INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDOS DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA
DOS ÍONS DE Er^{3+} E Ho^{3+} PARA OS ÍONS DE Nd^{3+} , Tb^{3+} E Eu^{3+} NO
CRISTAL DE LiYF_4 E NO VIDRO ZBLAN PARA A OTIMIZAÇÃO DE
MEIOS LASER ATIVOS QUE OPERAM NA REGIÃO DE $3\mu\text{m}$**

FÁBIO HENRIQUE JAGOSICH

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais**

Orientador:

Dr. Laércio Gomes

SÃO PAULO

2006

***Dedico este trabalho aos meus pais,
irmãos, sobrinhos e, em especial,
à Fernanda***

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Laércio Gomes pela orientação, incentivo, amizade e, principalmente, pelos bons e proveitosos conselhos durante todos estes anos.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao Dr. Nilson Dias Vieira Júnior pelo apoio e colaboração.

À Dra. Lilia Coronato Courrol pelo grande incentivo desde a Iniciação Científica.

Às Dra. Izilda Márcia Ranieri e Dra. Lígia Delgado da Vila pelos crescimentos e preparações das amostras cristalinas e vítreas, respectivamente.

Às Dra. Sonia Lícia Baldochi, Dra. Lúcia Prado, Dra. Denise Maria Zezell e Dra. Martha Marques Vieira pelas participações e interesses constantes.

Aos Dr. Luiz Vicente Gomes Tarellho e Dr. André Felipe Henriques Librantz e ao MSc. Gregório Perez Pierro pelo grande apoio, amizade e incentivo sempre constante.

Aos Dr. Niklaus Ursus Wetter, Dr. Armando Mirage, Dr. Eduardo Landulfo, Dr. Ricardo Elgul Samad, Dr. Paulo Sérgio Fabris de Matos e ao MSc. Anderson Zanardi de Freitas pelo incentivo e amizade.

À Elsa, ao Sr. Tito e ao Sr. Luiz pela amizade e atenção.

Aos colegas do IPEN, principalmente aos da sala de bolsistas, por proporcionar um ambiente de trabalho agradável e receptivo.

Aos amigos do Instituto de Física: Alexandre, Fabiano, Frank, Hektor, Michel, Rambo, Régis, Renato, Valdir e Wilton pelo incentivo e amizade.

Aos colegas do Instituto de Criminalística, especialmente aos da Equipe de Perícias Criminalísticas Oeste pelo grande incentivo e ajuda nas trocas dos plantões.

Ao pessoal do bairro, em especial à família Rodrigues Stiebler, pelo grande incentivo.

Aos meus queridos familiares, tios, primos e à minha avó Conceição por estarem sempre torcendo pelo meu sucesso.

Desejo expressar minha gratidão aos meus queridos pais, Valter e Marisa, irmãos, Valter e Rodrigo, pelo apoio e incentivo sempre constantes e que, juntamente com os sobrinhos, Lígia e Gabriel, sempre estiveram presentes nas horas mais difíceis.

E de modo especial à minha esposa Fernanda pelo carinho, incentivo, paciência e compreensão ao longo de todos estes anos.

FÁBIO

ESTUDOS DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA DOS ÍONS DE Er^{3+} E Ho^{3+} PARA OS ÍONS DE Nd^{3+} , Tb^{3+} E Eu^{3+} NO CRISTAL DE LiYF_4 E NO VIDRO ZBLAN PARA A OTIMIZAÇÃO DE MEIOS LASER ATIVOS QUE OPERAM NA REGIÃO DE $3\mu\text{m}$

FÁBIO HENRIQUE JAGOSICH

RESUMO

Foram estudados os processos de transferência de energia (TE) dos níveis $^4I_{13/2}$; $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} e 5I_7 ; 5I_6 do Ho^{3+} no LiYF_4 (YLF) e no ZBLAN, para os íons desativadores Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} . Os microparâmetros de interação dessas TE foram obtidos utilizando-se o método da integral de sobreposição e os resultados indicaram que o íon de Eu^{3+} é o melhor desativador do primeiro estado excitado do Ho^{3+} no YLF e o Nd^{3+} é o mais eficiente desativador do Er^{3+} no YLF e ZBLAN. A dependência temporal das fluorescências do Er^{3+} em $1,5$; $2,7\mu\text{m}$ e do Ho^{3+} em $2,1$; $2,9\mu\text{m}$ foram medidas utilizando-se excitações laser pulsadas provenientes do Nd-YAG+2 ω +OPO sintonizável. Foi proposto um critério geral para a discriminação dos processos de TE assistidos pela migração da excitação entre doadores (difusão ou saltos). Verificou-se que o modelo de migração por difusão ajusta melhor os processos de TE do segundo estado excitado do doador (Er^{3+} or Ho^{3+}) independentemente da razão C_{D-D} / C_{D-A} , enquanto que o modelo de migração por saltos aplica-se ao primeiro estado excitado do doador. Foi proposta uma modificação no modelo de saltos que descreve os resultados experimentais para sistemas com $C_{D-D} / C_{D-A} \geq 10$. Utilizando-se os parâmetros de TE verificamos que os melhores sistemas para a ação laser em $3\mu\text{m}$ são: Ho:Eu:YLF, Ho:Nd:YLF e Er:Nd:YLF. Por outro lado, verifica-se que os sistemas com baixas concentrações (1,5mol%) de Er:Nd; Er:Tb e Er:Eu no ZBLAN não apresentaram potencial de inversão de população para a ação laser em $2,8\mu\text{m}$. Os processos de conversão ascendente no sistema Er:YLF foram estudados em função da concentração de Er^{3+} , sendo que os processos de absorção de estado excitado (ESA) e de conversão ascendente por transferência de energia (ETU) foram discriminados utilizando as curvas de decaimento resolvidas no tempo. Observou-se que o comprimento de onda de excitação em 980nm é o mais adequado para o bombeamento do sistema Er:YLF para a emissão laser quase contínua (cw) em $2,8\mu\text{m}$. A técnica de “pump-probe” foi utilizada a fim de serem investigados os efeitos nos tempos de vida do sistema Er:YLF, sendo verificada uma diminuição da contribuição da migração da excitação nos tempos de vida do primeiro e segundo

estados excitados do Er^{3+} no YLF com o aumento da potência de bombeamento cw (“pump”). As taxas experimentais de TE, determinadas para os melhores sistemas por meio do parâmetro R_N , foram utilizadas no sistema de equações de taxa e, resolvendo-as pelo método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem, pudemos avaliar a densidade de população invertida para as emissões em $2,8\mu\text{m}$ do Er^{3+} e $2,9\mu\text{m}$ do Ho^{3+} em função das taxas de bombeamento e das concentrações dos íons ativador e desativador. A melhor concentração do sistema Er:YLF foi de 20mol% e no sistema Er:Nd:YLF foi de 4mol% de Er^{3+} e 1,5mol% de Nd^{3+} . Verificou-se que o sistema Er(4mol%):Nd(1.5mol%):YLF favorece o aumento da frequência máxima de operação de 14Hz no Er:YLF para 391Hz baseando-se na medida do tempo de vida do nível laser inferior ($^4\text{I}_{13/2}$) do Er^{3+} . O sistema Ho^{3+} no YLF é otimizado utilizando-se 0,6mol% de Ho^{3+} e 1,5mol% de Nd^{3+} ou pelo sistema Ho(3mol%):Eu(1,2mol%):YLF, sendo que a densidade de população invertida observada no sistema Ho(3mol%):Eu(1,2mol%) é 2,4 vezes maior que no sistema Ho(0,6mol%):Nd(1,5mol%).

**STUDIES OF THE ENERGY TRANSFER PROCESSES FROM
Er³⁺ AND Ho³⁺ TO Nd³⁺, Tb³⁺ OR Eu³⁺ IN LiYF₄ CRYSTAL AND
ZBLAN GLASS FOR THE LASER MEDIA OPTIMIZATION
OPERATING NEAR 3μm REGION**

FÁBIO HENRIQUE JAGOSICH

ABSTRACT

The energy transfer processes (ET) from the $^4I_{13/2}$; $^4I_{11/2}$ levels of Er³⁺ and 5I_7 ; 5I_6 levels of Ho³⁺ ions in LiYF₄ (YLF) crystal and ZBLAN glass to Nd³⁺, Tb³⁺ or Eu³⁺ deactivators ions were studied. The microparameters of these energy transfer processes were determined using the overlap integral method, and showed that Eu³⁺ ion is the best deactivator of the first excited state of the Ho³⁺ in YLF, and Nd³⁺ is the best deactivator of the Er³⁺ in YLF and ZBLAN materials. The 1.5 and 2.7μm emissions of Er³⁺ and 2.1 and 2.9μm fluorescence of Ho³⁺ were measured using short laser pulses excitations from a tunable OPO pumped 2w-Nd:YAG laser system. We proposed a criterion for discriminating the energy transfer processes assisted by excitation migration (diffusion or hopping) among donors. It was observed that diffusion model describes the ET process from the second excited state of the donor (Er³⁺ or Ho³⁺) independently of the C_{D-D} / C_{D-A} ratio, while the hopping model can describe the ET process involving the first excited state of donor. We proposed a modification of the hopping model in order to describe the experimental results for systems having $C_{D-D} / C_{D-A} \geq 10$. Using the ET parameters, we determined that the best systems for laser action at 3μm are the Ho:Eu:YLF, Ho:Nd:YLF and Er:Nd:YLF systems. On the other hand, we found that Er³⁺ doped (1.5mol%) ZBLAN glasses, single and co-doped with Nd³⁺, Tb³⁺ or Eu³⁺, do not show potential for laser action at 2.8μm. The up-conversion processes were studied in Er:YLF systems as a function of the Er³⁺ concentration, and the excited state absorption (ESA) and up-conversion by energy transfer (ETU) processes were discriminated using a time resolved fluorescence decays. It was observed that 980nm is the most convenient wavelength for pumping the Er:YLF system for quasi cw laser operation at 2.8μm. The pump-probe technique was used to investigate the lifetime effects in Er:YLF system showing that the excitation migration contribution to the lifetime of the first and second excited states of Er³⁺ decrease with the laser pump power increasing. Using the ET experimental rates determined for the best systems previously chosen based on the R_N parameter as the input in the rate equation system numeric solved by Runge-Kutta (4th order), it was

possible to evaluate the population density inversion for 2.8 μm (Er^{3+}) and 2.9 μm (Ho^{3+}) as a function of the pumping rate, activators and deactivators concentrations. The best concentration found for Er:YLF system was 20mol%. The best concentrations in the case of Er:Nd:YLF system are 4mol% of Er^{3+} and 1.5mol% of Nd^{3+} . A frequency increasing from 14Hz to 391Hz has been estimated as the maximum operation frequency for the Er(20mol%):YLF and Er(4mol%):Nd(1.5mol%):YLF, respectively, based on the measured $^4\text{I}_{13/2}$ excited state lifetime of Er^{3+} . The best concentrations of Ho^{3+} and deactivators found for the Ho-laser in YLF are Ho(0.6mol%):Nd(1.5mol%) and Ho(3mol%):Eu(1.2mol%). The Ho(3mol%):Eu(1.2mol%) system showed a population density inversion 2.4 times bigger than the one verified in Ho(0.6mol%):Nd(1.5mol%) system.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1. Introdução.....	1
1.2. Objetivos.....	4

CAPÍTULO 2

Revisão da literatura

2.1. Breve histórico.....	6
2.2. Lasers de estado sólido.....	7
2.3. Íons de terras raras.....	10
2.4. Matrizes hospedeiras.....	16
2.5. Meio laser ativo de Er^{3+} emissor em $2,8\mu\text{m}$	20
2.6. Meio laser ativo de Ho^{3+} emissor em $2,9\mu\text{m}$	22

CAPÍTULO 3

Considerações teóricas

3.1. Processos de transferência de energia independentes da concentração.....	23
3.1.1. Processo radiativo.....	23
3.1.2. Processo não radiativo por multifônons.....	24
3.2. Processos de transferência de energia dependentes da concentração.....	25
3.2.1. Tratamento microscópico dos processos de transferência de energia.....	25
3.2.1.1. Transferência de energia direta (doador-aceitador).....	26
3.2.1.1.1. Transferência de energia radiativa ressonante.....	27
3.2.1.1.2. Transferência de energia não radiativa ressonante.....	28
3.2.1.1.3. Transferência de energia não radiativa assistida por fônons.....	29
3.2.1.2. Relaxação cruzada ou transferência de energia entre íons idênticos.....	34
3.2.1.3. Conversão ascendente (“up-conversion”).....	35
3.2.1.3.1. ETU (conversão ascendente por transferência de energia).....	36
3.2.1.3.2. ESA (absorção de estado excitado).....	36
3.2.2. Tratamento macroscópico.....	38
3.2.2.1. Modelo de Inokuti-Hirayama.....	39
3.2.2.2. Modelo de Yokota-Tanimoto.....	39
3.2.2.3. Modelo de Burshtein.....	39
3.2.2.4. Comparações entre os modelos de Yokota-Tanimoto e de Burshtein.....	40

CAPÍTULO 4

Materiais e métodos

4.1. Materiais utilizados.....	43
4.1.1. Amostras cristalinas.....	43
4.1.2. Amostras vítreas.....	45
4.2. Métodos utilizados.....	47
4.2.1. Sistema de espectroscopia de absorção óptica.....	47
4.2.2. Sistema de espectroscopia de emissão luminosa com resolução temporal.....	47
4.2.3. Técnica de “pump-probe”.....	50

CAPÍTULO 5

Resultados e discussões

(Parte 1)

Obtenção dos parâmetros microscópicos de interação

5.1. Espectros de absorção óptica.....	51
5.2. Espectros das secções de choque de absorção e de emissão.....	57
5.3. Estudos das transferências de energia.....	67
5.3.1. Transferências de energia ressonante entre íons doadores.....	67
5.3.2. Transferências de energia de desativação entre os íons doador e aceitador.....	70

CAPÍTULO 6

Resultados e discussões

(Parte 2)

Medidas da evolução temporal das emissões luminosas

6.1. Obtenção das curvas de decaimento luminescente.....	80
6.2. Eficiência relativa de luminescência.....	87
6.3. Estudos das transferências de energia D→A auxiliadas pela migração da excitação.....	91
6.3.1. Modificação no modelo de migração da excitação por saltos entre íons doadores.....	104
6.3.2. Estimativas dos efeitos nos tempos de vida dos níveis laser superior e inferior do Ho^{3+} e do Er^{3+}	109
6.3.3. Estimativas das concentrações ideais dos íons doadores e aceitadores para os sistemas estudados.....	119
6.4. Estudos dos processos de conversão ascendente e de relaxação cruzada no Er:YLF.....	126
6.4.1. Determinação das taxas de transferência de energia no sistema Er:YLF.....	143
6.4.1.1. Taxa de transferência de energia da relaxação cruzada.....	143
6.4.1.2. Taxas de transferência de energia dos processos de conversão ascendente por ETU.....	145
6.5. Estudos das transferências de energia no Er:YLF utilizando a técnica de “pump-probe”.....	155
6.6. Soluções das equações de taxa dos sistemas.....	164
6.6.1. Sistema Er:YLF.....	164
6.6.2. Sistema Er:Nd:YLF.....	172
6.6.3. Comparações entre os sistemas Er:YLF e Er:Nd:YLF.....	178
6.6.4. Sistemas Ho:YLF, Ho:Nd:YLF e Ho:Eu:YLF.....	180

CAPÍTULO 7

Conclusões

7.1. Conclusões.....	192
----------------------	-----

CAPÍTULO 8

Apêndices

A. Método de McCumber.....	196
B. Relação de integração.....	199
C. Probabilidades de geração de fônons.....	200
D. Parâmetros utilizados nos cálculos das transferências de energia.....	206
E. Métodos numéricos de solução de equações diferenciais.....	215
E.1. Método de Euler.....	215
E.2. Métodos de Runge-Kutta.....	216
E.2.1. Método de Heun.....	216
E.2.2. Método clássico de Runge-Kutta.....	216

CAPÍTULO 9

Referências bibliográficas

9.1. Referência bibliográficas.....	218
-------------------------------------	-----

Capítulo

1

Introdução

1.1. Introdução

Não há dúvidas de que o laser representa um dos instrumentos mais espetaculares desenvolvidos no século XX, tornando-se uma ferramenta indispensável do nosso cotidiano devido às suas inúmeras aplicações nos campos da ciência e da tecnologia ¹.

Seu princípio básico de funcionamento está relacionado com o fenômeno de amplificação da luz por emissão estimulada de radiação, o qual produz campos eletromagnéticos com características especiais, tais como, monocromaticidade, coerência, direcionalidade e possibilidade de focalização em pequenas áreas ².

Dos muitos tipos de lasers encontrados atualmente, destacam-se os de estado sólido com suas enormes aplicações desde o seu surgimento em 1960. Como o próprio nome diz, os lasers de estado sólido são aqueles que apresentam o meio ativo sólido, podendo ser cristal ou vidro. Deve-se ressaltar que, embora os lasers de semicondutor e os de centros de cor também sejam meios ativos formados por materiais sólidos, eles não fazem parte do presente estudo.

Basicamente, os materiais laser devem possuir linhas de fluorescência bem definidas e estados metaestáveis capazes de armazenar a energia de bombeamento, de forma a favorecer a inversão de população entre os níveis laser. Essas características são geralmente apresentadas pelos elementos que são incorporados nas matrizes sólidas, destacando-se os metais de transição, as séries dos lantanídeos e dos actinídeos.

Dentre esses elementos, os lantanídeos, ou também denominados terras raras, são os mais importantes íons que atuam como ativadores dos lasers de estado sólido, uma vez que apresentam níveis eletrônicos cujas transições fluorescentes cobrem uma região espectral desde o ultravioleta ao infravermelho ³.

Atualmente, a maioria dos elementos da série dos lantanídeos, na configuração trivalente, demonstrou ser capaz de atuar como íons ativadores de meios lasers quando incorporados em matrizes sólidas apropriadas com valência 3+ ⁴.

Dentre as matrizes hospedeiras que podem ser dopadas com os íons de terras raras trivalentes, o cristal de fluoreto de lítio e ítrio (LiYF_4 ou YLF) tem se destacado como meio laser ativo por apresentar características térmicas e estruturais que permitem a obtenção de uma ótima qualidade de feixe, além da relativa facilidade com que é crescido e dopado ⁵. Desse modo, existe um esforço constante dos grupos que trabalham com esse cristal no sentido de caracterizá-lo, além de serem obtidas informações no que diz respeito aos íons incorporados nessa matriz ⁶.

As matrizes hospedeiras vítreas também se apresentam promissoras como meios laser ativos, destacando-se o ZBLAN, cuja composição de formação é: 53% ZrF_4 - 20% BaF_2 - 4% LaF_3 - 3% AlF_3 - 20% NaF. Esse vidro de fluoreto, além de ser utilizado na produção de fibras ópticas, apresenta características favoráveis para a ação laser, tais como, baixa energia de fônon ($\sim 580\text{cm}^{-1}$) ⁷ quando comparada com os vidros silicatos ($\sim 1100\text{cm}^{-1}$) ⁸ e fosfatos ($\sim 1300\text{cm}^{-1}$) ⁹, permitindo eficientes emissões luminescentes dos íons dopantes, bem como apresenta baixa atenuação da radiação na região espectral de aproximadamente $0,22\mu\text{m}$ a $7\mu\text{m}$ ¹⁰⁻¹².

A ação laser dos lantanídeos tem sido demonstrada em mais de 300 combinações de cristais hospedeiros cobrindo uma região de emissão do ultravioleta ($0,17\mu\text{m}$ para o $\text{Nd}:\text{LaF}_3$) ¹³ ao infravermelho ($7,24\mu\text{m}$ para o $\text{Pr}:\text{LaCl}_3$) ^{14, 15}. Nas matrizes vítreas, as emissões laser dos íons de terras raras foram observadas nos comprimentos de onda variando de $0,38\mu\text{m}$ no $\text{Nd}:\text{ZBLAN}$ ¹⁶ a $3,95\mu\text{m}$ no $\text{Ho}:\text{ZBLAN}$ ¹⁷.

Embora exista uma grande quantidade de lasers emissores na região do infravermelho, ainda há o interesse no desenvolvimento de novos sistemas, especialmente aqueles dopados com íons de terras raras trivalentes que emitem na região de $3\mu\text{m}$.

Essa emissão apresenta grande potencial para aplicações nas áreas da Medicina ¹⁸⁻²¹ e da Odontologia ²²⁻²⁵, uma vez que está relacionada com a baixa penetração da radiação no tecido biológico, favorecendo uma maior precisão no corte desses tecidos.

