OKADA, H., KAWARAZAKI, M., MOGI, I., TAKEDA, M., KIDO, G., NAKAGAWA, Y., TSUHIMA, K.**, Jour. Phys. Soc. Japan, **64**(8), 3082-3089 (1995).
- KRUPKE, W.F., GRUBER, J.B.**, Journal of Chemical Physics, **39**(4), 1024 (1963).
- LANDOLT-BÖRSTEIN TABLES**, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (Edited by K.H. Hellwege) Group 3, vol. 12, parte A, Garnets and Perovskites, Springer, Berlin, 1978.
- MARVIN, H.H.**, Phys Rev., **71**, 102, (1947).
- MALTA, O.L.**, Chem. Phys. Lett., **87**(1), 27, (1982); Chem. Phys. Lett., **88**(3) 353, (1982).
- MORAES, I.J., SOUZA, R.R., NASCIMENTO, O.R., TERRILE, M.C., BARBERIS, G.E.**, Sol. State Comm., **95**(4), 251 (1995).
- MORRISON, C.A., WORTMAN, D.E., KARAYANIS, N.**, Rare Earth Ion-Host Lattice Interactions Lanthanides in $Y_3Al_5O_{12}$, Harri Diamond Laborato-

- ries, Fort Monmouth, NJ, USA (1976).
- NEWMAN, D.**, J. Advan. Phys., **20**, 197 (1971).
- NIELSON, C.W., KOSTER, G.F.**, “*Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n and f^n Configurations*”, M.I.T. Press, Cambridge, Mass., (1964).
- NOSENKO, A.E., BILYI, A.I., KOSTYK, L.V., KRAVCHISHIN, V.V.**, Optika i Spektroskopiya, **57**(5), 837 (1984).
- NOSENKO, A.E., OTKO, A.J., KRAVCHISHYN, V.V., KOSTYK, L.V.**, Phys. Stat. Sol. (b), **80**, 373 (1983); Sov. Phys. Sol. State, **25**(9), 1657, (1983).
- NOVAK, P., VOSIKA, L.**, Czech. J. Phys. B, **33**, 1135, (1983).
- PECORARO, E.**, *Estudo espectroscópico de vidros à base de aluminato de Cálcio dopados com Nd^{3+} e de vidros à base de fluoreto de chumbo dopados com Pr^{3+} e Pr^{3+}/Yb^{3+}* , tese de doutoramento, IFSC-USP, São Carlos, 1999.
- PELLÉ, F., DENIS, J.-P., BLANZAT, B., PANNEL, C.**, Mater. Res. Bull., **12**, 511-517 (1997).
- PRATHER, J.L.**, “*Atomic Energy Levels in Crystals*”, Natl. Bur. Std., Monograph 19, USA, (1961).
- RACAH, G.**, Phys. Rev., **61**, 186, (1942), Phys. Rev., **62**, 438, (1942).
- RACAH, G.**, Physical Review, **76**, 1352, (1949).
- RAJNAK, K., WYBOURNE, B.G.**, Physical Review, **132**, 280 (1963).
- RENUKA DEVI, A., RUKMINI, E., JAYASANKAR, C.J.**, Phys. Stat. Sol. (a), **131**, 191, (1992).
- ROTEMBERG, BIVINS, METROPOLIS, WOTTEN**, “*The 3-j and 6-j Symbols*” M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1959).
- SANTANA, R.C., NUNES, L.A.O., BASSO, H.C., TERRILE, M.C., BARBERIS, G.E.**, Sol. Stat. Commun., **106**(7), 463-468 (1998).
- SARKISOV, S.E., KAMINSKII, A.A., BUTASHIN, A.V.**, Phys. Stat. Sol. (b), **119**, 285 (1990).
- SILVERSMITH, A.**, Journal of Luminescence, **60&61**, 636-639 (1994).
- SIMONITS, V.K.**, “*Characterization of $Cr,Er:Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ as a Laser Crystal*”, Massachusetts Institute Technology, USA, (1986).
- SMOLENSKII, G.A., SIMII, I.G., KOLPAKOVA, N.N., e col.**, Fiz. Tverd. Tela, **23**, 1726 (1981).

STEVENS, K.W.H., Proc. Phys. Soc., **A65**, 209 (1952).

TANABE, Y., SUGANO, S., J. Phys. Soc. Japn., **9**, 753 (1954).

VORONKO, Y.K., KABACHENKO, V.Y., KRYSANOVA, L.I., OSIKO, V.V.,

SOBOL, A.A., TOMOSHECHKIN, M.I., Inorganic Materials, **19**(6),

863-868 (1983).

WYBOURNE, B.G., *"Spectroscopy Properties of Rare Earths"*, John Wiley &

Sons, New York , USA (1965).