Destacam-se os lasers de érbio em $2,8\mu\text{m}$ e de hólmio em $2,9\mu\text{m}$ incorporados nas matrizes hospedeiras de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) e de YLF (LiYF_4) ²⁶⁻²⁹. Entretanto, esses sistemas apresentam propriedades espectroscópicas distintas, seja nos mecanismos de fluorescência ou nos processos de transferência de energia entre os íons. Desse modo, deve-se realizar um estudo espectroscópico detalhado a fim de serem investigados e compreendidos os mecanismos existentes em cada um dos sistemas para serem obtidas otimizações das emissões laser.

Desse modo, vários métodos têm sido propostos para a otimização da eficiência dos lasers em $3\mu\text{m}$, entre eles podemos destacar o sistema codopado, no qual são incorporados diferentes íons de terras raras em uma mesma matriz hospedeira³⁰. Esses íons adicionais apresentam duas funções distintas, sendo que, no primeiro caso, são denominados sensitizadores quando absorvem mais eficientemente a energia de bombeamento e, posteriormente, transferem parte dessa excitação para o íon ativador. No segundo caso, são chamados de desativadores, uma vez que apresentam níveis eletrônicos capazes de introduzir caminhos alternativos não radiativos de desexcitação da energia do ativador.

Portanto, a compreensão dos processos de transferência de energia entre os íons de um determinado sistema laser é de fundamental importância, uma vez que o conhecimento detalhado dos parâmetros relacionados com essas transferências, tais como, a concentração crítica, o raio crítico e a eficiência relativa de luminescência, poderá conduzir à arquitetura de meios lasers mais eficientes³¹.

Vale ressaltar que esses processos de transferência de energia são dependentes das concentrações dos íons ativadores e desativadores (ou sensitizadores). Logo, para tornar um meio laser mais eficiente não basta, simplesmente, adicionar qualquer concentração de íon sensitizador de modo a aumentar a fração da energia incidente absorvida, ou mesmo elevar a concentração do íon desativador a fim de proporcionar um maior decréscimo no tempo de vida do nível laser inferior, deve-se, primeiramente, compreender os mecanismos de transferência de energia entre os íons envolvidos e, posteriormente, minimizar os efeitos indesejáveis presentes no sistema. Portanto, só assim será possível determinar as concentrações ideais dos íons ativadores e desativadores (ou sensitizadores) capazes de maximizar a ação laser tornando o sistema mais eficiente.

Com o tempo são descobertos novos mecanismos de sensitização e desativação em novos meios lasers ou mesmo em sistemas amplamente estudados. Entretanto, observa-se que esses processos de transferência de energia entre os íons são complexos e ainda continuam sendo amplamente investigados³².

Nesse sentido, os estudos espectroscópicos contribuem para o desempenho da ação laser dos íons de terras raras em matrizes sólidas, pois estão diretamente relacionados com os princípios fundamentais de operação desses lasers³³⁻³⁶.

1.2. Objetivos

Na primeira etapa do trabalho, serão investigados, por meio dos microparâmetros de interação, os processos de transferência de energia entre os primeiros estados excitados dos íons de Er^{3+} ($^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$) e Ho^{3+} ($^5\text{I}_7$ e $^5\text{I}_6$) nos sistemas dopados e codopados com os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} nas amostras cristalinas de YLF e vítreas de ZBLAN, a fim de serem determinadas as melhores combinações entre os íons ativador e desativador capazes de minimizar os efeitos indesejáveis presentes nesses sistemas e otimizar as emissões do Ho^{3+} em $2,9\mu\text{m}$ e do Er^{3+} em $2,8\mu\text{m}$.

Posteriormente, por intermédio das curvas de decaimento luminescente dos níveis $^5\text{I}_6$; $^5\text{I}_7$ do Ho^{3+} e $^4\text{I}_{11/2}$; $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} nas presenças dos íons desativadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+}) serão obtidas as eficiências relativas de luminescência e de transferência de energia, a fim de serem determinados os parâmetros R_N os quais estão relacionados com o critério de determinação da existência de inversão de população entre os níveis laser quando o sistema é excitado continuamente.

Em seguida, de posse dos microparâmetros de interação calculados e das curvas de decaimento luminescente obtidas experimentalmente, serão estudados os processos de transferência de energia entre os íons doador (Ho^{3+} ou Er^{3+}) e aceitador (Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+}) auxiliados pela migração da excitação do doador, a fim de se determinar um critério de validade dos modelos existentes na literatura (Yokota-Tanimoto e Burshtein) e, conseqüentemente, avaliar as concentrações ideais dos íons doador e aceitador capazes de maximizar as inversões das populações dos níveis laser dos sistemas estudados.

Na segunda etapa do trabalho, serão investigados os processos de conversão ascendente existentes no sistema Er:YLF na qual será desenvolvida uma metodologia de discriminação dos processos ESA (absorção de estado excitado) e ETU (conversão ascendente por transferência de energia) mediante as análises dos tempos de excitação das curvas de decaimento luminescente do Er^{3+} em 556nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$).

Com relação ao sistema Er:YLF, serão ampliados os estudos das transferências de energia avaliando as curvas de decaimento luminescente das emissões em 1600nm e 2730nm obtidas mediante a técnica de “pump-probe” cujo meio se encontra altamente excitado, já que é bombeado continuamente por um laser de diodo em 981nm (“pump”) juntamente com as excitações laser pulsadas em 972nm e 1490nm (“probe”).

Além disso, com o objetivo de compreender ainda mais os sistemas Er^{3+} e Ho^{3+} no YLF e compará-lo com os sistemas codopados com os íons desativadores, serão descritas as equações de taxa desses sistemas quando se encontram sob bombeamento contínuo e resolvidas utilizando o método numérico de resoluções de equações diferenciais denominado Runge-Kutta de 4ª ordem. A meta principal desse estudo será obter o ganho do meio laser desses sistemas mediante as evoluções das populações dos primeiros estados excitados dos íons de Er^{3+} e de Ho^{3+} que estão relacionadas com as concentrações dos íons ativadores e desativadores, bem como com a intensidade do bombeamento.

Desse modo, os estudos espectroscópicos pretendidos no presente trabalho contribuirão diretamente para o desenvolvimento de lasers de estado sólido dopados com íons de terras raras trivalentes emissores de radiação laser na região do infravermelho médio.

Capítulo

2

Revisão da literatura

2.1. Breve histórico

A possibilidade de criação do laser foi prevista teoricamente por Einstein em 1917 após a publicação do estudo sobre o efeito de amplificação da luz que se poderia obter em uma emissão estimulada de radiação ³⁷.

No entanto, passaram-se várias décadas antes que houvesse condições técnicas para viabilizar o conceito teórico. Somente em 1952, os físicos soviéticos Basov e Prokhorov e, independente deles, o físico americano Townes ³⁸ apresentaram a idéia de um amplificador de microondas o qual foi inicialmente denominado gerador a feixe molecular e, mais tarde, “*maser*”, formada a partir das iniciais da expressão “*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*” (amplificação de microondas por emissão estimulada de radiação).

Em 1958, Schawlow e Townes propuseram estender os princípios do maser para as regiões do infravermelho e visível ³⁹. O tema desencadeou grande interesse em torno da construção do instrumento que hoje se conhece como “*laser*” e cuja palavra é formada pelas iniciais da expressão “*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*” (amplificação de luz por emissão estimulada de radiação).

Nos anos subseqüentes, muitos pesquisadores se dedicaram ao desenvolvimento do laser. A primeira solução foi apresentada em 1960 pelo físico americano Maiman ⁴⁰, utilizando um cilindro de rubi sintético no qual foram introduzidas impurezas de cromo.

Seis meses após o advento do laser de rubi, pesquisadores dos Laboratórios Bell desenvolveram outro modelo de laser com uma composição de hélio e neônio, tornando-se o laser emissor na região do visível mais conhecido atualmente.

Muito depressa começaram a aparecer outras variações em torno do tema, empregando átomos e moléculas diferentes, assim como distintas fontes de energia para estimulá-los. Nos anos subseqüentes, novos lasers começaram a ser desenvolvidos, podendo ser citados os lasers de argônio, criptônio, Nd:YAG e de semicondutores. Portanto, a partir do início da década de 60, a história dos lasers é difícil de ser resumida devido à enorme variedade de sistemas utilizados ⁴¹.

2.2. Lasers de estado sólido

Dos inúmeros tipos de lasers existentes atualmente, destacam-se os de estado sólido que podem ser classificados em semicondutores, centros de cor e os ativados com íons metálicos que são incorporados em matrizes hospedeiras cujas estruturas podem ser cristalinas ou vítreas.

Os íons metálicos podem ser subdivididos em metais de transição e de transição interna que incluem as séries dos lantanídeos (terras raras) e dos actínídeos ³.

Dentre os metais de transição, o principal elemento utilizado para a ação laser é o cromo, além de serem encontrados sistemas com V^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{3+} e Mn^{5+} . Na família dos actínídeos, cuja maioria dos elementos são sintéticos e radioativos, apenas o U^{3+} foi utilizado com sucesso. Já as terras raras apresentaram muitas possibilidades bem sucedidas, tendo o Nd^{3+} como o íon ativador mais utilizado nos lasers de cristais, seguido pelos íons de Er^{3+} , Ho^{3+} e Tm^{3+} .

A utilização dos lasers de estado sólido teve início em 1960 com o advento do laser de rubi, por Maiman e, posteriormente, Sorokin e Stevenson desenvolveram um laser de cristal de CaF_2-U^{3+} , emitindo em $2,6\mu m$. Em 1961, os mesmos autores também observaram a emissão estimulada no visível a partir do CaF_2 dopado com Sm^{2+} ⁴², desse modo, o samário bivalente veio a ser o primeiro laser ativado por um íon de terra rara. Entretanto, os meios lasers cristalinos de terras raras só se destacaram em 1961 quando Johnson e Nassau desenvolverem um laser de $CaWO_4$ dopado com Nd^{3+} emitindo na região de $1\mu m$ a $300K$ ⁴³.

Desde então a ação laser tem sido observada em vários íons de terras raras trivalentes, tais como, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} e em íons de terras raras bivalentes, sendo Sm^{2+} , Dy^{2+} , Tm^{2+} , os quais foram incorporados em diversas matrizes hospedeiras ³.

Vale ressaltar que, a ação laser dos íons de terras raras trivalentes tem sido observada em mais de 300 combinações de cristais hospedeiros cobrindo uma região espectral de emissão do ultravioleta ($0,17\mu m$ do $Nd^{3+}:LaF_3$) ¹³ ao infravermelho ($7,24\mu m$ do $Pr^{3+}:LaCl_3$) ^{14, 15}, bem como em amostras vítreas apresentando emissões de $0,38\mu m$ no $Nd^{3+}:ZBLAN$ ¹⁶ a $3,95\mu m$ do $Ho^{3+}:ZBLAN$ ¹⁷.

Atualmente, existe uma grande quantidade de lasers emissores na região do infravermelho, no entanto, ainda há o interesse no desenvolvimento de novos sistemas ou mesmo na otimização dos sistemas amplamente estudados, especialmente nos meios dopados com íons de terras raras trivalentes que emitem na região de $3\mu\text{m}$, devido ao seu enorme potencial para aplicações nas áreas da Medicina¹⁸⁻²¹ e da Odontologia²²⁻²⁵.

Sabe-se que o tecido biológico contém grande quantidade de água, cerca de 70% e, desse modo, como primeira aproximação, pode-se afirmar que as propriedades ópticas do tecido são similares às da água. Logo, o conhecimento do espectro de absorção da água com relação ao comprimento de onda incidente permite indicar a extensão da interação da radiação de um determinado laser com o tecido biológico.

A FIG. 2.1 ilustra o espectro de absorção da água, observando-se que na região de $3\mu\text{m}$, a água apresenta um máximo no seu coeficiente de absorção, indicando uma forte interação da radiação de tal forma a produzir uma menor profundidade de penetração na água e, de modo análogo, também no tecido biológico³¹.

FIGURA 2.1. Espectro de absorção da água³¹.

Nessa região de $3\mu\text{m}$, destacam-se os lasers de hólmio em $2,9\mu\text{m}$ e de érbio em $2,8\mu\text{m}$ nas matrizes de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) e LiYF_4 (YLF) os quais foram utilizados em pesquisas relacionadas com a interação da radiação laser e seus efeitos nos tecidos biológicos humanos¹⁸⁻²¹.

As radiações emitidas na região de $3\mu\text{m}$ pelos íons de érbio e hólmio são mais absorvidas pela água que a radiação emitida em $10,6\mu\text{m}$ pelo laser de CO_2 que também é utilizado nas aplicações médicas e odontológicas. Além disso, estudos mostraram que a radiação incidente nos tecidos biológicos apresenta uma profundidade de penetração ou “penetration depth”, cuja grandeza é definida como a distância na qual a luz incidente reduz sua intensidade pelo fator $1/e$, de aproximadamente $1\mu\text{m}$ para o comprimento de onda de $3\mu\text{m}$ e cerca de $15\mu\text{m}$ para a emissão em $10,6\mu\text{m}$, conforme se observa na FIG. 2.2 ⁴⁴.

Isso significa que a utilização de lasers emissores em $3\mu\text{m}$ promove cirurgias a laser mais exatas, uma vez que apresenta maior precisão no corte dos tecidos biológicos, além de minimizar os efeitos térmicos causados nos tecidos vizinhos.

FIGURA 2.2. Espectro da profundidade de penetração no tecido biológico ⁴⁴.

Outro fato interessante é que os lasers emissores na região de $3\mu\text{m}$ apresentam menor elevação na temperatura da estrutura do dente apresentando-se restritos à superfície durante a aplicação sendo, desse modo, mais eficientes nas remoções dos tecidos dentais duros, tais como, o esmalte e a dentina ⁴⁵⁻⁴⁷.

Por outro lado, esses lasers apresentam uma desvantagem com relação à sua condução por fibras ópticas de quartzo ou de sílica que possuem alto teor de OH^- . Contudo, para contornar essa deficiência são empregadas fibras ópticas de vidros fluoretos ou, então, fibras especiais como as cristalinas de safira.

2.3. Íons de terras raras

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) ⁴⁸ recomenda utilizar a expressão “metais das terras raras” para os elementos Sc, Y e La a Lu. Já o termo “série do lantânio” ou “série dos lantanídeos” é reservado para os elementos de números atômicos de 57 a 71 (La a Lu), e o termo “lantanídeos” é ainda mais restrito, pela exclusão do lantânio, incluindo-se os elementos de números atômicos 58 a 71 (Ce a Lu) ⁴⁹.

Desse modo, freqüentemente, nos artigos e relatórios publicados na literatura, o termo “terras raras” acata a recomendação da IUPAC que inclui os elementos lantanídeos (Ce a Lu), o La e mais dois elementos, o Y e o Sc.

Os elementos lantanídeos são originariamente conhecidos como “terras raras” devido à sua ocorrência em misturas óxidas e que, na nomenclatura arcaica, denominavam-se “terras”. Entretanto, atualmente sabe-se que esses elementos não são raros e a abundância na litosfera é relativamente alta, tendo-se encontrado com relativa facilidade novas jazidas minerais contendo terras raras, sendo que a monazita é uma das principais fontes ⁵⁰.

Na crosta terrestre verifica-se que os elementos lantanídeos mais abundantes são: Ce, Y, Nd e La, e a suas ocorrências médias, em partes por milhão (ppm), são indicadas como: Y(31ppm), La(19), Ce(44), Pr(5,6), Nd(24), Sm(6,5), Eu(1,0), Gd(6,3), Tb(1,0), Dy(4,3), Ho(1,2), Er(2,4), Tm(0,3), Yb(2,6) e Lu(0,7ppm).

Com relação às propriedades físicas, os espectros de absorção óptica dos íons de terras raras trivalentes apresentam particular interesse, uma vez que corresponde à base para um dos mais gerais e satisfatórios métodos de determinação das terras raras individuais.

Os íons de terras raras quando trivalentes apresentam o fenômeno denominado “contração lantanídica”, que consiste num significativo decréscimo do tamanho do raio iônico com o aumento do número atômico, conforme pode ser observado na TAB. 2.1 ⁵¹.

Essa contração lantanídica é decorrente da blindagem imperfeita de um elétron 4f por outro no mesmo orbital. Quando se percorre a série dos lantanídeos, a carga nuclear e o número de elétrons 4f aumentam de forma escalonada de uma unidade, de modo que a cada novo elétron 4f adicionado a carga nuclear efetiva aumenta, causando então a redução em tamanho do volume da configuração interna 4fⁿ.

TABELA 2.1. Raios atômicos e iônicos (3+) da série dos lantanídeos e do ítrio ⁵¹.

Número Atômico	Símbolo	Raio Atômico (Å)	Raio Iônico (3+) (Å)
39	Y	1,801	0,88
57	La	1,877	1,061
58	Ce	1,824	1,034
59	Pr	1,828	1,013
60	Nd	1,821	0,995
61	Pm	1,810	0,979
62	Sm	1,802	0,964
63	Eu	2,042	0,950
64	Gd	1,802	0,938
65	Tb	1,782	0,923
66	Dy	1,773	0,908
67	Ho	1,766	0,894
68	Er	1,757	0,881
69	Tm	1,746	0,869
70	Yb	1,940	0,858
71	Lu	1,734	0,848

Os elementos da série dos lantanídeos, quando neutros, possuem em comum o fato de que 54 de seus elétrons preenchem as camadas completas como no átomo de Xe, tal que, o orbital $4f^n$ (n de 1 a 14) fica incompleto e 2 ou 3 elétrons preenchem as camadas $6s^2$ ou $5d 6s^2$ mais externas, respectivamente.

Na forma iônica, todas as terras raras formam cátions trivalentes e alguns lantanídeos podem se apresentar nos estados bivalente e tetravalente, entretanto esses são sempre menos estáveis que os trivalentes, conforme ilustra a TAB. 2.2 ⁵².

Os íons bivalentes e tetravalentes mais estáveis são formados pelos elementos que podem apresentar o orbital 4f nas seguintes configurações f^0 , f^7 e f^{14} , como é o caso do Ce^{4+} cuja configuração é f^0 e do Tb^{4+} apresentando configuração f^7 , enquanto os bivalentes Eu^{2+} e Yb^{2+} são estabilizados pelas configurações f^7 e f^{14} , respectivamente.

No estado trivalente, três elétrons são removidos do átomo neutro, sendo um elétron da camada $4f^n$ e dois elétrons da camada $6s^2$. Nessa configuração observa-se que três terras raras são especialmente estáveis, ou seja, o La^{3+} que tem a configuração de xenônio, o Gd^{3+} que tem o orbital 4f semipreenchido formando $4f^7$ e o Lu^{3+} que tem o orbital 4f completamente preenchido com 14 elétrons.

TABELA 2.2. Configurações eletrônicas dos elementos terras raras ⁵².

Número Atômico	Símbolo	Configuração normal	Configuração monovalente	Configuração bivalente	Configuração trivalente
57	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 5d ²	[Xe] 5d ¹	[Xe] 4f ⁰
58	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ¹	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ³ 6s ¹	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ⁴	[Xe] 4f ³
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁵ 6s ¹	[Xe] 4f ⁵	[Xe] 4f ⁴
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁶ 6s ¹	[Xe] 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ 6s ¹	[Xe] 4f ⁷	[Xe] 4f ⁶
64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹	[Xe] 4f ⁷
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁹ 6s ¹	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁰	[Xe] 4f ⁹
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹ 6s ¹	[Xe] 4f ¹¹	[Xe] 4f ¹⁰
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹² 6s ¹	[Xe] 4f ¹²	[Xe] 4f ¹¹
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹³ 6s ¹	[Xe] 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³
71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ¹	[Xe] 4f ¹⁴

Número Atômico	Símbolo	Configuração normal
54	Xe	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ <u>5s²5p⁶</u> camada fechada

Devido às suas estruturas eletrônicas, as terras raras formam uma classe única entre os elementos naturais, de tal forma que, na construção progressiva do sexto período dos elementos, após o nível quântico 6s ser ocupado por dois elétrons (Ba), os orbitais 5d e 4f se tornam mais estáveis.

Assim, a série das terras raras resulta do preenchimento dos orbitais 4f até sua capacidade de 14 elétrons, enquanto que a configuração externa permanece sensivelmente inalterada nos 6s² ou 5d¹ 6s². Como o orbital 4f está dois níveis abaixo da camada mais externa, a designação de “série interna de transição” é usada para os elementos das terras raras.

Conforme se observa na TAB. 2.2, a partir de n=1 (Ce³⁺) até n=13 (Yb³⁺), os íons de terras raras trivalentes tem em comum a camada interna 4fⁿ semipreenchida, sendo que os elétrons das camadas mais externas 5s² e 5p⁶ formam uma blindagem eletrônica de camada fechada.

Esses íons trivalentes quando utilizados como dopantes em matrizes cristalinas experimentam a ação do campo elétrico dos íons hospedeiros vizinhos, porém o campo cristalino da vizinhança impõe apenas pequenas perturbações nas transições internas da camada $4f^n$ devido à camada de blindagem eletrônica ⁵³.

Diante disso, os níveis de energia desses íons são determinados por três efeitos de desdobramento do nível $4f^n$, conforme ilustra a FIG. 2.3 ⁵³. Após a interação coulombiana ter dado origem aos termos $2S+1L$, cada um dos níveis desdobra-se em $2S+1$ novos termos, que é a multiplicidade decorrente das possíveis orientações do spin total S. Sob a ação de um campo cristalino os níveis podem se desdobrar em, no máximo, $2J+1$ subníveis dependendo da simetria local e do número de elétrons envolvidos, denominado efeito Stark, conforme descrito na TAB. 2.3 ⁵⁴.

FIGURA 2.3. Desenho esquemático do desdobramento do nível f^n ⁵³.

TABELA 2.3. Abertura dos níveis eletrônicos das terras raras em campos cristalinos para uma simetria local ⁵⁴.

J inteiro									
Simetria local	J=0 2J+1=1	1 3	2 5	3 7	4 9	5 11	6 13	7 15	8 17
Cúbica O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal $D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Trigonal $D_{3d}, C_{3v}, D_3, C_{3i}, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal $D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Ortorrômbica D_{2h}, C_{2v}, D_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Monoclínica C_{2h}, C_3, C_2	1	3	5	7	9	11	13	15	17
Triclínica C_i, C_1	1	3	5	7	9	11	13	15	17

J semi - inteiro									
Simetria local	J=1/2 2J+1=2	3/2 4	5/2 6	7/2 8	9/2 10	11/2 12	13/2 14	15/2 16	17/2 18
Cúbica O _h , T _d , O, T _h , T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Outros tipos de simetrias	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Devido à blindagem eletrônica, a Hamiltoniana do sistema composta por uma terra rara em uma matriz cristalina deve ser resolvida levando-se em conta a aproximação de campo fraco. Desse modo, a Hamiltoniana do sistema pode ser descrita como ⁵⁵⁻⁵⁷:

$$H = T + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{s-o} + V_{cr} \quad (2.1)$$

T: energia cinética;

V_{n-e} : energia potencial de interação entre o núcleo e os elétrons;

V_{e-e} : energia potencial de interação eletrostática, definindo os termos ^{2S+1}L ;

V_{s-o} : energia potencial de interação spin-órbita, decompondo os termos nos níveis $^{2S+1}L_J$;

V_{cr} : energia potencial de interação entre o campo cristalino e os elétrons, introduzindo no máximo de $2J+1$ em subníveis (efeito Stark).

Devido à blindagem eletrônica dos níveis $5s^2 5p^6$ sobre os estados $4f^n$, a abertura dos níveis no íon livre com relação ao efeito Stark é pequena ($\approx 10^2 \text{cm}^{-1}$). Já os potenciais da interação elétron-elétron e spin-órbita são da mesma ordem de grandeza ($V_{s-o} \approx V_{e-e}$), entretanto, são muito maiores que o potencial do campo cristalino ($V_{s-o}, V_{e-e} \gg V_{cr}$). Desse modo, o potencial do campo cristalino é tratado como uma perturbação dos estados do íon livre.

As transições ópticas nos íons de terras raras são predominantemente do tipo dipolo-elétrico, apesar das transições dipolo-magnético e quadrupolo-elétrico serem permitidas pelas regras de seleção, as suas contribuições para o decaimento radiativo são bastante pequenas.

Cumpramos ressaltar que as transições $4f - 4f$ não envolvem mudança de paridade e por isso são proibidas do ponto de vista da transição de dipolo-elétrico. Entretanto, o campo cristalino pode quebrar a degenerescência misturando os estados do nível $4f$ com os estados vazios $6s$ e $5d$ e cujas transições entre os níveis provenientes dessa mistura se tornam permitidas por dipolo-elétrico forçado ^{58, 59}.

Na FIG. 2.4 está ilustrado o diagrama dos níveis de energia dos íons de terras raras trivalentes na matriz hospedeira de LaF_3 ⁵⁵.

FIGURA 2.4. Esquema dos níveis de energia dos íons de terras raras trivalentes no LaF_3 ⁵⁵.

2.4. Matrizes hospedeiras

A matriz hospedeira apresenta fundamental importância na obtenção de uma ação laser eficiente, uma vez que é nela que o íon dopante irá se alojar. Além disso, elas podem ser variadas de acordo com as suas características e aplicações, entretanto, são geralmente agrupadas em cristais e vidros.

Essas matrizes devem possuir propriedades ópticas, mecânicas e térmicas capazes de suportar as severas condições de operação laser. Dentre essas propriedades podem ser citadas a resistência, a ausência de tensões internas, a facilidade de fabricação e o baixo custo. Além disso, a matriz deve ser transparente nas regiões de emissão e de absorção de interesse, bem como aceitar o íon dopante, isto é, no caso de um cristal, esse íon deverá apresentar a mesma valência do íon do composto a ser substituído.

Dentre as matrizes hospedeiras cristalinas que podem ser dopadas com os íons de terras raras, destacam-se o $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) e o LiYF_4 (YLF), sendo que o YAG tem sido um dos meios lasers ativos mais utilizados, embora apresente dificuldades de obtenção devido ao seu alto ponto de fusão e problemas térmicos quando em operação laser em regime contínuo.

Por outro lado, atualmente o cristal de YLF tem se destacado como meio laser ativo por apresentar características térmicas e estruturais que permitem uma qualidade de feixe superior ao do YAG, além disso, o pleno conhecimento da técnica com que é crescido e dopado aliado à ampla faixa de aplicações faz dele um material bastante utilizado.

O YLF tem uma estrutura do tipo “scheelite” que pertence ao grupo espacial tetragonal C_{4h}^6 com duas moléculas por célula primitiva e cujos parâmetros de rede são dados por $a = b = (5,155 \pm 0,005) \text{ \AA}$ e $c = (10,747 \pm 0,007) \text{ \AA}$, sendo, portanto, um cristal biaxial ⁶⁰. Nas FIG. 2.5 e 2.6 são apresentados os desenhos esquemáticos da matriz hospedeira de YLF ⁶¹.

A faixa de transparência desse cristal é de $0,12\mu\text{m}$ a $11\mu\text{m}$, seu índice de refração é de 1,45 para o comprimento de onda de $3\mu\text{m}$ e sua densidade é de $3,99\text{g/cm}^3$ para o cristal puro ⁶², além disso, o cristal é denominado alfabético, já que aceita dopagem simultânea de diferentes íons de terras raras.

FIGURA 2.5. Desenho esquemático da estrutura cristalina do LiYF_4 (YLF) ⁶¹.

FIGURA 2.6. Desenho esquemático da célula primitiva do LiYF_4 (YLF) ⁶¹.

A síntese do cristal de YLF ocorre a partir da mistura de 49,5mol% de YF_3 e 51,5mol% de LiF e no processo de dopagem, os íons de terras raras ocupam a posição do ítrio trivalente que tem simetria S_4 na rede cristalina, sem apresentar compensação de carga ^{63, 64}.

É importante destacar que de todos os cristais laser conhecidos, o YLF é o que pode ser dopado com o maior número de íons de terras raras trivalentes, sendo ³: Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺. Além disso, foram observadas emissões laser em uma extensa região espectral apresentando-se de 0,306μm para o Ce³⁺:YLF a 4,34μm para o Dy³⁺:YLF ³.

Os vidros à base de fluoreto de zircônio (ZrF₄) foram descobertos em 1974 por Poulain ⁶⁵ e atraíram o interesse científico, uma vez que apresentaram propriedades promissoras para aplicações na região do infravermelho. Infelizmente, esses materiais exibiam grande tendência a devitrificação e sua estabilidade térmica frente à cristalização somente foi melhorada com a adição de outros compostos, tais como, os fluoretos de bário (BaF₂), de lantânio (LaF₃), de alumínio (AlF₃) e de sódio (NaF), dando origem ao vidro ZBLAN.

Esse vidro de fluoreto, cuja composição é formada pelos seguintes elementos: 53% ZrF₄ - 20% BaF₂ - 4% LaF₃ - 3% AlF₃ - 20% NaF, além de ser utilizado na produção de fibras ópticas ⁶⁶, apresenta características favoráveis à ação laser, tais como, a possibilidade de incorporação de íons terras raras trivalentes em concentrações relativamente altas, baixa energia de fônon (~580cm⁻¹) ⁷ quando comparada com os vidros silicatos (~1100cm⁻¹) ⁸ e fosfatos (~1300cm⁻¹) ⁹, permitindo eficientes emissões luminescentes dos íons dopantes ⁶⁷⁻⁷⁰, além de apresentar baixa atenuação da radiação na região espectral de aproximadamente 0,22μm até 7μm ¹⁰⁻¹², conforme ilustra o gráfico da FIG 2.7 ⁷¹.

FIGURA 2.7. Espectro da janela de transmissão do vidro ZBLAN ¹⁰⁻¹².

O índice de refração desse vidro é de 1,48 para o comprimento de onda de $3\mu\text{m}$ e a sua densidade é de $4,34\text{g/cm}^3$ para o vidro sem íons dopantes ⁷¹.

A síntese do vidro ZBLAN ocorre a partir da fusão dos compostos fluoretos de partida (fluoretos de zircônio, bário, lantânio, alumínio e sódio) e no processo de dopagem dos íons de terras raras trivalentes, esse vidro passa a apresentar a seguinte composição: $(100 - x) [53 \text{ ZrF}_4 - 20 \text{ BaF}_2 - 4 \text{ LaF}_3 - 3 \text{ AlF}_3 - 20 \text{ NaF}] - x \text{ TRF}_3$, onde TR representa os íons terras raras trivalentes e x indica a concentração do íon dopante em *mol%*. A ação laser ativada pelos íons de terras raras nessa matriz vítrea foi observada em uma região espectral de emissão variando de $0,381\mu\text{m}$ no $\text{Nd}^{3+}:\text{ZBLAN}$ ¹⁶ a $3,95\mu\text{m}$ do $\text{Ho}^{3+}:\text{ZBLAN}$ ¹⁷, além disso, atualmente são encontrados vidros de ZBLAN dopados com os seguintes íons de terras raras trivalentes: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} .

Uma das principais vantagens das matrizes hospedeiras vítreas com relação às cristalinas é que, as primeiras são mais facilmente obtidas, uma vez que os cristais necessitam de rigorosas técnicas de crescimento e que são, geralmente, lentas e dispendiosas, além disso, os vidros podem ser obtidos em diversos formatos e tamanhos.

2.5. Meio laser ativo de Er^{3+} emissor em $2,8\mu\text{m}$

A ação laser na região de $3\mu\text{m}$ ativada pelo íon de Er^{3+} resulta de uma transição entre os níveis $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$ os quais correspondem ao segundo e terceiro estados eletrônicos, respectivamente, conforme ilustrado o desenho esquemático da FIG. 2.8.

Para que ocorra uma inversão de população entre esses estados eletrônicos, o nível $^4\text{I}_{11/2}$ deverá possuir um tempo de vida superior ao do nível $^4\text{I}_{13/2}$ a fim de que seja armazenada a energia de bombeamento. Entretanto, observa-se que, nos sistemas dopados, o tempo de vida do nível laser inferior ($^4\text{I}_{13/2}$) é da ordem de 11ms, sendo sempre maior que o tempo de vida do nível laser superior ($^4\text{I}_{11/2}$) que é da ordem de 4ms. Devido a essa propriedade intrínseca do sistema, o meio apresenta uma redução na emissão laser com o acréscimo da taxa de bombeamento pulsado.

Vários métodos têm sido propostos para a otimização da eficiência das emissões laser em $3\mu\text{m}$, entre eles destaca-se a incorporação de outros íons de terras raras trivalentes nas matrizes hospedeiras, os quais são denominados desativadores e que apresentam níveis eletrônicos capazes de introduzir caminhos alternativos e não radiativos de desexcitação da energia do íon ativador, favorecendo, desse modo, a diminuição do tempo de vida do nível laser inferior^{30, 31}.

Entretanto, observa-se que, com a adição do íon desativador no sistema, surgem efeitos indesejáveis que são decorrentes dos processos de transferência de energia por relaxação cruzada e que reduzem a população do nível laser superior.

Desse modo, a investigação e compreensão dos processos de transferência de energia entre os íons dopantes de um determinado sistema laser são de fundamental importância, uma vez que o conhecimento detalhado dos seus parâmetros poderá conduzir a arquitetura de meios lasers mais eficientes.

Portanto, na primeira etapa do presente trabalho foram investigados os processos de transferência de energia entre os primeiros estados excitados do íon de Er^{3+} ($^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$) nos sistemas dopado e codopados com os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} em amostras cristalinas de YLF e vítreas de ZBLAN.

Na FIG. 2.8 são apresentados os possíveis processos de transferência de energia desativação dos níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$, que correspondem às transferências de energia direta (indicadas por linhas sólidas) e por relaxação cruzada (indicadas por linhas tracejadas), respectivamente, mediante as excitações lasers seletivas e ressonantes com o nível laser superior do Er^{3+} em 970nm.

A eficiência do processo de transferência de energia direta do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} para os níveis dos íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} deve ser maximizada, pois está relacionada com a diminuição do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$. Já a eficiência do processo de transferência de energia por relaxação cruzada, que corresponde à transição entre a emissão em $2,8\mu\text{m}$ do Er^{3+} e os primeiros estados excitados dos íons desativadores, deve ser minimizada, uma vez que está relacionada com os processos indesejáveis que causam perdas no sistema laser.

Portanto, o objetivo principal da primeira etapa do trabalho é a determinação das melhores combinações entre os íons ativador (Er^{3+}) e desativadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+}) capazes de otimizar a emissão luminosa do Er^{3+} em $2,8\mu\text{m}$ na matriz hospedeira de YLF e de ZBLAN.

FIGURA 2.8. Diagrama esquemático dos níveis de energia dos íons ativador de Er^{3+} e desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} . Nessa figura também são ilustrados os processos de transferência de energia de desativação dos níveis laser superior ($^4I_{11/2}$) e inferior ($^4I_{13/2}$) do Er^{3+} nos sistemas codopados.

2.6. Meio laser ativo de Ho^{3+} emissor em $2,9\mu\text{m}$

O meio laser ativo de Ho^{3+} com emissão em $2,9\mu\text{m}$ apresenta, basicamente, o mesmo princípio utilizado no sistema laser de Er^{3+} em $2,8\mu\text{m}$ conforme foi descrito na seção 2.5, tal que, no presente trabalho, foram utilizados os mesmos íons desativadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+}).

A FIG. 2.9 ilustra o diagrama esquemático dos níveis de energia do íon ativador Ho^{3+} com emissão laser em $2,9\mu\text{m}$ resultante da transição entre os níveis $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$ que correspondem ao primeiro e segundo estados excitados, além de serem apresentados os primeiros estados eletrônicos dos íons desativadores de Nd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} .

De modo análogo ao sistema laser de Er^{3+} em $2,8\mu\text{m}$, o sistema laser de Ho^{3+} em $2,9\mu\text{m}$ também apresenta redução da emissão laser com o aumento da taxa de bombeamento pulsado, uma vez que o tempo de vida do nível laser inferior ($^5\text{I}_7$) é da ordem de 15ms sendo maior que o tempo de vida do nível laser superior ($^5\text{I}_6$) que é da ordem de 3ms.

Cumprе ressaltar que a ação laser do Ho^{3+} em $2,9\mu\text{m}$ foi pouco investigada, uma vez que não se consegue introduzir concentrações desejáveis para que o sistema apresente um ganho razoável com o aumento da taxa de bombeamento.

Desse modo, a introdução do íon desativador possibilitará melhor desempenho da ação laser em regime pulsado já que favorece a diminuição no tempo de vida do nível laser inferior por intermédio de caminhos alternativos e não radiativos de desexcitação.

FIGURA 2.9. Diagrama esquemático dos níveis de energia dos íons ativador de Ho^{3+} e desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} . Nessa figura também são ilustrados os processos de transferência de energia de desativação dos níveis laser superior ($^5\text{I}_6$) e inferior ($^5\text{I}_7$) do Ho^{3+} nos sistemas codopados.

Capítulo

3

Considerações teóricas

3.1. Processos de transferência de energia independentes da concentração

3.1.1. Processo radiativo

A probabilidade de emissão espontânea (W_r) obtida por Einstein para uma transição radiativa entre os estados inicial a e final b , para uma interação dipolo elétrico, é descrita pela equação 3.1 como sendo ⁷²:

$$W_r(\nu) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{8\pi^2\nu^2 e^2}{mc^3} \left[\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 n \right] f(ab) \quad (3.1)$$

onde n é o índice de refração, m é massa do elétron, e é a carga do elétron, ν é a frequência da transição, c é a velocidade da luz e $f(ab)$ é a força do oscilador que é dado por:

$$f(ab) = \frac{1}{g_a} \sum_{a,b} \frac{8\pi^2 m \nu}{3he^2} |\langle b | D | a \rangle|^2 \quad (3.2)$$

onde g_a é a degenerescência do estado inicial, D é o operador de dipolo elétrico e h é a constante de Planck.

Essa probabilidade de emissão espontânea (W_r) também pode ser relacionada com o tempo de vida radiativo do estado excitado (τ_r) da seguinte forma:

$$W_r = \frac{1}{\tau_r} = \sum_{ij} A_{ij} \quad (3.3)$$

$$\text{tal que} \quad A_{ij} = \frac{8\pi c n^2}{\lambda_{ij}^4 \rho} \frac{g_j}{g_i} \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi c n^2 \sigma_{em}(\lambda)}{\lambda_{ij}^4 P(\lambda)} \quad (3.4)$$

onde $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção, g_j e g_i são as degenerescências dos níveis inferior e superior, respectivamente, ρ é a densidade de íons dopantes em íons/cm^3 , λ_{ij} é o comprimento de onda correspondente ao máximo da absorção para uma transição entre os estados i e j , $P(\lambda)$ é a função do perfil de linha normalizada da fluorescência e $\sigma_{em}(\lambda_p)$ é a seção de choque de emissão do máximo da banda.

Para uma transição permitida por dipolo elétrico, o tempo de vida radiativo é da ordem de nanossegundo, entretanto, para os primeiros estados eletrônicos dos íons de terras raras esse tempo varia de microssegundo até milissegundo.

3.1.2. Processo não radiativo por multifônons

O processo não radiativo por multifônons corresponde aquele cuja transição eletrônica envolve a assistência de fônons locais, de modo que, o sistema pode gerar fônons quando há a necessidade de dissipar uma determinada quantidade de energia em excesso ou absorver os fônons da rede a fim de ser compensada a falta de energia para que uma determinada transição ocorra^{73, 74}.

Experimentalmente, a probabilidade da transição não radiativa por multifônons (W_{nr}) apresenta uma dependência exponencial com relação à diferença de energia ΔE entre dois níveis eletrônicos, a qual é denominada Lei do Gap e que é dada por:

$$W_{nr}(\Delta E) = W_{nr}(0) e^{-\alpha \Delta E} \quad (3.5)$$

onde α e $W_{nr}(0)$ são parâmetros dependentes somente da natureza da matriz hospedeira e ΔE deve ser maior que a energia de um único fônon.

Essa probabilidade de transição não radiativa por multifônons (W_{nr}) também pode ser obtida por intermédio do tempo de vida do nível excitado, como sendo:

$$W_{nr} = \frac{1}{\tau} - W_r \quad (3.6)$$

onde $W_r = \frac{1}{\tau_r}$, tal que, τ_r e τ são os tempos de vida radiativo e total do nível excitado.

Teoricamente, a probabilidade de transição não radiativa por multifônons pode ser descrita para os sistemas que apresentam o deslocamento Stokes (ou fator de Huang-Rhys, S_0) diferente de zero^{74, 75}. Assim, W_{nr} é dado por:

$$W_{nr} = W_0 \exp\left(-S_0 \frac{1+r}{1-r}\right) \times \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\{S_0[r/(1-r)]\}^j \{S_0[1/(1-r)]\}^{N+j}}{j!(N+j)!} \quad (3.7)$$

onde W_0 é a taxa de emissão de fônons que é da ordem de 10^{13}s^{-1} , N é o número de fônons gerados na transição e $r = \exp(-\hbar\omega_0/kT)$, tal que ω_0 é a frequência dos fônons.

Vale ressaltar que a somatória apresentada na equação 3.7 representa todas as possibilidades de criação de $(N+j)$ fônons seguida pela absorção de j fônons.

Definindo a população média de fônons na temperatura T como sendo $\bar{n} = 1 / (e^{(\hbar\omega_0/kT)} - 1)$ observa-se que as probabilidades de criação e de absorção dos fônons diferem de tal forma que, na criação a probabilidade do processo inclui um termo $(\bar{n}+1)$, enquanto que na absorção de fônons o processo é dependente de $\bar{n}$.

Portanto, as probabilidades não radiativas de criação e absorção de N fônons são descritas pelas equações 3.8 e 3.9, respectivamente, levando-se em conta a aproximação no caso $S_0 < 1$ que é válida para as transições nos íons de terras raras ⁷⁶:

$$W_{nr} = W_0 \exp\left[-(2\bar{n} + 1)S_0\right] \frac{S_0^N}{N!} (\bar{n} + 1)^N = W_0 P_N^+ \quad (3.8)$$

onde P_N^+ é a probabilidade de criação de N fônons, e

$$W_{nr} = W_0 \exp\left[-2\bar{n}S_0\right] \frac{S_0^N}{N!} (\bar{n})^N = W_0 P_N^- \quad (3.9)$$

onde P_N^- é a probabilidade de absorção de N fônons.

3.2. Processos de transferência de energia dependentes da concentração

Nos sistemas que apresentam mais de um íon são observados processos de transferência de energia que podem ser classificados em: transferência de energia direta, relaxação cruzada e conversão ascendente.

Inicialmente, esses processos de transferência de energia serão analisados por um tratamento microscópico no qual apenas dois íons interagem entre si. Posteriormente, esses processos serão apresentados de uma forma macroscópica que corresponde às medidas experimentais nas amostras e cujas interações entre os íons são tratadas na média.

3.2.1. Tratamento microscópico dos processos de transferência de energia

O tratamento microscópico relaciona as interações entre dois íons e a sua finalidade está na determinação dos parâmetros microscópicos de interação que são parte importante na caracterização dos processos de transferência de energia entre os íons.

3.2.1.1. Transferência de energia direta (doador-aceitador)

A transferência de energia direta se refere às transferências de energia de um íon doador (D) para um íon aceitador (A) e pode ocorrer de quatro formas distintas, conforme ilustrado o desenho esquemático da FIG. 3.1 ⁷⁶.

Cumprе consignar que, além da transferência de energia direta também pode ocorrer a transferência de energia oposta do íon aceitador para o íon doador e cujo processo é denominado retro-transferência ou “back-transfer”, no entanto, tal processo não está ilustrado na FIG. 3.1.

FIGURA 3.1. Representação esquemática dos quatro processos de transferência de energia direta de um íon doador (D) excitado para um íon aceitador (A) no estado fundamental: (a) radiativa ressonante, (b) não radiativa ressonante, (c) não radiativa assistida por fônons e (d) “quenching” entre os íons doador e aceitador ⁷⁶.

- (a) *radiativa ressonante*: ocorre quando o doador emite uma radiação (fóton) que é absorvida pelo aceitador.
- (b) *não radiativa ressonante*: ocorre por meio de uma interação eletromagnética entre os níveis do doador e do aceitador sem envolver a emissão de fótons.
- (c) *não radiativa assistida por fônons*: ocorre por meio de uma interação eletromagnética, com a necessidade da assistência de fônons da rede para absorver o excesso (ou fornecer a falta) da energia transferida do doador para o aceitador.
- (d) “*quenching*” ou *relaxação cruzada*: ocorre por meio de uma interação eletromagnética, tal que, a energia de excitação do doador é parcialmente transferida para o aceitador deixando ambos os íons em estados excitados intermediários.

3.2.1.1.1. Transferência de energia radiativa ressonante

A probabilidade da transferência de energia radiativa ressonante ($W_{t(rad.)}$) é descrita pelo produto das probabilidades de emissão da radiação do doador (D) e de absorção dessa radiação pelo aceitador (A), tal que, para uma dada frequência da radiação ν , é dada por ⁷⁶:

$$W_{t(rad.)} = A_{21}^D P_D(\nu) B_{12}^A P_A(\nu) \rho_D(\nu) \quad (3.10)$$

onde $P_D(\nu)$ e $P_A(\nu)$ correspondem aos perfis de linha da emissão pelo doador e da absorção pelo aceitador, A_{21}^D e B_{12}^A são os coeficientes de Einstein para o doador e aceitador, respectivamente e $\rho_D(\nu)$ é a densidade de fótons do doador descrita por:

$$\rho_D(\nu) = \frac{h\nu}{4\pi c R^2} \quad (3.11)$$

onde R é a distância entre os íons doador e aceitador.

Utilizando a equação 3.11 e a relação entre a secção de choque de absorção (σ) e os coeficientes de Einstein (equação 3.12) é possível obter a probabilidade da transferência radiativa ressonante que é apresentada na equação 3.13.

$$\sigma(\nu) = \frac{h\nu}{c} B_{12}^A P_A(\nu) \quad (3.12)$$

$$W_{t(rad.)}(\nu) = A_{21}^D P_D(\nu) \frac{\sigma(\nu)}{4\pi R^2} \quad (3.13)$$

Considerando a integração da secção de choque de absorção do aceitador como sendo σ_A , então:

$$\sigma(\nu) = \sigma_A P_A(\nu) \quad (3.14)$$

Logo,

$$W_{t(rad.)}(\nu) = A_{21}^D \sigma_A P_D(\nu) \frac{P_A(\nu)}{4\pi R^2} \quad (3.15)$$

Integrando a expressão 3.15, então se obtém a probabilidade da transferência de energia radiativa ressonante entre os íons doador e aceitador como sendo ⁷⁷:

$$W_{t(rad.)}(\nu) = \frac{\sigma_A}{4\pi R^2} \frac{1}{\tau_r} \int P_D(\nu) P_A(\nu) d\nu \quad (3.16)$$

onde, τ_r é o tempo de vida radiativo do doador e a integral representa a sobreposição das formas de linha da emissão do doador e da absorção do aceitador.

3.2.1.1.2. Transferência de energia não radiativa ressonante

No caso que dois íons apresentam energias de excitação idênticas, considerados níveis ressonantes, é possível que essa excitação seja transferida de um íon para outro de forma não radiativa.

Tal processo foi primeiramente estudado de forma teórica por Förster⁷⁸ que o descreveu para uma interação dipolo-dipolo, obtendo-se uma probabilidade de transferência de energia entre um doador e um aceitador (W_{D-A}), dada por:

$$W_{D-A} = \frac{C_{D-A}}{R^6} \quad (3.17)$$

onde C_{D-A} é a constante de transferência de energia que descreve a interação entre os íons envolvidos e R é a distância radial de separação entre os íons doador e aceitador.

O parâmetro microscópico C_{D-A} , cuja dimensão é expressa em cm^6/s , pode ser obtido pela expressão 3.18, tal que R_C é o raio crítico de interação descrito pela expressão 3.19.

$$C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau_D} \quad (3.18)$$

$$R_C^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaixo}^D}{g_{acima}^D} \int \sigma_{emis}^D(\lambda) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda \quad (3.19)$$

onde c é a velocidade da luz, n é o índice de refração do material, g_{abaixo}^D e g_{acima}^D são as degenerescências dos níveis inferior e superior do doador (D), respectivamente.

A integral observada na equação 3.19 representa a sobreposição dos espectros das secções de choque de absorção do aceitador $\sigma_{abs}^A(\lambda)$ e de emissão do doador $\sigma_{emis}^D(\lambda)$ e τ_D é o tempo de vida total do nível doador sem a presença do íon aceitador dado por:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_r} + W_{nr} \quad (3.20)$$

onde τ_r é o tempo de vida radiativo do doador e W_{nr} é a probabilidade do processo não radiativo por multifônons.

Cumprе consignar que o raio crítico de interação (R_C) representa uma distância na qual a transferência de energia do doador para o aceitador e a desexcitação espontânea do doador são equiprováveis.

No entanto, Dexter ⁷⁹⁻⁸² demonstrou que essa teoria poderia ser estendida a fim de serem incluídas outras ordens de grandeza da interação multipolar. Logo, a probabilidade de transferência de energia para as interações multipolares pode ser descrita como:

$$W_{D-A} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_C}{R} \right)^s \quad (3.21)$$

onde s é um número inteiro positivo que está relacionado com as interações multipolares dado por:

- $s = 6$ para a interação dipolo-dipolo.
- $s = 8$ para a interação dipolo-quadrupolo.
- $s = 10$ para a interação quadrupolo-quadrupolo.

Essa teoria de transferência de energia não radiativa ressonante introduzida por Förster e Dexter foi aplicada aos íons de terras raras trivalentes nos cristais por Kushida em 1973 ⁸³. Em 1992, Payne avaliou o raio crítico de interação dos processos de transferência de energia não radiativa ressonante entre os vários íons de terras raras trivalentes nos cristais de LiYF_4 confirmando a aplicabilidade desse método ⁸⁴.

3.2.1.1.3. Transferência de energia não radiativa assistida por fônons

A transferência de energia entre os íons também pode ocorrer no caso que não há ressonância entre as transições envolvidas, necessitando da assistência dos fônons locais, tal que, a diferença de energia ΔE é compensada pelas vibrações na rede.

Se a diferença de energia for maior que a energia do fônon local ($\hbar\omega_0$), então mais de um fônon será criado no processo de transferência de energia do doador para o aceitador ou absorvido no processo de transferência de energia oposto aceitador para o doador ("back-transfer") ^{85, 86}.

Esse processo foi primeiramente estudado por Miyakawa e Dexter ⁸⁷ os quais observaram que a probabilidade de transferência de energia pode ser descrita por:

$$W_{D-A} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |H_{DA}|^2 S_{DA}^N \quad (3.22)$$

onde N indica a ordem do processo de multifônons, H_{DA} é a Hamiltoniana do sistema e S_{DA}^N é a integral de sobreposição entre os perfis de linha de emissão de m -fônons do doador e de absorção de k -fônons pelo aceitador.

No caso que há um pequeno acoplamento elétron-fônon, isto é, S_0^D e $S_0^A < 1$, verifica-se que S_{DA}^N pode ser aproximado por:

$$S_{DA}^N \approx \sum_N e^{-(S_0^D + S_0^A)} \left[\frac{(S_0^D S_0^A)^N}{N!} \right] S_{DA}(0,0,E) \mathcal{P}(N, \Delta E / \hbar \omega_0) \quad (3.23)$$

onde N indica a ordem do processo de multifônons descrita por $N = \Delta E / \hbar \omega_0$, ΔE é a diferença de energia e $S_{DA}(0,0,E)$ representa a integral de sobreposição dos perfis de linha da emissão do doador e da absorção do aceitador sem a participação de fônons e que corresponde a um processo de transferência de energia não radiativa ressonante.

Para uma diferença de energia ΔE pequena a expressão 3.23 pode ser aproximada pela Lei do Gap que é descrita por ⁸⁸:

$$W_{D-A}(\Delta E) = W_{D-A}(0) e^{-\beta \Delta E} = \frac{1}{\tau_D} - \frac{1}{\tau_r} \quad (3.24)$$

onde β é o parâmetro dependente da temperatura, $W_{D-A}(0)$ é a probabilidade de transferência de energia não radiativa entre doador e aceitador no caso da transição ser ressonante, τ_D é o tempo de vida total do nível doador sem a presença do aceitador e τ_r é o tempo de vida radiativo do doador.

Observa-se que a equação 3.24 apresenta uma dependência exponencial com relação à diferença de energia dos níveis eletrônicos (ΔE), de modo análogo à probabilidade da transição não radiativa por multifônons (W_{nr}) descrita na equação 3.5.

Entretanto, a expressão 3.23, que foi desenvolvida por Dexter para a determinação da probabilidade de transferência de energia não radiativa assistida por fônons apresenta uma deficiência com relação à determinação dos parâmetros microscópicos, pois implica no uso das bandas de emissão de m -fônons do doador e de absorção de k -fônons pelo aceitador as quais são muito fracas.

Por outro lado, os microparâmetros de interação poderiam ser obtidos por meio do valor de $W_{D-A}(0)$ estimado pela Lei do Gap (equação 3.24), entretanto, esse método corresponde a uma descrição média do sistema, uma vez que se utiliza uma correlação entre a probabilidade de transferência de energia microscópica (W_{D-A}) e a taxa macroscópica ($1/\tau_D$) obtida experimentalmente do tempo de vida total do doador (τ_D).

Dessa maneira, devido às dificuldades apresentadas, utiliza-se outro método mais recente que foi baseado nos trabalhos dos autores Tkachuk ⁸⁸, Di Bartolo ⁸⁹⁻⁹² e Auzel ⁷⁶ e que permite a determinação dos parâmetros microscópicos de interação (C_{D-A} e R_C) para uma transferência de energia não radioativa assistida por N fônons ⁹³.

Nesse método verifica-se que para descrever completamente uma transferência de energia entre os íons doador e aceitador de um sistema que se encontra na temperatura de equilíbrio T , são necessários três processos de multifônons os quais correspondem a:

- uma emissão de m -fônons pelo doador, tal que, $m=N-k$, onde N é o número total de fônons necessários na transição;
- uma absorção de k -fônons pelo aceitador;
- uma emissão de k -fônons pelo aceitador.

A FIG. 3.2 ilustra um diagrama esquemático dos níveis de energia dos íons doador (D) e aceitador (A), bem como os três processos de multifônons necessários para uma transferência de energia não ressonante.

No item (a) dessa figura são apresentados os processos de multifônons para uma transferência de energia direta do doador para o aceitador, tal que $(N-k)$ fônons são criados pelo doador, enquanto k fônons são absorvidos pelo aceitador. Verifica-se que esse mecanismo proporciona aos níveis de energia do doador e aceitador condições de uma transferência de energia ressonante.

Ainda nessa figura, observa-se que as linhas tracejadas representam os estados intermediários virtuais do doador e do aceitador de modo que a energia de excitação é transferida de forma ressonante. Já no item (b) dessa figura são apresentados os três processos de multifônons necessários para a transferência de energia oposta do aceitador para o doador ou “back-transfer”.

FIGURA 3.2. Diagrama esquemático dos níveis de energia dos íons doador (D) e aceitador (A) ilustrando os três processos de multifônons necessários para uma transferência de energia não ressonante: (a) direta do D para o A e (b) oposta do A para o D (“back-transfer”) ⁹³.

As probabilidades dos três processos de multifônons são dadas por:

- a) para a transferência de energia direta (D→A): $\left[P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+ \right];$
- b) para a transferência de energia oposta (A→D): $\left[P_{(N-k)}^- P_k^+ P_k^- \right]$

onde os sinais (+) e (−) indicam a criação e absorção de fônons, respectivamente.

Portanto, $P_{(N-k)}^+$ e P_k^- representam as probabilidades de criação de $(N-k)$ fônons pelo doador e de absorção de k fônons pelo aceitador, respectivamente, e são obtidas realizando-se as razões entre as taxas dos decaimentos de multifônons descritas nas equações 3.8 e 3.9, tal que:

$$P_{(N-k)}^+ \cong \exp \left[- \left(2\bar{n} + 1 \right) S_0 \right] \frac{S_0^{(N-k)}}{(N-k)!} \left(\bar{n} + 1 \right)^{(N-k)} \quad (3.25)$$

$$P_k^- \cong \exp \left[- 2\bar{n} S_0 \right] \frac{S_0^k}{k!} \left(\bar{n} \right)^k \quad (3.26)$$

onde $\bar{n} = 1 / (e^{(\hbar\omega_0 / k_B T)} - 1)$ é a população média de fônons na temperatura T e S_0 é o fator de acoplamento elétron-fônon ou fator de Huang-Rhys.

A probabilidade de transferência de energia microscópica entre os íons doador e aceitador foi apresentada anteriormente nas equações 3.17 e 3.18 como sendo:

$$W_{D-A} = \frac{C_{D-A}}{R^6} \quad \text{onde} \quad C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau_D}$$

lembrando que R é a distância radial de separação entre os íons doador e aceitador, C_{D-A} é a constante de transferência de energia, R_C é o raio crítico de interação e τ_D é o tempo de vida do nível excitado do doador na ausência do íon aceitador.

Para a transferência de energia não radiativa assistida por fônons é realizada uma extensão do modelo da transferência de energia ressonante na qual são incluídas as probabilidades adimensionais de criação e absorção dos fônons, bem como a integral de sobreposição modificada contendo uma translação do espectro da secção de choque de emissão do doador na direção do espectro de secção de choque de absorção do aceitador de forma a produzir uma integral de sobreposição diferente de zero.

Desse modo, a probabilidade de transferência de energia microscópica pode ser obtida utilizando a equação 3.27 válida para uma transferência de energia direta do doador para o aceitador:

$$W_{D \rightarrow A}(R) = \frac{6c}{(2\pi)^4 n^2 R^6} \frac{g_{abaixo}^D}{g_{acima}^D} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+ \times \int \sigma_{emis}^D(\lambda_{(N-k)}^+) \sigma_{abs}^A(\lambda_k^-) d\lambda \quad (3.27)$$

tal que:

$$\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+ \int \sigma_{emis}^D(\lambda_{(N-k)}^+) \sigma_{abs}^A(\lambda_k^-) d\lambda \cong \left(\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+ \right) \int \sigma_{emis}^D(\lambda_N^+) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda \quad (3.28)$$

onde σ_{emis}^D e σ_{abs}^A representam os espectros das secções de choque de emissão do doador e de absorção do aceitador, n é o índice de refração, $\lambda_{(N-k)}^+$ e λ_k^- representam as translações dos comprimentos de onda das secções de choque de emissão do doador para a criação de $(N-k)$ fônons e de absorção do aceitador para a absorção de k fônons, respectivamente.

Essas translações dos comprimentos de onda das secções de choque $\lambda_{(N-k)}^+$ e λ_k^- são descritas pelas equações 3.29 e 3.30, como sendo:

$$\lambda_{(N-k)}^+ = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} - (N-k)\hbar\omega_0} \quad (3.29)$$

$$\lambda_k^- = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} + k\hbar\omega_0} \quad (3.30)$$

O raio crítico de interação pode ser obtido por intermédio das equações 3.8 e 3.27, tal que:

- para uma transferência de energia direta (D→A):

$$R_C^6 = \frac{6c \tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaixo}^D}{g_{acima}^D} \sum_{N=0}^{\infty} \int \sigma_{emis}^D(\lambda_N^+) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda \left(\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+ \right) \quad (3.31)$$

- para uma transferência de energia oposta (A→D):

$$R_C^6 = \frac{6c \tau_A}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaixo}^A}{g_{acima}^A} \sum_{N=0}^{\infty} \int \sigma_{emis}^A(\lambda_N^-) \sigma_{abs}^D(\lambda) d\lambda \left(\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^- P_k^+ P_k^- \right) \quad (3.32)$$

Portanto, essas equações permitem determinar os microparâmetros de interação (R_C e $C_{D \rightarrow A}$) para uma transferência de energia não ressonante assistida por fônons utilizando os espectros das secções de choque de absorção do aceitador e de emissão do doador.

3.2.1.2. Relaxação cruzada ou transferência de energia entre íons idênticos

O termo relaxação cruzada refere-se às transferências de energia que ocorrem entre íons idênticos (doador-doador ou aceitador-aceitador) e pode ocorrer de duas formas distintas, sendo a primeira uma migração da excitação entre os íons doadores que ocorre quando os níveis envolvidos são idênticos ou, então, por meio de “quenching” quando os níveis são diferentes ^{72, 74}, conforme ilustra o desenho esquemático da FIG. 3.3.

Durante esses processos, observa-se que o íon excitado decai para um nível de menor energia transferindo a excitação para um íon vizinho que a absorve promovendo-o para um estado de energia maior.

FIGURA 3.3. Processos de relaxação cruzada: (a) migração e (b) “quenching” ^{72, 74}.

- (a) *transferência de energia por migração da excitação*: corresponde ao processo de relaxação cruzada entre íons idênticos originando a migração de energia por difusão ou por saltos (“hopping model”). Nesse processo, a energia de excitação de um íon doador é transferida totalmente, de forma não radiativa, para um íon vizinho de mesma espécie.
- (b) *“quenching” ou relaxação cruzada entre íons idênticos*: corresponde ao processo de transferência de energia que ocorre entre os íons doadores, tal que a energia de excitação é parcialmente transferida, de forma não radiativa, para um íon vizinho deixando ambos em estados excitados intermediários.

Nas transferências de energia entre íons idênticos os microparâmetros de interação (R_C e C_{D-A}) podem ser obtidos utilizando-se as mesmas expressões descritas na transferência de energia não radiativa ressonante (equações 3.18 e 3.19), lembrando-se apenas que, nesse caso, o íon aceitador é um íon semelhante ao doador e, portanto, a constante de transferência de energia C_{D-A} passa a ser C_{D-D} .

3.2.1.3. Conversão ascendente (“up-conversion”)

A conversão ascendente refere-se aos processos de transferência de energia que produzem populações em estados excitados cujas energias são maiores que a energia do fóton absorvido, ou seja, a emissão desse estado excitado apresenta comprimento de onda menor que a do fóton de bombeamento, denominada “emissão anti-Stokes”⁹⁴.

Os processos de conversão ascendente necessitam da absorção de dois ou mais fótons os quais podem ser absorvidos simultaneamente pelo mesmo íon. Esses processos foram observados nas transferências de energia entre os íons e são classificados em^{95, 96}:

- conversão ascendente por transferência de energia ou ETU (“*energy-transfer up-conversion*”) que também é conhecido por APTE (“*Addition de Photons par Transferts d’Energie*”);
- absorção de estado excitado ou ESA (“*excited-state absorption*”);
- sensitização cooperativa;
- luminescência cooperativa;
- geração de segundo harmônico ou G.S.H.;
- excitação por absorção de dois fótons.

Na FIG. 3.4 é apresentado um diagrama esquemático comparativo dos processos de conversão ascendente por dois fótons, bem como as suas respectivas eficiências (η) em W/cm^2 .

FIGURA 3.4. Processos de conversão ascendente e suas respectivas eficiências em W/cm^2 ^{95, 96}.

Conforme se observa na FIG. 3.4, os processos de conversão ascendente mais prováveis são: a conversão ascendente por transferência de energia (ETU) e a absorção de estado excitado (ESA). Portanto, nas seções a seguir serão apresentadas algumas considerações importantes no que diz respeito a esses dois processos.

3.2.1.3.1. ETU (conversão ascendente por transferência de energia)

No processo de conversão ascendente por transferência de energia (ETU) há o envolvimento de dois íons distintos, sendo que cada íon absorve separadamente um fóton de bombeamento que popula o seu estado metaestável intermediário e, posteriormente, por intermédio dos processos de transferência de energia por relaxação cruzada, essa excitação é promovida para um nível emissor superior que apresenta maior energia, conforme ilustra o desenho esquemático da FIG. 3.5⁹⁷.

FIGURA 3.5. Esquema representativo do processo de conversão ascendente por transferência de energia (ETU) entre dois íons⁹⁷.

Cumprе ressaltar que a energia da transição entre os níveis 1 e 2 não precisa ser idêntica a da transição entre os níveis 2 e 3, uma vez que a diferença de energia pode ser compensada pelos fônons da rede.

3.2.1.3.2. ESA (absorção de estado excitado)

A absorção de estado excitado (ESA) ou também denominado absorção seqüencial ressonante de dois fótons é o processo de conversão ascendente mais conhecido e estudado⁹⁷.

Nesse processo um único íon é populado pela absorção seqüencial de dois ou mais fótons durante a aplicação do pulso do laser, sendo que o primeiro fóton popula um estado intermediário e o segundo promove a excitação para um nível emissor de maior energia, conforme ilustra o desenho esquemático da FIG. 3.6.

FIGURA 3.6. Esquema representativo do processo de conversão ascendente por absorção de estado excitado (ESA) ⁹⁷.

Experimentalmente, observa-se que alguns sistemas apresentam simultaneamente os dois processos de conversão ascendente mais prováveis (ESA e ETU), entretanto, uma característica importante deixa clara a diferença entre eles, conforme ilustra a FIG. 3.7.

FIGURA 3.7. Diferenças nos tempos de excitação para os processos de ESA e ETU.

No processo de absorção de estado excitado (ESA) o tempo de excitação (ou tempo de subida) é instantâneo e coincide com o tempo de bombeamento que é da ordem de nanossegundo para um laser pulsado Q-switch. Já no processo de conversão ascendente por transferência de energia (ETU) o tempo de excitação ocorre em escalas mais longas, da ordem de microssegundo, já que envolve uma transferência de energia entre dois íons excitados.

Cumprе ressaltar que, nos sistemas que apresentam esses dois processos, o tempo de excitação ou tempo de subida é composto pelas duas componentes temporais (ns e μs).

3.2.2. Tratamento macroscópico

Até o presente momento foram estudadas as transferências de energia por meio do tratamento microscópico no qual as interações ocorrem entre dois íons. Entretanto, no caso de amostras reais, as interações envolvem vários íons, sendo necessário um tratamento macroscópico que considera a distribuição de íons doadores e aceptadores no sistema ⁹⁸.

Essas interações entre os íons são responsáveis pelo comportamento observado experimentalmente, que são tratadas na média por intermédio das análises estatísticas dos processos de transferência de energia e cuja finalidade consiste em descrever, por intermédio dos modelos microscópicos, os resultados experimentais obtidos a partir das medidas do tempo de decaimento da luminescência.

3.2.2.1. Modelo de Inokuti–Hirayama

A intensidade de luminescência do doador na ausência do aceptador foi inicialmente estudada por Förster ⁷⁸ e descrita por:

$$\phi(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_D}\right)} \quad (3.33)$$

onde τ_D é o tempo de vida do nível doador na ausência do aceptador.

Posteriormente, Inokuti e Hirayama ⁹⁹ estenderam os estudos do comportamento da luminescência do doador na presença dos íons aceptadores considerando a distribuição aleatória dos aceptadores em uma esfera de volume V centrada no doador.

Desse modo, a intensidade de luminescência do doador na presença do aceptador foi desenvolvida para os parâmetros de interação multipolar e é descrita por:

$$\phi(t) = \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - \left(\frac{c_A}{c_0} \right) \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{3/s} \right] \quad (3.34)$$

onde $\Gamma(s)$ é a função Gamma de Euler, τ_D é o tempo de vida intrínseco do doador na ausência do aceptador, s é o parâmetro de interação multipolar, c_A é a concentração de aceptador e c_0 é a concentração crítica de aceptador que é dada por $c_0^{-1} = 4\pi R_c^3 / 3$.

Vale ressaltar que esse modelo é válido somente nos casos que não há transferência de energia entre os íons doadores, ou seja, não inclui a migração da excitação entre os íons doadores ou o processo de transferência de energia oposto entre os íons aceptadores e doadores ("back-transfer").

Por outro lado, observa-se que, em alguns sistemas, a transferência de energia do doador para o aceitador pode ser auxiliada pela migração da excitação entre os íons doadores, modificando a probabilidade de transferência de energia prevista pelo modelo de Inokuti-Hirayama.

Diante disso, existem dois modelos distintos denominados modelo de Yokota-Tanimoto¹⁰⁰ e modelo de Burshstein¹⁰¹⁻¹⁰⁴ que descrevem essas transferências de energia e que serão apresentados nos tópicos a seguir.

3.2.2.2. Modelo de Yokota–Tanimoto

No primeiro método, denominado modelo de Yokota-Tanimoto¹⁰⁰, a migração da excitação do doador é considerada como um processo contínuo de difusão no qual assumi-se, para uma interação dipolo-dipolo, que a difusão é uma perturbação da transferência de energia direta do doador para o aceitador, tal que é válida nos sistemas que apresentam $C_{D-D} \leq C_{D-A}$.

Nesse caso, se obtém uma solução aproximada para a intensidade de luminescência do doador na presença do aceitador $\phi_{dif}(t)$ que é dada por:

$$\phi_{dif}(t) = \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_D} - \left(\frac{c_A}{c_0} \right) \Gamma \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{1/2} \left[\frac{1 + 10,87y + 15,5y^2}{1 + 8,743y} \right]^{3/4} \right\} \quad (3.35)$$

onde $y = D \tau_D R_C^{-2} (t / \tau_D)^{2/3}$ e D é a constante de difusão do doador.

Nos sistemas que não apresentam migração da excitação ($D = 0$), a intensidade de luminescência do doador se reduz à expressão descrita no modelo de Inokuti-Hirayama.

3.2.2.3. Modelo de Burshtein

No segundo método, denominado modelo de Burshtein¹⁰¹⁻¹⁰⁴, a migração de excitação é tratada de forma discreta como saltos entre os íons doadores ou também conhecido como “hopping model”.

A solução do comportamento da luminescência do doador na presença do aceitador foi obtida por Burshtein e é válida para sistemas que apresentam $C_{D-D} > C_{D-A}$. Nesse modelo, a intensidade de luminescência do doador $\phi_{salto}(t)$ é dada por¹⁰⁵:

$$\phi_{salto}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - \gamma\sqrt{t} - \overline{W}t\right) \quad (3.36)$$

onde τ_D é o tempo de vida intrínseco do nível excitado do doador na ausência do aceitador, $\overline{W}$ é a taxa de transferência de energia do doador para o aceitador auxiliada pela migração da excitação por saltos entre os íons doadores e γ^2 é a taxa de transferência de energia do doador para o aceitador que não inclui a migração da excitação dos doadores.

Os parâmetros $\overline{W}$ e γ , para uma interação dipolo-dipolo, estão relacionados com os microparâmetros de interação (R_C e C_{D-A}) que foram definidos no modelo de Förster e Dexter (equações 3.18 e 3.19) e cujas relações são dadas por:

$$\gamma = \frac{4\pi^{3/2}}{3} c_A R_{D-A}^3 \frac{1}{\sqrt{\tau_D}} \quad (3.37)$$

$$\overline{W} = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{5/2} \pi R_{D-A}^3 R_{D-D}^3 c_D c_A \frac{1}{\tau_D} \quad (3.38)$$

onde c_D e c_A são as concentrações dos íons doador e aceitador em cm^{-3} , respectivamente, R_{D-D} e R_{D-A} são os raios críticos das transferências de energia entre doador-doador e doador-aceitador.

3.2.2.4. Comparações entre os modelos de Yokota–Tanimoto e de Burshtein

Analisando o comportamento do decaimento luminescente do doador descrito pelos dois modelos de transferência de energia auxiliados pela migração da excitação (difusão e salto) verifica-se que, para tempos suficientemente grandes ($t > \tau_D$), as intensidades de luminescência do doador $\phi_{dif}(t)$ e $\phi_{salto}(t)$ tendem para uma função exponencial simples (1ª ordem) e cuja taxa de decaimento é descrita por $\frac{1}{\tau_D} + K_m$, onde K_m é a taxa de transferência de energia incluindo a migração da excitação¹⁰⁶.

Desse modo, a taxa de transferência de energia do doador para o aceitador (K_m) incluindo a migração da excitação por difusão, pode ser descrita por:

$$K_m(dif) = 4\pi D c_A R_{dif} \quad (3.39)$$

$$\text{onde } R_{dif} = 0,676 \left(C_{D-A} / D \right)^{1/4} \quad (3.40)$$

onde R_{dif} é o raio de captura da excitação que é definido como a distância na qual a taxa de transferência de energia do doador para o aceitador é igual à taxa de transferência de energia entre doadores.

Considerando uma esfera de raio R_{dif} centrada na difusão, então, $K_m(dif)$ pode ser interpretada como a taxa com que os íons aceitadores entram nesta esfera.

Para uma interação dipolo-dipolo, a difusão da excitação (D) entre os íons doadores é dada por:

$$D = \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{4/3} c_D^{4/3} C_{D-D} \quad (3.41)$$

Logo, substituindo as equações 3.40 e 3.41 na equação 3.39 obtém-se:

$$K_m(dif) = 21 c_A c_D \left(C_{D-D}^3 C_{D-A} \right)^{1/4} \quad (3.42)$$

Na transferência de energia auxiliada pela migração por saltos, a taxa de transferência de energia do doador para o aceitador (K_m) é igual a $\overline{W}$ e pode ser escrita como:

$$K_m(salto) = \left(\frac{2\pi^2}{3} \right) c_A \left(\frac{C_{D-A}}{\tau_0} \right)^{1/2} = \overline{W} \quad (3.43)$$

Considerando a distância crítica de salto R_{salto} como sendo $C_{D-A} = R_{salto}^6 / \tau_0$, então a equação 3.43 pode ser escrita por:

$$K_m(salto) = \left(\frac{\pi}{2} \right) \left(\frac{c_A}{\tau_0} \right) \left(\frac{4\pi R_{salto}^3}{3} \right) \quad (3.44)$$

onde τ_0 é o tempo médio de salto e $c_A \left(4\pi R_{salto}^3 / 3 \right)$ é o número de íons aceitadores dentro da esfera de raio R_{salto} .

Desse modo, também se observa que a taxa de transferência de energia do doador para o aceitador (K_m) representa a taxa com que os íons aceptadores entram na esfera de interação centrada no íon saltante, logo, R_{salto} é análogo a R_{dif} .

Portanto, o raio de captura R_{salto} é definido como a distância na qual a taxa de transferência de energia do doador para o aceitador é igual à taxa de transferência de energia entre doadores.

O tempo médio de salto (τ_0) na migração da excitação entre os íons doadores, para uma interação dipolo-dipolo, é aproximadamente igual a:

$$\tau_0 \cong \left(\frac{27}{8\pi^3} \right) (C_{D-D} C_D^2)^{-1} \quad (3.45)$$

onde $\tau_0 \ll \tau_D$.

Logo, substituindo a expressão 3.45 na equação 3.44 obtém-se:

$$K_m(salto) = \overline{W} = 20 c_A c_D (C_{D-D} C_{D-A})^{1/2} \quad (3.46)$$

Cumprе consignar que os modelos apresentados foram desenvolvidos para descrever as transferências de energia auxiliadas pela migração da excitação, entretanto, cada um deles está limitado a uma determinada região de atuação, já que, atualmente, ainda não foi obtida uma solução geral que tivesse validade nos vários processos de transferência de energia entre íons^{107, 108}.

Capítulo

4

Materiais e métodos

4.1. Materiais utilizados

4.1.1. Amostras cristalinas

As amostras que dispomos são cristais de LiYF_4 (YLF) dopados e codopados, conforme estão apresentados na TAB. 4.1. Esses cristais foram crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN pela Dra. Izilda Márcia Ranieri.

Para a obtenção dessas amostras, inicialmente foram utilizados fluoretos de terras raras obtidos a partir dos respectivos óxidos de alta pureza (Alpha-Johnson Matthey e Aldrich, 99,99% ou 99,999%) pelo método de hidrofluorinação em atmosferas de HF (Matheson, 99,99%) e de argônio (White Martins 99,999%)⁶⁴.

O sistema de síntese desses fluoretos é composto por um forno resistivo, um reator de platina selado e uma barquinha cilíndrica de platina na qual eram acondicionados os óxidos na forma de pó e cujas taxas de aquecimento e de resfriamento eram monitoradas por meio de um controlador programável de temperatura. O gás de ácido fluorídrico foi mantido em cilindros sob pressão sendo transportado para o sistema através de uma linha de cobre e o gás de argônio foi utilizado como gás de arraste.

Uma mistura de 50,5mol% de LiF e 49,5mol% YF_3 foi purificada pela técnica de refino por zona, também denominada de fusão por zona, e cujas impurezas são segregadas no início ou no final do lingote, de tal forma que a parte central é utilizada no crescimento do cristal.

O sistema de refino por zona é constituído por um reator de platina, um sistema eletromecânico para movimentação do forno e um controlador de temperatura. A zona quente é da ordem de 2cm de largura e se desloca através do material com velocidade constante. O material é colocado em barquinhas de grafite e os fluxos de HF e de argônio são mantidos durante todo o processo.

Posteriormente, os cristais foram crescidos utilizando o método de Czochralski¹⁰⁹ que consiste em uma técnica por puxamento a partir da fusão dos compostos iniciais. O modo de cristalização durante esse processo é o de solidificação normal, uma vez que os compostos iniciais são fundidos e progressivamente solidificados^{64, 110}.

Nessa técnica é utilizada uma semente orientada cuja finalidade é definir a orientação do cristal a ser crescido e que se encontra em rotação para o controle da distribuição de dopantes, bem como uma atmosfera controlada de argônio e um programa de controle de temperatura para o ajuste do diâmetro do cristal.

As concentrações dos íons dopantes dessas amostras cristalinas são apresentadas na TAB. 4.1 e foram determinadas pela técnica de fluorescência de raios X mediante a espectrometria de energia dispersiva (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura da Philips, modelo XL-30 equipado com EDAX DX-4 que se encontra instalado no Laboratório de Microscopia e Microanálise do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN.

TABELA 4.1. Concentrações medidas das amostras cristalinas utilizadas.

Cristais dopados	Concentração (mol%)	Cristais dopados	Concentração (mol%)
Er:YLF	[Er ³⁺]: (1,70 ± 0,08)	Ho:YLF	[Ho ³⁺]: (0,70 ± 0,06)
Er:YLF	[Er ³⁺]: (5,0 ± 0,3)	Nd:YLF	[Nd ³⁺]: (1,30 ± 0,06)
Er:YLF	[Er ³⁺]: (15 ± 1)	Tb:YLF	[Tb ³⁺]: (1,80 ± 0,08)
Er:YLF	[Er ³⁺]: (40 ± 2)	Eu:YLF	[Eu ³⁺]: (0,80 ± 0,07)
Cristais codopados	Concentração (mol%)	Cristais codopados	Concentração (mol%)
Er:Nd:YLF	[Er ³⁺]: (1,70 ± 0,08)	Ho:Nd:YLF	[Ho ³⁺]: (1,50 ± 0,07)
	[Nd ³⁺]: (1,20 ± 0,06)		[Nd ³⁺]: (1,20 ± 0,06)
Er:Tb:YLF	[Er ³⁺]: (1,70 ± 0,08)	Ho:Tb:YLF	[Ho ³⁺]: (1,50 ± 0,07)
	[Tb ³⁺]: (1,20 ± 0,06)		[Tb ³⁺]: (1,20 ± 0,06)
Er:Eu:YLF	[Er ³⁺]: (1,70 ± 0,08)	Ho:Eu:YLF	[Ho ³⁺]: (1,50 ± 0,07)
	[Eu ³⁺]: (1,20 ± 0,06)		[Eu ³⁺]: (1,20 ± 0,06)

Os cristais foram seccionados transversalmente de tal forma que o eixo *c* ficasse localizado perpendicularmente ao plano de incidência da luz, na direção vertical e cuja verificação da orientação foi realizada utilizando-se dois discos polarizadores de luz cruzada. Posteriormente, essas amostras foram polidas a fim de que apresentassem boa qualidade óptica superficial evitando o espalhamento da luz de excitação.

Na TAB. 4.2 são apresentadas as espessuras das amostras cristalinas utilizadas.

TABELA 4.2. Espessuras das amostras cristalinas utilizadas.

Cristais dopados	Espessura (mm)	Cristais dopados	Espessura (mm)
Er (1,7mol%):YLF	$2,40 \pm 0,05$	Ho (0,7mol%):YLF	$2,30 \pm 0,05$
Er (5mol%):YLF	$2,20 \pm 0,05$	Nd (1,3mol%):YLF	$1,30 \pm 0,05$
Er (15mol%):YLF	$3,80 \pm 0,05$	Tb (1,8mol%):YLF	$3,40 \pm 0,05$
Er (40mol%):YLF	$3,40 \pm 0,05$	Eu (0,8mol%):YLF	$2,20 \pm 0,05$
Cristais codopados	Espessura (mm)	Cristais codopados	Espessura (mm)
Er:Nd:YLF	$2,20 \pm 0,05$	Ho:Nd:YLF	$1,20 \pm 0,05$
Er:Tb:YLF	$2,40 \pm 0,05$	Ho:Tb:YLF	$1,60 \pm 0,05$
Er:Eu:YLF	$3,60 \pm 0,05$	Ho:Eu:YLF	$1,60 \pm 0,05$

4.1.2. Amostras vítreas

As amostras vítreas utilizadas são vidros de ZBLAN na composição de formação 53% ZrF_4 - 20% BaF_2 - 4% LaF_3 - 3% AlF_3 - 20% NaF e que foram preparadas pela Dra. Lígia Delgado da Vila no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP em Araraquara em cooperação com o grupo dos Doutores Younes Messaddeq e Sidney José Lima Ribeiro.

Na preparação dessas amostras foi utilizado o método de fusão dos compostos fluoretos de partida, ou seja, fluoretos de zircônio (Fluortran, 99,9%), de bário (Alfa Aesar, 99%), de lantânio (Reactron, 99,9%), de alumínio (Aldrich, 99,9%) e de sódio (Fluortran, 99,9%), juntamente com os fluoretos dos dopantes (fluoretos de hólmio, érbio, neodímio, térbio ou európio) da Alfa Aesar com pureza de 99,99%.

Após serem determinadas as massas dos componentes de interesse e realizada a homogeneização, o composto foi transferido para um cadinho de Pt-Au (95%-5%) e colocado em um forno tubular vertical, cuja temperatura foi elevada lentamente de 400°C até 850°C com duração total de 2 horas, observando-se que os fluoretos fundiram-se em aproximadamente 700°C e, em cerca de 800°C, a mistura encontrava-se completamente transparente.

Após a fusão, o material foi vertido em molde de aço inox e recozido em forno a 260°C, com duração de 2 horas, para o relaxamento das tensões internas do material. Posteriormente, as amostras foram submetidas aos processos de polimento a fim de que ficassem com qualidade óptica adequada para as medidas de luminescência.

Na TAB. 4.3 está apresentada a relação das amostras vítreas utilizadas, ressaltando-se que as concentrações demonstradas dos íons de terras raras foram obtidas por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS).

TABELA 4.3. Concentrações medidas das amostras vítreas utilizadas.

Vidros dopados	Concentração (mol%)	Vidros codopados	Concentração (mol%)
Er:ZBLAN	[Er ³⁺]: (1,0 ± 0,2)	Er:Nd:ZBLAN	[Er ³⁺]: (1,5 ± 0,2)
Nd:ZBLAN	[Nd ³⁺]: (1,0 ± 0,2)	Er:Tb:ZBLAN	[Nd ³⁺]: (1,5 ± 0,2)
Tb:ZBLAN	[Nd ³⁺]: (1,0 ± 0,2)	Er:Eu:ZBLAN	[Er ³⁺]: (1,5 ± 0,2)
Eu:ZBLAN	[Nd ³⁺]: (1,0 ± 0,2)		[Tb ³⁺]: (1,5 ± 0,2)
			[Er ³⁺]: (1,5 ± 0,2)
			[Eu ³⁺]: (1,5 ± 0,2)

Na TAB. 4.4 são apresentadas as espessuras dessas amostras vítreas.

TABELA 4.4. Espessuras das amostras vítreas utilizadas.

Vidros dopados	Espessura (mm)	Vidros codopados	Espessura (mm)
Er:ZBLAN	2,90 ± 0,05	Er:Nd:ZBLAN	4,20 ± 0,05
Nd:ZBLAN	4,20 ± 0,05	Er:Tb:ZBLAN	3,90 ± 0,05
Tb:ZBLAN	3,30 ± 0,05	Er:Eu:ZBLAN	4,10 ± 0,05
Eu:ZBLAN	3,20 ± 0,05		

4.2. Métodos utilizados

4.2.1. Sistema de espectroscopia de absorção óptica

O sistema de espectroscopia de absorção óptica consiste em dois espectrofotômetros, sendo que, o primeiro foi utilizado para a obtenção de medidas no intervalo entre 200nm e 2500nm e corresponde a um espectrofotômetro de duplo feixe da Varian, modelo Cary 17D/OLIS que se encontra instalado no Laboratório de Absorção Óptica do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN.

Já o segundo abrange o intervalo de 400cm^{-1} a 4000cm^{-1} e corresponde a um espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier da Thermo Nicolet, modelo Nexus 670 FT-IR que se encontra instalado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN.

4.2.2. Sistema de espectroscopia de emissão luminosa com resolução temporal

As curvas de decaimento luminescente e os espectros das emissões luminosas foram obtidos utilizando um sistema de espectroscopia de emissão luminosa com resolução temporal de $1\mu\text{s}$ na região do infravermelho e 20ns no visível, o qual se encontra instalado no Laboratório de Espectroscopia de Emissão do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN e cujo desenho esquemático está representado na FIG. 4.1.

FIGURA 4.1. Arranjo experimental para obtenção das medidas de luminescência.

Esse sistema é constituído de um laser pulsado de Nd:YAG, Brilhant B da Quantel, com gerador de segundo harmônico (GSH) e um oscilador paramétrico óptico (OPO) sintonizável de 680nm a 2000nm da OPOTEK. Esse sistema OPO é bombeado pelo GSH em 532nm com largura do pulso de 4ns em 10Hz e energia típica de 260mJ, obtendo-se energias máximas de saída conforme ilustra o gráfico da FIG. 4.2.

FIGURA 4.2. Energias máximas de saída do OPO da OPOTEK com bombeamento de 260mJ em 532nm³¹.

O feixe de bombeamento é levemente focalizado na amostra por uma lente convergente com distância focal de aproximadamente 10cm e a emissão é coletada perpendicularmente à excitação por um conjunto de duas lentes convergentes de CaF_2 , formando um telescópio com distância focal de aproximadamente 12,5cm e injetada na janela do detector de InSb ou do monocromador analisador Kratos de 0,25m.

A detecção da emissão luminosa pode ser realizada de dois modos distintos, sendo que, no primeiro caso, utiliza-se um filtro de banda passante com comprimento de onda máximo selecionado, da Reynard Corporation, com largura típica de $\pm 20\text{nm}$, e instalado na janela do detector de InSb.

No outro modo de detecção, utiliza-se um monocromador da marca Kratos de 0,25m com grade de difração selecionada de acordo com a região espectral de emissão de interesse. Esse sistema possui quatro grades de difração com eficiências máximas em 250nm, 1100nm, 1550nm e 2700nm, conforme está ilustrada na FIG. 4.3.

Dessa forma, o sinal de emissão luminosa é analisado pelo detector de InSb da marca Judson refrigerado a 77K e que apresenta melhor resposta espectral na região de 1000nm a 5000nm, conforme ilustra a FIG. 4.4.

O sinal luminescente também pode ser detectado utilizando-se uma fotomultiplicadora EMI refrigerada a -20°C que apresenta melhor desempenho na região espectral de 200nm a 800nm quando se utiliza o tubo fotomultiplicador S20-9558QB, e na região de 800nm a 1100nm quando se utiliza o tubo fotomultiplicador S1-9684QB, conforme pode ser observado no gráfico da FIG. 4.4.

O sinal do detector de InSb é amplificado por um pré-amplificador rápido que opera na faixa de 1MHz e com tempo de resposta de aproximadamente $1\mu\text{s}$.

Os sinais provenientes do pré-amplificador ou da fotomultiplicadora são registrados em um osciloscópio digital de dois canais da marca Tecktronix, modelo TDS-410A ou processados por um integrador Box-Car Averager, sendo que ambos apresentam saída interfaceada a um microcomputador pela porta GPIB e cujos resultados podem ser analisados em programas gráficos como o Origin da Microcal.

FIGURA 4.3. Eficiências máximas das grades de difração do monocromador Kratos ³¹.

FIGURA 4.4. Desempenho do detector de InSb da Judson e das fotomultiplicadoras S1 e S20 ³¹.

4.2.3. Técnica de “pump-probe”

A técnica de “pump-probe” consiste no bombeamento do sistema por intermédio de dois lasers, sendo que um excita o meio de forma contínua utilizando um laser de diodo com potência máxima de 30W, da Spectra Physics com emissão em 980,6nm correspondente ao “pump” e outro, conforme citado anteriormente na secção 4.2.2, corresponde a um laser pulsado de Nd:YAG, Brilhant B da Quantel, com gerador de segundo harmônico (GSH) e um oscilador óptico paramétrico (OPO) sintonizável da marca OPOTEK correspondente ao “probe”, conforme ilustra o desenho esquemático da FIG. 4.5.

A união dos dois feixes de bombeamento foi realizada utilizando um feixe bifurcado composto por dez fibras ópticas de sílica fundida, denominado “fiber bundle”, da Oriel com diâmetro de 2,2mm, tal que em um ramo da fibra é injetado o laser contínuo (“pump”) e no outro o laser pulsado (“probe”).

O terminal de saída é posicionado próximo à amostra e o sinal luminoso de emissão é detectado perpendicularmente à excitação laser, utilizando-se o mesmo aparato experimental descrito na secção 4.2.2.

FIGURA 4.5. Arranjo experimental para obtenção das medidas de luminescência utilizando a técnica de “pump-probe”.

Capítulo

5

Resultados e discussões

(Parte 1)

Obtenção dos parâmetros
microscópicos de interação

5.1. Espectros de absorção óptica

A primeira etapa do trabalho consistiu na obtenção dos espectros de absorção óptica, à temperatura ambiente, das amostras cristalinas de YLF e vítreas de ZBLAN dopadas com baixas concentrações dos íons de Er^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} conforme apresentadas nas TAB. 4.1 e 4.3.

Os espectros de absorção óptica foram obtidos conforme foi descrito na seção 4.2.1 e cuja ordenada é expressa em densidade óptica (DO) que é definida como:

$$DO = \log \frac{I_0}{I} \quad (5.1)$$

onde I_0 e I são as intensidades de luz incidente e transmitida na amostra, respectivamente.

A comparação entre essas intensidades luminosas (I_0 e I) permite determinar quanto da radiação incidente é absorvida pelo dopante presente na amostra e que é descrita pela Lei de Beer-Lambert dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (5.2)$$

onde α é o coeficiente de absorção do material em cm^{-1} e d é a espessura da amostra em cm .

Nos gráficos das FIG. 5.1 a 5.9 são apresentados os espectros de absorção óptica dos íons de Ho^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} nas amostras de YLF e ZBLAN, à temperatura ambiente, e que correspondem às transições do estado fundamental para os primeiros estados excitados.

Cumprе consignar que para a realização das medidas de absorção óptica nos cristais de YLF, as amostras foram preparadas de tal forma que a direção da luz incidente fosse perpendicular ao eixo c . Desse modo, a estrutura do espectro de absorção se manteve constante e composta pelas componentes π e σ em iguais proporções.

FIGURA 5.1. Espectro de absorção óptica do íon de Ho^{3+} (0,7mol%) no YLF referente às transições do estado fundamental ($^5\text{I}_8$) para os primeiros estados excitados.

FIGURA 5.2. Espectro de absorção óptica do íon de Er^{3+} (1,7mol%) no YLF referente às transições do estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) para os primeiros estados excitados.

FIGURA 5.3. Espectro de absorção óptica do íon de Nd^{3+} (1,3mol%) no YLF referente às transições do estado fundamental ($^4\text{I}_{9/2}$) para os primeiros estados excitados.

FIGURA 5.4. Espectro de absorção óptica do íon de Tb^{3+} (1,8mol%) no YLF referente às transições do estado fundamental ($^7\text{F}_6$) para os primeiros estados excitados.

FIGURA 5.5. Espectro de absorção óptica do íon de Eu³⁺ (0,8mol%) no YLF referente às transições do estado fundamental (⁷F₀) para os primeiros estados excitados.

FIGURA 5.6. Espectro de absorção óptica do íon de Er^{3+} (1,0mol%) no ZBLAN referente às transições do estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) para os primeiros estados excitados.

FIGURA 5.7. Espectro de absorção óptica do íon de Nd^{3+} (1,0mol%) no ZBLAN referente às transições do estado fundamental ($^4\text{I}_{9/2}$) para os primeiros estados excitados.

FIGURA 5.8. Espectro de absorção óptica do íon de Tb³⁺ (1,0mol%) no ZBLAN referente às transições do estado fundamental (⁷F₀) para os primeiros estados excitados.

FIGURA 5.9. Espectro de absorção óptica do íon de Eu³⁺ (1,0mol%) no ZBLAN referente às transições do estado fundamental (⁷F₀) para os primeiros estados excitados.

5.2. Espectros das secções de choque de absorção e de emissão

Utilizando as expressões da densidade óptica (equação 5.1) e da Lei de Beer-Lambert (equação 5.2) determina-se o coeficiente de absorção do material (α) como:

$$\alpha = \frac{(DO)\ln 10}{d} \quad (5.3)$$

Para baixas intensidades, o coeficiente de absorção é definido como:

$$\alpha = \sigma_a N_0 \quad (5.4)$$

onde σ_a é a secção de choque de absorção e N_0 é a densidade de íons dopantes (cm^{-3}):

$$N_0 = 1,41 \times 10^{22} \frac{[C]}{100} \quad (\text{no YLF}) \quad \text{e} \quad N_0 = 1,83 \times 10^{22} \frac{[C]}{100} \quad (\text{no ZBLAN}) \quad (5.5)$$

onde $[C]$ é a concentração de íons dopantes em $mol\%$.

Desse modo, a secção de choque de absorção (σ_a) é descrita por:

$$\sigma_a = \frac{(DO)\ln 10}{N_0 d} \quad (5.6)$$

Portanto, as secções de choque de absorção podem ser obtidas a partir dos espectros de absorção óptica (FIG. 5.1 a 5.9) conhecendo-se as concentrações dos íons dopantes (TAB. 4.1 e 4.3) e as espessuras das amostras (TAB. 4.2 e 4.4) conforme ilustram os gráficos das FIG. 5.10 a 5.18.

Os espectros das secções de choque de emissão foram obtidos a partir de dois métodos distintos. O primeiro, denominado Método de McCumber (descrito no APÊNDICE A), relaciona a secção de choque de absorção com a secção de choque de emissão da transição correspondente. Já o segundo método, denominado Relação de Integração (descrito no APÊNDICE B), relaciona o espectro de emissão normalizado, ou perfil de linha, com a taxa de transição radiativa (A_{ij}).

Inicialmente, utilizando o Método de McCumber e os respectivos espectros das secções de choque de absorção (σ_a) dos íons de Ho^{3+} e de Er^{3+} à temperatura ambiente, foram obtidos os espectros das secções de choque de emissão (σ_e) dos íons dopantes, os quais são apresentados nas FIG. 5.10 e 5.11 para as amostras cristalinas de YLF e na FIG. 5.15 para as amostras vítreas de ZBLAN.

Vale ressaltar que, como os níveis inferiores dos íons desativadores são extremamente não radiativos devido à pequena diferença de energia, então, pode-se desprezar a transferência de energia do aceitador para o doador ("back-transfer") interessando-se apenas na transferência de energia direta do doador para o aceitador.

FIGURA 5.10. Espectros das secções de choque de absorção e de emissão para os primeiros estados excitados do íon de Er^{3+} no YLF.

FIGURA 5.11. Espectros das secções de choque de absorção e de emissão para os primeiros estados excitados do íon de Ho³⁺ no YLF.

FIGURA 5.12. Espectros das secções de choque de absorção para os primeiros estados excitados do íon de Nd³⁺ no YLF.

FIGURA 5.13. Espectros das secções de choque de absorção para os primeiros estados excitados do íon de Tb³⁺ no YLF.

FIGURA 5.14. Espectros das secções de choque de absorção para os primeiros estados excitados do íon de Eu^{3+} no YLF.

FIGURA 5.15. Espectros das secções de choque de absorção e de emissão para os primeiros estados excitados do íon de Er³⁺ no ZBLAN.

FIGURA 5.16. Espectros das secções de choque de absorção para os primeiros estados excitados do íon de Nd^{3+} no ZBLAN.

FIGURA 5.17. Espectros das secções de choque de absorção para os primeiros estados excitados do íon de Tb³⁺ no ZBLAN.

FIGURA 5.18. Espectros das secções de choque de absorção para os primeiros estados excitados do íon de Eu^{3+} no ZBLAN.

Os espectros das emissões em 2,9 μ m do Ho³⁺ no YLF e em 2,8 μ m do Er³⁺ no YLF e no ZBLAN foram obtidos utilizando o sistema de espectroscopia de emissão luminosa descrito na seção 4.2.2. Para isso, foram utilizadas excitações laser pulsadas em 972nm para o sistema Er:YLF, 979nm para o Er:ZBLAN e 1191nm para o Ho:YLF, com energias de bombeamento da ordem de 10mJ por pulso.

As secções de choque de emissão (σ_e) dessas transições foram determinadas utilizando-se a Relação de Integração e cuja descrição se encontra no APÊNDICE B.

Portanto, na FIG 5.19 são ilustrados os espectros das secções de choque de emissão para as transições em 2,8 μ m do Er³⁺ no YLF e no ZBLAN e em 2,9 μ m do Ho³⁺ no YLF.

Figura 5.19. Espectros das secções de choque das emissões nas regiões de 2,8 μ m do Er³⁺ no YLF e no ZBLAN e de 2,9 μ m no Ho:YLF, à temperatura ambiente.

5.3. Estudos das transferências de energia

Os estudos das transferências de energia entre os íons doador e aceitador foram divididos em duas etapas, de tal modo que, na primeira parte foram investigados os processos de transferência de energia ressonante entre os íons doadores de mesma espécie, os quais são denominados processos de transferência de energia por relaxação cruzada, conforme foi descrito na seção 3.2.1.2 e cujos resultados permitirão determinar os microparâmetros de interação (R_C e C_{D-D}) dos primeiros estados excitados dos íons de Ho^{3+} e de Er^{3+} nas matrizes de YLF e de ZBLAN.

Já na segunda etapa, foram estudados os processos de transferência de energia de desativação dos níveis laser inferior e superior dos íons doadores de Ho^{3+} e de Er^{3+} para os primeiros estados excitados dos íons aceitadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} . Esse estudo permitiu que fossem determinados os microparâmetros de interação (R_C e C_{D-A}) dos processos de desativação que serão úteis na análise das melhores combinações dos íons capazes de otimizar as emissões em $2,9\mu\text{m}$ do Ho^{3+} e $2,8\mu\text{m}$ do Er^{3+} .

5.3.1. Transferências de energia ressonante entre íons doadores

Nas transferências de energia ressonante entre os íons doadores de mesma espécie observa-se que as seções de choque de absorção e de emissão apresentam-se na mesma região espectral, conforme pode ser observado nos gráficos das FIG. 5.10, 5.11 e 5.15.

Os microparâmetros de interação (R_C e C_{D-D}) para uma transferência de energia não radiativa ressonante podem ser obtidos utilizando as equações já citadas na seção 3.2.1.1.2 como sendo:

$$C_{D-D} = \frac{R_C^6}{\tau_D} \quad R_C^6 = \frac{6c \tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{\text{abaixo}}^D}{g_{\text{acima}}^D} \int \sigma_{\text{emis}}^D(\lambda) \sigma_{\text{abs}}^A(\lambda) d\lambda$$

Desse modo, para a determinação desses microparâmetros são necessários os valores das integrais de sobreposição dos espectros das seções de choque de absorção e de emissão, bem como as constantes relacionadas com as matrizes hospedeiras e com os íons envolvidos nas transferências de energia cujos valores são apresentados na TAB. 5.1.

TABELA 5.1. Constantes utilizadas no cálculo dos microparâmetros de interação.

n (índice de refração) ^{71, 111} :			
YLF		ZBLAN	
λ (μm)	n	λ (μm)	n
1,5	1,456	1,5	1,490
2,0	1,453	2,0	1,485
3,0	1,446	3,0	1,480

τ_D (tempo de vida total do doador) ^{9, 27, 71, 112, 113, 114, 115} :		
Ho:YLF	Er:YLF	Er:ZBLAN
5S_2 : 270 μs	$^4S_{3/2}$: 400 μs	$^4S_{3/2}$: 354 μs
5F_5 : 65 μs	$^4F_{9/2}$: 100 μs	$^4F_{9/2}$: 52 μs
5I_5 : 20 μs	$^4I_{9/2}$: 7 μs	$^4I_{9/2}$: 6,8 μs
5I_6 : 3,1ms	$^4I_{11/2}$: 3,9ms	$^4I_{11/2}$: 7,9ms
5I_7 : 15,2ms	$^4I_{13/2}$: 11,0ms	$^4I_{13/2}$: 16,2ms

g_{abaixo} (degenerescência do nível inferior - fundamental) :	
Ho ³⁺	Er ³⁺
5I_8 : 17	$^4I_{15/2}$: 16

g_{acima} (degenerescência do nível superior - excitado) :	
Ho ³⁺	Er ³⁺
5I_5 : 11	$^2H_{11/2}$: 12
5I_6 : 13	$^4S_{3/2}$: 4
5I_7 : 15	$^4F_{9/2}$: 10
	$^4I_{9/2}$: 10
	$^4I_{11/2}$: 12
	$^4I_{13/2}$: 14

Vale ressaltar que, a partir do raio crítico de interação (R_C) é possível determinar a concentração crítica do íon doador ($Conc_{crit}$) que corresponde a uma concentração na qual a probabilidade de transferência de energia entre os íons doadores é igual à probabilidade da transição radiativa e é dada por:

$$Conc_{crit} = \left(\frac{4\pi}{3} R_C^3 \right)^{-1} \frac{100}{1,41 \times 10^{22}} \quad (\text{no YLF})$$

$$Conc_{crit} = \left(\frac{4\pi}{3} R_C^3 \right)^{-1} \frac{100}{1,83 \times 10^{22}} \quad (\text{no ZBLAN})$$
(5.7)

Os microparâmetros de interação (R_C e C_{D-D}) das transferências de energia não radiativas ressonantes dos sistemas Ho:YLF, Er:YLF e Er:ZBLAN, bem como as concentrações críticas dos íons doadores ($Conc_{crit}$) foram calculados e estão apresentados na TAB. 5.2.

TABELA 5.2. Valores dos microparâmetros de interação das transferências de energia não radiativas ressonantes nos sistemas Ho:YLF, Er:YLF e Er:ZBLAN.

Transição	Nível	$\int \sigma_{emis}^D(\lambda) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda$ (cm ⁵)	C_{D-D} (cm ⁶ /s)	R_C (Å)	$Conc_{crit}$ (mol%)
Ho → Ho (YLF)	⁵ I ₇	9,36 x 10 ⁻⁴⁶	(5,8 ± 0,9) x 10 ⁻³⁸	31,0 ± 0,8	0,057 ± 0,004
	⁵ I ₆	2,36 x 10 ⁻⁴⁷	(1,7 ± 0,3) x 10 ⁻³⁹	13,2 ± 0,3	0,74 ± 0,05
	⁵ I ₅	2,75 x 10 ⁻⁴⁸	(2,3 ± 0,3) x 10 ⁻⁴⁰	4,1 ± 0,1	25 ± 2
Er → Er (YLF)	⁴ I _{13/2}	6,59 x 10 ⁻⁴⁷	(4,1 ± 0,6) x 10 ⁻³⁹	18,9 ± 0,5	0,25 ± 0,02
	⁴ I _{11/2}	3,13 x 10 ⁻⁴⁸	(2,3 ± 0,3) x 10 ⁻⁴⁰	9,8 ± 0,2	1,8 ± 0,1
	⁴ I _{9/2}	2,97 x 10 ⁻⁴⁸	(2,6 ± 0,4) x 10 ⁻⁴⁰	3,5 ± 0,1	39 ± 3
	⁴ F _{9/2}	4,91 x 10 ⁻⁴⁷	(4,3 ± 0,6) x 10 ⁻³⁹	8,7 ± 0,2	2,6 ± 0,2
	⁴ S _{3/2}	8,39 x 10 ⁻⁴⁸	(1,8 ± 0,3) x 10 ⁻³⁹	9,5 ± 0,2	2,0 ± 0,1
Er → Er (ZBLAN)	⁴ I _{13/2}	1,20 x 10 ⁻⁴⁶	(7,1 ± 1,1) x 10 ⁻³⁹	22,1 ± 0,6	0,12 ± 0,01
	⁴ I _{11/2}	5,84 x 10 ⁻⁴⁸	(4,1 ± 0,6) x 10 ⁻⁴⁰	12,2 ± 0,3	0,72 ± 0,05
	⁴ I _{9/2}	1,06 x 10 ⁻⁴⁸	(8,8 ± 1,3) x 10 ⁻⁴¹	2,9 ± 0,1	53 ± 5
	⁴ F _{9/2}	2,18 x 10 ⁻⁴⁷	(1,8 ± 0,3) x 10 ⁻³⁹	6,7 ± 0,1	4,3 ± 0,2
	⁴ S _{3/2}	1,36 x 10 ⁻⁴⁸	(2,8 ± 0,4) x 10 ⁻⁴⁰	6,8 ± 0,1	4,1 ± 0,2

5.3.2. Transferências de energia de desativação entre os íons doador e aceitador

Nessa etapa do trabalho, foram estudados os processos de transferência de energia de desativação dos níveis laser inferior e superior dos íons doadores de Ho^{3+} e Er^{3+} os quais correspondem aos níveis $^5\text{I}_7$; $^5\text{I}_6$ (Ho^{3+}) e $^4\text{I}_{13/2}$; $^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}), para os primeiros estados excitados dos íons aceitadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} , nas amostras de YLF e ZBLAN.

Para isso foi utilizado o método da integral de sobreposição nos processos de transferência de energia não ressonantes e assistidos por fônons, tal que é realizada uma translação do espectro de secção de choque de emissão do doador em direção ao espectro de secção de choque de absorção do aceitador, multiplicando-se pela probabilidade dos processos de multifônons, conforme foi descrito na seção 3.2.1.1.3.

Os gráficos apresentados nas FIG. 5.20 e 5.21 ilustram, a título de exemplo, a utilização do método da integral de sobreposição nas transferências de energia $\text{Ho}(^5\text{I}_7) \rightarrow \text{Nd}(^4\text{I}_{13/2})$ e $\text{Er}(^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow \text{Nd}(^4\text{I}_{15/2})$ no YLF.

No exemplo da FIG. 5.20, observa-se um processo de transferência de energia não ressonante entre os níveis $^5\text{I}_7$ do Ho^{3+} e $^4\text{I}_{13/2}$ do Nd^{3+} , no qual os espectros das secções de choque de emissão do doador (Ho^{3+}) e de absorção do aceitador (Nd^{3+}) não apresentam sobreposições. Entretanto, mantendo-se fixo o espectro da secção de choque de absorção do Nd^{3+} e transladando o espectro da secção de choque de emissão do Ho^{3+} em 3 fônons, cuja energia corresponde a 993cm^{-1} , considerando-se a energia do fônons local no YLF ⁹³ de 331cm^{-1} , observa-se uma sobreposição entre os espectros resultantes.

Vale lembrar que a amplitude da secção de choque de emissão do Ho^{3+} foi modificada pela probabilidade dos processos de multifônons envolvidos na transferência de energia e cujas equações foram apresentadas em 3.25 e 3.26.

FIGURA 5.20. Demonstração da metodologia utilizada na transferência de energia assistida por fônons, ilustrando a emissão $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ do Ho^{3+} e a absorção $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ do Nd^{3+} no YLF. A translação do espectro de seção de choque de emissão é representada pela linha pontilhada.

No exemplo da FIG. 5.21, inicialmente se observa um processo de transferência de energia ressonante entre a emissão $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} e a absorção $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Nd^{3+} no YLF, uma vez que há uma sobreposição entre os respectivos espectros das seções de choque. Entretanto, transladando o espectro da seção de choque de emissão do Er^{3+} em 1 fônon ($\hbar\omega_0 \cong 331\text{cm}^{-1}$) na direção da absorção do Nd^{3+} , também se observa uma nova sobreposição que contribui para a transferência de energia. Vale lembrar que, a seção de choque de emissão do Er^{3+} foi multiplicada pela probabilidade do processo de 1 fônon, modificando sua amplitude.

FIGURA 5.21. Demonstração da metodologia utilizada na transferência de energia assistida por fônons, ilustrando a emissão $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} e a absorção $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Nd^{3+} no YLF. A translação do espectro de seção de choque de emissão é representada pela linha pontilhada.

De modo análogo aos exemplos demonstrados, foram estudadas as transferências de energia de desativação dos níveis 5I_7 ; 5I_6 do Ho^{3+} e $^4I_{13/2}$; $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} para os primeiros estados excitados dos íons de Nd^{3+} ($^4I_{15/2}$ e $^4I_{13/2}$), Tb^{3+} (7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 , 7F_4 e 7F_5) e Eu^{3+} (7F_6 , 7F_5 , 7F_4 e 7F_3) nas amostras de YLF e ZBLAN, lembrando-se que a energia do fônon local no YLF ⁹³ é de $\hbar\omega_0 \cong 331cm^{-1}$ e no ZBLAN ⁷ é $\hbar\omega_0 \cong 330cm^{-1}$.

Os parâmetros microscópicos de interação (R_C e C_{D-A}) foram obtidos mediante as expressões citadas anteriormente:

$$C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau_D} \quad R_C^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_{abaixo}^D}{g_{acima}^D} \sum_{N=0}^{\infty} \int \sigma_{emis}^D(\lambda_N^+) \sigma_{abs}^A(\lambda) d\lambda \left(\sum_{k=0}^N P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+ \right)$$

Cumprе consignar que algumas constantes utilizadas no cálculo desses microparâmetros de interação foram apresentadas na TAB. 5.1. Além disso, as probabilidades dos processos de multifônons e as integrais de sobreposição dos espectros das secções de choque de emissão do doador e absorção do aceitador são demonstradas nos APÊNDICES C e D.

Nas TAB. 5.3 a 5.8 são apresentados os valores obtidos dos microparâmetros de interação para as desativações dos primeiros estados excitados dos íons de Ho^{3+} e de Er^{3+} pelos íons de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} nas amostras de YLF e ZBLAN. Nessas tabelas também são apresentadas as concentrações críticas dos íons desativadores ($Conc_{crit}$), bem como as contribuições percentuais referentes a cada processo de fônon envolvido na transferência de energia.

Vale ressaltar que a constante de transferência de energia (C_{D-A}) foi obtida individualmente para cada processo de desativação, correspondente a um nível do íon doador para cada um dos níveis do íon aceitador. Desse modo, a somatória ($\sum C_{D-A}$) representa o valor total da constante de transferência de energia do doador para o aceitador.

Além disso, a partir dessa constante de transferência total ($\sum C_{D-A}$) se obtém o raio crítico de interação (R_C) e, posteriormente, a concentração crítica do íon desativador ($Conc_{crit}$) conforme descrito na equação 5.7.

TABELA 5.3. Microparâmetros de interação calculados para a transferência de energia de desativação do nível 5I_7 do Ho^{3+} para os íons desativadores Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} no YLF a 300K.

Efeitos de desativação do nível 5I_7 do Ho^{3+} no YLF				
Transferência não radiativa	n^0 de fônons (% de cada fônon)	C_{D-A} (cm⁶/s) $\sum C_{D-A}$	R_C (Å)	Conc_{crit} (mol%)
Ho (5I_7)→Nd ($^4I_{13/2}$)	2; 3 (58; 42%)	$(8,6 \pm 1,3) \times 10^{-41}$		
Ho (5I_7)→Nd		$(8,6 \pm 1,3) \times 10^{-41}$	$10,5 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,1$
Ho (5I_7)→Tb (7F_0)	1; 2 (93; 7%)	$(2,8 \pm 0,4) \times 10^{-41}$		
Tb (7F_1)	0; 1 (77; 23%)	$(4,2 \pm 0,6) \times 10^{-40}$		
Tb (7F_2)	0; 1 (94; 6%)	$(5,0 \pm 0,8) \times 10^{-40}$		
Tb (7F_3)	1; 2 (60; 40%)	$(8,2 \pm 1,2) \times 10^{-41}$		
Tb (7F_4)	4; 5; 6 (64; 35; 1%)	$(6,6 \pm 1,0) \times 10^{-42}$		
Tb (7F_5)	8; 9 (94; 6%)	$(5,7 \pm 0,9) \times 10^{-46}$		
Ho (5I_7)→Tb		$(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-39}$	$15,7 \pm 0,4$	$0,44 \pm 0,03$
Ho (5I_7)→Eu (7F_6)	0; 1; 2 (78; 21; 1%)	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-39}$		
Eu (7F_5)	3; 4; 5 (5; 92; 3%)	$(5,3 \pm 0,8) \times 10^{-42}$		
Eu (7F_4)	6; 7 (97; 3%)	$(3,2 \pm 0,5) \times 10^{-43}$		
Eu (7F_3)	9; 10 (98; 2%)	$(6,3 \pm 0,9) \times 10^{-48}$		
Ho (5I_7)→Eu		$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-39}$	$16,0 \pm 0,4$	$0,41 \pm 0,03$

TABELA 5.4. Microparâmetros de interação calculados para a transferência de energia de desativação do nível 5I_6 do Ho^{3+} para os íons desativadores Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no YLF a 300K.

Efeitos de desativação do nível 5I_6 do Ho^{3+} no YLF				
Transferência não radiativa	n^0 de fônons (% de cada fônon)	C_{D-A} (cm⁶/s) $\sum C_{D-A}$	R_C (Å)	Conc_{crit} (mol%)
Ho (5I_6)→Nd ($^4I_{15/2}$)	8; 9 (67; 33%)	$(7,7 \pm 1,2) \times 10^{-55}$		
Ho (5I_6)→Nd ($^4I_{13/2}$)	2 (100%)	$(5,6 \pm 0,8) \times 10^{-42}$		
Ho (5I_6)→Nd		$(5,6 \pm 0,8) \times 10^{-42}$	$5,1 \pm 0,1$	$12,8 \pm 0,8$
Ho (5I_6)→Tb (7F_0)	6 (100%)	$(6,0 \pm 0,9) \times 10^{-49}$		
Tb (7F_1)	5; 6 (97; 3%)	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-47}$		
Tb (7F_2)	4; 5 (90; 10%)	$(5,7 \pm 0,9) \times 10^{-46}$		
Tb (7F_3)	2; 3 (18; 82%)	$(3,6 \pm 0,5) \times 10^{-43}$		
Tb (7F_4)	0; 1 (95; 5%)	$(6,2 \pm 0,9) \times 10^{-39}$		
Tb (7F_5)	3; 4 (32; 68%)	$(2,5 \pm 0,4) \times 10^{-41}$		
Ho (5I_6)→Tb		$(6,2 \pm 0,9) \times 10^{-39}$	$16,4 \pm 0,4$	$0,38 \pm 0,03$
Ho (5I_6)→Eu (7F_6)	3; 4 (97; 3%)	$(8,5 \pm 1,3) \times 10^{-44}$		
Eu (7F_5)	0; 1 (83; 17%)	$(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-40}$		
Eu (7F_4)	1; 2; 3 (78; 21; 1%)	$(1,9 \pm 0,3) \times 10^{-40}$		
Eu (7F_3)	5 (100%)	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-44}$		
Ho (5I_6)→Eu		$(3,6 \pm 0,5) \times 10^{-40}$	$10,2 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,1$

TABELA 5.5. Microparâmetros de interação calculados para a transferência de energia de desativação do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} para os íons desativadores Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no YLF a 300K.

Efeitos de desativação do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} no YLF				
Transferência não radiativa	nº de fônons (% de cada fônon)	C_{D-A} (cm ⁶ /s) $\sum C_{D-A}$	R_C (Å)	Conc _{crit} (mol%)
Er ($^4I_{13/2}$)→Nd ($^4I_{15/2}$)	0; 1 (73; 27%)	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-40}$		
Nd ($^4I_{13/2}$)	6; 7; 8 (13; 84; 3%)	$(3,5 \pm 0,5) \times 10^{-46}$		
Er ($^4I_{13/2}$)→Nd		$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-40}$	$11,0 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$
Er ($^4I_{13/2}$)→Tb (7F_0)	2; 3 (64; 36%)	$(4,2 \pm 0,6) \times 10^{-41}$		
Tb (7F_1)	3; 4 (80; 20%)	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-41}$		
Tb (7F_2)	4; 5 (88; 12%)	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-42}$		
Tb (7F_3)	5; 6; 7 (24; 73; 3%)	$(8,0 \pm 1,2) \times 10^{-45}$		
Tb (7F_4)	8; 9; 10 (48; 49; 3%)	$(6,6 \pm 1,0) \times 10^{-48}$		
Tb (7F_5)	12; 13 (91; 9%)	$(1,9 \pm 0,3) \times 10^{-52}$		
Er ($^4I_{13/2}$)→Tb		$(6,4 \pm 1,0) \times 10^{-41}$	$9,4 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$
Er ($^4I_{13/2}$)→Eu (7F_6)	3; 4; 5; 6 (2; 60; 36; 2%)	$(2,7 \pm 0,4) \times 10^{-41}$		
Eu (7F_5)	8; 9 (96; 4%)	$(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-47}$		
Eu (7F_4)	10; 11 (95; 5%)	$(2,7 \pm 0,4) \times 10^{-49}$		
Eu (7F_3)	13; 14 (91; 9%)	$(9,6 \pm 1,4) \times 10^{-55}$		
Er ($^4I_{13/2}$)→Eu		$(2,7 \pm 0,4) \times 10^{-41}$	$8,2 \pm 0,2$	$3,1 \pm 2$

TABELA 5.6. Microparâmetros de interação calculados para a transferência de energia de desativação do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} para os íons desativadores Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no YLF a 300K.

Efeitos de desativação do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} no YLF				
Transferência não radiativa	nº de fônons (% de cada fônon)	C_{D-A} (cm ⁶ /s) $\sum C_{D-A}$	R_C (Å)	Conc _{crit} (mol%)
Er ($^4I_{11/2}$)→Nd ($^4I_{15/2}$)	8 (100%)	$(3,7 \pm 0,6) \times 10^{-53}$		
Nd ($^4I_{13/2}$)	1 (100%)	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-40}$		
Er ($^4I_{11/2}$)→Nd		$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-40}$	$9,2 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,1$
Er ($^4I_{11/2}$)→Tb (7F_0)	5; 6 (79; 21%)	$(3,4 \pm 0,5) \times 10^{-48}$		
Tb (7F_1)	5 (100%)	$(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-46}$		
Tb (7F_2)	3; 4 (31; 69%)	$(7,2 \pm 1,1) \times 10^{-45}$		
Tb (7F_3)	2 (100%)	$(8,2 \pm 1,2) \times 10^{-42}$		
Tb (7F_4)	0; 1 (57; 43%)	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-39}$		
Tb (7F_5)	4; 5 (91; 9%)	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-41}$		
Er ($^4I_{11/2}$)→Tb		$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-39}$	$14,2 \pm 0,4$	$0,59 \pm 0,05$
Er ($^4I_{11/2}$)→Eu (7F_6)	2; 3; 4 (79; 20; 1%)	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-42}$		
Eu (7F_5)	0; 1 (98; 2%)	$(2,7 \pm 0,4) \times 10^{-39}$		
Eu (7F_4)	2; 3 (98; 2%)	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-39}$		
Eu (7F_3)	5 (100%)	$(2,0 \pm 0,3) \times 10^{-43}$		
Er ($^4I_{11/2}$)→Eu		$(4,1 \pm 0,6) \times 10^{-39}$	$15,9 \pm 0,4$	$0,42 \pm 0,03$

TABELA 5.7. Microparâmetros de interação calculados para a transferência de energia de desativação do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} para os íons desativadores Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no ZBLAN a 300K.

Efeitos de desativação do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} no ZBLAN				
Transferência não radiativa	nº de fônons (% de cada fônon)	C_{D-A} (cm ⁶ /s) $\sum C_{D-A}$	R_C (Å)	Conc _{crit} (mol%)
Er ($^4I_{13/2}$)→Nd ($^4I_{15/2}$)	1; 0; 1; 2 (2; 63; 30; 5%)	$(2,2 \pm 0,3) \times 10^{-40}$		
Nd ($^4I_{13/2}$)	2; 3; 4; 5; 6 (33; 43; 17; 5; 2%)	$(8,7 \pm 1,3) \times 10^{-43}$		
Nd ($^4I_{11/2}$)	11; 12; 13 (51; 46; 3%)	$(7,7 \pm 1,2) \times 10^{-52}$		
Er ($^4I_{13/2}$)→Nd		$(2,2 \pm 0,3) \times 10^{-40}$	$12,4 \pm 0,3$	$0,68 \pm 0,05$
Er ($^4I_{13/2}$)→Tb (7F_0)	0; 1; 2; 3; 4	$(6,9 \pm 1,0) \times 10^{-41}$		
Tb (7F_1)	(1; 48; 37; 13; 1%)			
Tb (7F_2)				
Tb (7F_3)	4; 5; 6 (67; 29; 4%)	$(3,8 \pm 0,6) \times 10^{-43}$		
Tb (7F_4)	6; 7; 8; 9 (10; 71; 17; 2%)	$(3,9 \pm 0,6) \times 10^{-46}$		
Tb (7F_5)	11; 12; 13 (89; 10; 1%)	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-51}$		
Er ($^4I_{13/2}$)→Tb		$(6,9 \pm 1,0) \times 10^{-41}$	$10,2 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,1$
Er ($^4I_{13/2}$)→Eu (7F_6)	2; 3; 4; 5 (28; 54; 16; 2%)	$(2,4 \pm 0,4) \times 10^{-41}$		
Eu (7F_5)	5; 6; 7; 8 (6; 70; 20; 4%)	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-45}$		
Eu (7F_4)	9; 10; 11 (93; 6; 1%)	$(2,5 \pm 0,4) \times 10^{-48}$		
Eu (7F_3)	12; 13 (96; 4%)	$(3,3 \pm 0,5) \times 10^{-54}$		
Er ($^4I_{13/2}$)→Eu		$(2,4 \pm 0,4) \times 10^{-41}$	$8,5 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$

TABELA 5.8. Microparâmetros de interação calculados para a transferência de energia de desativação do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} para os íons desativadores Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no ZBLAN a 300K.

Efeitos de desativação do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} no ZBLAN				
Transferência não radiativa	nº de fônons (% de cada fônon)	C_{D-A} (cm ⁶ /s) $\sum C_{D-A}$	R_C (Å)	Conc _{crit} (mol%)
Er ($^4I_{11/2}$)→Nd ($^4I_{15/2}$)	8; 9 (9; 91%)	$(5,5 \pm 0,8) \times 10^{-50}$		
Nd ($^4I_{13/2}$)	1; 0; 1; 2 (18; 53; 27; 2%)	$(2,6 \pm 0,4) \times 10^{-39}$		
Nd ($^4I_{11/2}$)	4; 5 (36; 64%)	$(2,4 \pm 0,4) \times 10^{-42}$		
Er ($^4I_{11/2}$)→Nd		$(2,6 \pm 0,4) \times 10^{-39}$	$16,5 \pm 0,4$	$0,29 \pm 0,02$
Er ($^4I_{11/2}$)→Tb (7F_0)	5; 6; 7 (2; 88; 10%)	$(8,3 \pm 1,2) \times 10^{-45}$		
Tb (7F_1)				
Tb (7F_2)				
Tb (7F_3)	2; 3 (39; 61%)	$(2,9 \pm 0,4) \times 10^{-41}$		
Tb (7F_4)	0; 1; 2 (57; 42; 1%)	$(4,7 \pm 0,7) \times 10^{-39}$		
Tb (7F_5)	4; 5 (90; 10%)	$(4,4 \pm 0,7) \times 10^{-42}$		
Er ($^4I_{11/2}$)→Tb		$(4,7 \pm 0,7) \times 10^{-39}$	$18,3 \pm 0,5$	$0,21 \pm 0,02$
Er ($^4I_{11/2}$)→Eu (7F_6)	3; 4; 5 (2; 48; 50%)	$(5,9 \pm 0,9) \times 10^{-43}$		
Eu (7F_5)	1; 0; 1 (2; 68; 30%)	$(2,8 \pm 0,4) \times 10^{-39}$		
Eu (7F_4)	2; 3 (96; 4%)	$(7,7 \pm 1,2) \times 10^{-40}$		
Eu (7F_3)	5 (100%)	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-44}$		
Er ($^4I_{11/2}$)→Eu		$(3,6 \pm 0,5) \times 10^{-39}$	$17,5 \pm 0,4$	$0,24 \pm 0,02$

Analisando, primeiramente, os resultados obtidos dos microparâmetros de interação para o sistema Ho^{3+} no YLF, verifica-se que o íon de Eu^{3+} é o melhor desativador do nível laser inferior ($^5\text{I}_7$), seguido pelo Tb^{3+} , uma vez que apresentaram os maiores valores da constante de transferência de energia (C_{D-A}). No entanto, avaliando os resultados obtidos para o nível laser superior ($^5\text{I}_6$), observa-se que esses íons desativadores (Tb^{3+} e Eu^{3+}) também apresentaram as maiores constantes de transferência (C_{D-A} da ordem de $10^{-39} \text{ cm}^6/\text{s}$) os quais são decorrentes dos processos de transferência de energia por relaxação cruzada, favorecendo a diminuição da população do nível laser superior e, desse modo, apresentando-se como um efeito indesejável no processo da ação laser do Ho^{3+} em $2,9\mu\text{m}$.

Por outro lado, observa-se que, embora o íon de Nd^{3+} apresente a menor constante de transferência para a desativação do nível laser inferior ($^5\text{I}_7$), ou seja, C_{D-A} da ordem de $10^{-41} \text{ cm}^6/\text{s}$, esse íon também exibiu o menor efeito de desativação do nível laser superior ($^5\text{I}_6$), com uma constante de transferência de C_{D-A} da ordem de $10^{-42} \text{ cm}^6/\text{s}$.

Analisando os resultados obtidos para as concentrações críticas, verifica-se que o sistema Ho:Nd:YLF codopado com 1,5mol% de Nd^{3+} deve introduzir uma desativação do nível laser inferior do Ho^{3+} ($^5\text{I}_7$) de no mínimo 50%, já que no conceito da concentração crítica não estão incluídos os processos de migração da excitação entre os íons doadores. Além disso, nessa concentração, o nível laser superior ($^5\text{I}_6$) deverá apresentar a menor perda de população quando comparada com os sistemas de Ho^{3+} desativados pelos íons de Tb^{3+} e Eu^{3+} .

Para o sistema Er^{3+} no YLF e no ZBLAN observa-se que o Nd^{3+} é o melhor íon desativador, uma vez que apresentou os maiores valores da constante de transferência para a desativação do nível laser inferior ($^4\text{I}_{13/2}$), o que favorece a ação laser do Er^{3+} em $2,8\mu\text{m}$. Além disso, suas constantes de transferência de energia de desativação do nível laser superior ($^4\text{I}_{11/2}$) são as menores quando comparadas com as dos outros íons desativadores (Tb^{3+} e Eu^{3+}).

Cumprindo finalmente ressaltar que as comparações acima apresentadas referem-se aos valores microscópicos obtidos até o presente momento e que estão relacionados com as interações entre dois íons, conforme foi descrito nas considerações teóricas do tratamento microscópico dos processos de transferência de energia. Entretanto, no capítulo subsequente, serão estudadas as evoluções temporais das emissões luminosas dos níveis laser dos íons ativadores, as quais serão tratadas macroscopicamente e que estão relacionadas com o comportamento observado experimentalmente.

Capítulo

6

Resultados e discussões

(Parte 2)

Medidas da evolução temporal
das emissões luminosas

6.1. Obtenção das curvas de decaimento luminescente

As curvas de decaimento luminescente dos níveis 5I_6 ; 5I_7 do Ho^{3+} e $^4I_{11/2}$; $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} nos sistemas dopados com baixas concentrações e nos sistemas codopados com os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} nas amostras de YLF e ZBLAN (TAB. 4.1 e 4.3) foram obtidas por intermédio do sistema de espectroscopia de emissão luminosa com resolução temporal descrito na seção 4.2.2.

Para isso, foram utilizadas excitações laser pulsadas com energia de bombeamento de aproximadamente 10mJ selecionadas para a excitação direta dos níveis, sendo em 972nm e 1502nm para os estados $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} no YLF, 967nm e 1490nm para os estados $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} no ZBLAN e 1151nm e 1948nm para os níveis 5I_6 e 5I_7 do Ho^{3+} no YLF, respectivamente.

Também foram utilizados quatro filtros de banda passante da Reynard Corporation para selecionar as emissões em 2900nm e 2000nm que correspondem às transições $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ e $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ do Ho^{3+} no YLF, bem como em 2730nm e 1500nm para as transições $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ e $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} no YLF e no ZBLAN, respectivamente.

Nos gráficos das FIG. 6.1 a 6.6 são apresentadas as curvas de decaimento luminescentes dos níveis 5I_6 ; 5I_7 do Ho^{3+} e $^4I_{11/2}$; $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} nos sistemas dopados com baixas concentrações e nos sistemas codopados com os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} nas amostras de YLF e ZBLAN medidas à temperatura ambiente.

Nesses gráficos também são apresentados os valores médios dos tempos de vida desses níveis (τ) que correspondem ao tempo quando a intensidade inicial (I_0) decai aproximadamente 63%, ou seja, quando a intensidade (I) é igual a $I = I_0/e \cong 0,368I_0$.

FIGURA 6.1. Curvas de decaimento luminescente dos níveis 5I_6 e 5I_7 do Ho^{3+} nos cristais de $\text{Ho}(0,7\text{mol}\%):\text{YLF}$ e Ho:Nd:YLF e seus tempos de vida médio.

FIGURA 6.2. Curvas de decaimento luminescente dos níveis 5I_6 e 5I_7 do Ho^{3+} nos cristais de Ho:Tb:YLF e Ho:Eu:YLF e seus tempos de vida médio.

FIGURA 6.3. Curvas de decaimento luminescente dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} nos cristais de $\text{Er}(1\text{mol\%})\text{:YLF}$ e Er:Nd:YLF e seus tempos de vida médio.

FIGURA 6.4. Curvas de decaimento luminescente dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} nos cristais de Er:Tb:YLF e Er:Eu:YLF e seus tempos de vida médio.

FIGURA 6.5. Curvas de decaimento luminescente dos níveis $4I_{11/2}$ e $4I_{13/2}$ do Er^{3+} no $\text{Er}(1\text{mol}\%):\text{ZBLAN}$ e Er:Nd:ZBLAN e seus tempos de vida médio.

FIGURA 6.6. Curvas de decaimento luminescente dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} nos vidros de Er:Tb:ZBLAN e Er:Eu:ZBLAN e seus tempos de vida médio.

6.2. Eficiência relativa de luminescência

A eficiência relativa de luminescência (η_L) está relacionada com a razão entre as áreas sob as curvas normalizadas dos decaimentos luminescentes dos níveis excitados e é descrita por:

$$\eta_L = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\int_0^{\infty} I_{D-A}(t) dt}{\int_0^{\infty} I_D(t) dt} \quad (6.1)$$

onde $I_{D-A}(t)$ e $I_D(t)$ são as intensidades das fluorescências do nível doador na presença e na ausência do aceitador, respectivamente e η_0 é a eficiência de luminescência do doador na ausência do aceitador que é dada por:

$$\eta_0 = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_D} = \frac{\tau_D}{\tau_r} \quad (6.2)$$

onde $\eta_0 \leq 1$, τ_D e τ_r são os tempos de vida total e radiativo do doador, respectivamente.

A partir da eficiência relativa de luminescência (η_L) é possível descrever a eficiência relativa de transferência de energia do doador para o aceitador (η_T) como sendo:

$$\eta_T = 1 - \eta_L \quad (6.3)$$

Quando o sistema é bombeado continuamente, outra grandeza importante pode ser utilizada na caracterização de um meio laser a qual é denominada razão R e que está relacionada com um critério simples para a determinação da inversão de população entre os níveis laser, tal que, $\Delta N = N_2 - N_1 > 0$, onde N_2 e N_1 são as populações dos níveis laser superior e inferior, respectivamente.

Esse parâmetro R é descrito pela razão entre as taxas de decaimento dos níveis laser superior e inferior, de modo que, para um sistema laser de 3 níveis, é dado por ¹¹⁶:

$$R = \frac{W_{21}}{W_{10}} \quad (6.4)$$

onde W_{21} é a taxa total de decaimento do nível laser superior (2) que leva população para o nível laser inferior (1) e W_{10} é a taxa de decaimento do nível laser inferior (1) para o estado fundamental (0).

Nos sistemas estudados nesse trabalho, as taxas de decaimento são dadas por:

$$W_{21} = \frac{\beta_{21}}{\tau_2} + w_{nr} \quad \text{e} \quad W_{10} = \frac{1}{\tau_1} \quad (6.5)$$

onde β_{21} é a razão de ramificação da transição entre os níveis laser superior e inferior, τ_2 e τ_1 são os tempos de vida total dos níveis laser superior e inferior, respectivamente e w_{nr} é a taxa da transição não radiativa por multifônons do nível (2) para o (1).

Logo, a razão R pode ser escrita como:

$$R = \left(\frac{\beta_{21}}{\tau_2} + w_{nr} \right) \tau_1 \quad (6.6)$$

Desse modo, para um sistema que se encontra sob bombeamento contínuo, observa-se que haverá inversão de população entre os níveis laser ($\Delta N > 0$) quando $R < 1$.

Além disso, outros dois efeitos devem ser analisados no sistema laser codopado sendo: a depopulação indesejada que o íon desativador produz no nível laser superior (2) e que resulta nas diminuições do seu tempo de vida (τ_2) e de sua eficiência de luminescência (η_{L2}) e a diminuição desejada do nível laser inferior (1).

Dessa forma, além da razão R , deve-se também considerar a eficiência de luminescência do nível laser superior (η_{L2}), de tal forma que, se for estabelecido um fator R_N que depende diretamente de R e inversamente de η_{L2} , então, o melhor sistema será aquele que apresentar o menor valor do fator R_N possível, logo:

$$R_N = \frac{R}{\eta_{L2}} \quad (6.7)$$

Portanto, de posse das áreas sob as curvas normalizadas dos decaimentos luminescentes dos níveis 5I_6 ; 5I_7 do Ho^{3+} e $^4I_{11/2}$; $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} nos sistemas dopados e codopados com os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} nas amostras de YLF e ZBLAN, foi possível determinar as eficiências relativas de luminescência (η_L) e de transferência (η_T) para as emissões em 2900nm ($^5I_6 \rightarrow ^5I_7$) e 2000nm ($^5I_7 \rightarrow ^5I_8$) do Ho^{3+} , bem como em 2700nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) e 1600nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) do Er^{3+} , conforme estão apresentados na TAB. 6.1, juntamente com os tempos de vida médio dos níveis laser superior (τ_2) e inferior (τ_1) dos íons ativadores obtidos das curvas dos decaimentos luminescentes ilustradas nas FIG. 6.1 a 6.6.

Na TAB. 6.1 também são apresentados os valores da razão R e do fator R_N determinados a partir das razões de ramificação ou “branching ratio” (β_{21}) e das taxas de transição não radiativa por multifônion (w_{nr}) que estão descritas na TAB. 6.2.

TABELA 6.1. Eficiências relativas de luminescência (η_L) e de transferência (η_T) para os níveis 5I_6 ; 5I_7 do Ho^{3+} e $^4I_{11/2}$; $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} nas amostras de YLF e ZBLAN, bem como seus respectivos tempos de vida médio (τ) e os fatores R e R_N dos sistemas estudados.

Amostras	Emissões	τ (ms)	η_L	η_T	R	R_N
Ho:YLF	2000nm ($^5I_7 \rightarrow ^5I_8$)	$15,8 \pm 0,2$	1	0	$3,81 \pm 0,05$	$3,81 \pm 0,05$
	2900nm ($^5I_6 \rightarrow ^5I_7$)	$2,97 \pm 0,02$	1	0		
Ho:Nd:YLF	2000nm ($^5I_7 \rightarrow ^5I_8$)	$2,31 \pm 0,05$	0,15	0,85	$0,63 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,03$
	2900nm ($^5I_6 \rightarrow ^5I_7$)	$1,51 \pm 0,01$	0,51	0,49		
Ho:Tb:YLF	2000nm ($^5I_7 \rightarrow ^5I_8$)	$0,221 \pm 0,001$	0,01	0,99	$0,270 \pm 0,009$	$9,0 \pm 0,4$
	2900nm ($^5I_6 \rightarrow ^5I_7$)	$0,089 \pm 0,003$	0,03	0,97		
Ho:Eu:YLF	2000nm ($^5I_7 \rightarrow ^5I_8$)	$0,205 \pm 0,001$	0,01	0,99	$0,0776 \pm 0,0003$	$0,429 \pm 0,005$
	2900nm ($^5I_6 \rightarrow ^5I_7$)	$0,537 \pm 0,004$	0,18	0,82		
Er:YLF	1600nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)	$11,71 \pm 0,04$	1	0	$1,384 \pm 0,009$	$1,384 \pm 0,009$
	2700nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$)	$4,04 \pm 0,05$	1	0		
Er:Nd:YLF	1600nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)	$1,25 \pm 0,01$	0,11	0,89	$0,207 \pm 0,002$	$0,56 \pm 0,01$
	2700nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$)	$1,48 \pm 0,03$	0,37	0,63		
Er:Tb:YLF	1600nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)	$2,43 \pm 0,01$	0,21	0,79	$1,13 \pm 0,02$	$15,5 \pm 0,5$
	2700nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$)	$0,294 \pm 0,006$	0,07	0,93		
Er:Eu:YLF	1600nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)	$4,36 \pm 0,02$	0,37	0,62	$3,3 \pm 0,1$	78 ± 4
	2700nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$)	$0,168 \pm 0,006$	0,04	0,96		
Er:ZBLAN	1600nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)	$15,92 \pm 0,03$	1	0	$0,412 \pm 0,003$	$0,412 \pm 0,003$
	2700nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$)	$7,76 \pm 0,05$	1	0		
Er:Nd:ZBLAN	1600nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)	$0,412 \pm 0,002$	0,03	0,97	$0,75 \pm 0,04$	62 ± 5
	2700nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$)	$0,094 \pm 0,005$	0,01	0,99		
Er:Tb:ZBLAN	1600nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)	$1,15 \pm 0,01$	0,07	0,93	$3,8 \pm 0,3$	584 ± 52
	2700nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$)	$0,051 \pm 0,003$	0,01	0,99		
Er:Eu:ZBLAN	1600nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)	$2,92 \pm 0,01$	0,18	0,82	$7,8 \pm 0,8$	942 ± 128
	2700nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$)	$0,064 \pm 0,006$	0,01	0,99		

TABELA 6.2. Valores das razões de ramificação (β_{21}) e das taxas de transição não radiativa por multifônons (w_{nr}) dos níveis laser superior e inferior no YLF e ZBLAN^{9, 27, 71, 112, 113, 114, 115}.

Sistema	Transição	β_{21}	w_{nr} (s^{-1})
Ho:YLF	$^5I_6 \rightarrow ^5I_7$	0,09	211
Er:YLF	$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0,11	91
Er:ZBLAN	$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	0,17	4

Inicialmente, cumpre ressaltar que os resultados de τ , η_L , η_T , R e R_N apresentados na TAB. 6.1 correspondem às amostras cristalinas e vítreas disponíveis e que foram utilizadas no presente trabalho. Desse modo, esses valores podem ser modificados com as variações das concentrações dos íons ativador e desativador.

Assim, diante dos resultados obtidos foi possível observar que, a princípio, o sistema Ho:Eu:YLF é o mais promissor para se obter a ação laser em 2,9 μ m do Ho³⁺ quando comparado com os demais sistemas estudados, uma vez que esse sistema apresentou o menor valor do fator R_N , sendo de 0,43. Vale lembrar que esse valor foi obtido para uma amostra contendo 1,7mol% de Ho³⁺ e 1,2mol% de Eu³⁺.

O sistema Ho:Nd:YLF também apresentou resultados favoráveis para a emissão laser do Ho³⁺ em 2,9 μ m, já que seu fator R_N é pequeno ($\sim 1,23$). Ainda se observa para esse sistema que, mesmo exibindo uma desativação indesejável do nível laser superior do Ho³⁺ (⁵I₆) de 49%, o efeito do íon de Nd³⁺ resultou em uma eficiência de desativação do nível laser inferior (⁵I₇) de 85% e, conseqüentemente, uma diminuição do tempo de vida do nível laser inferior de 15,8ms (Ho:YLF) para 2,31ms (Ho:Nd:YLF).

Para os sistemas contendo Er³⁺ no YLF, observou-se que o cristal de Er:Nd:YLF é o melhor sistema para se obter a ação laser em 2,8 μ m, apresentando uma ótima eficiência de desativação do nível laser inferior do Er³⁺ (⁴I_{13/2}) de 89% e um fator R_N de aproximadamente 0,56. No entanto, a presença do íon desativador (Nd³⁺) também introduziu uma eficiência de desativação do nível laser superior (⁴I_{11/2}) de 63%.

Nas matrizes de ZBLAN dopadas com Er³⁺, constatou-se que apenas os sistemas dopado (Er:ZBLAN) e o codopado com Nd³⁺ apresentaram razão $R < 1$, ou seja, são propícios à inversão de população. Entretanto, observa-se que a introdução desse íon desativador no sistema resultou uma baixa eficiência de luminescência ($\eta_L=0,01$) e cujo efeito é desfavorável para a obtenção da ação laser do Er³⁺ em 2,8 μ m.

Portanto, comparando os resultados obtidos pode-se concluir que, dentre os sistemas estudados, o cristal de Ho:Eu:YLF é o mais favorável para testes de ação laser pulsado com emissão na região de 3 μ m, seguido pelo Er:Nd:YLF e Ho:Nd:YLF.

Vale ressaltar nessa etapa do trabalho que, para a verificação da inversão de população entre os níveis laser (razão R) e a determinação do melhor sistema (fator R_N), foi utilizado um critério simples que contém apenas dois parâmetros do íon ativador (τ e η_L) e, portanto, não é muito preciso, já que outros processos, tais como, relaxação cruzada e conversão ascendente, podem estar presentes nos sistemas modificando os mecanismos de transferência de energia. No entanto, mais adiante serão realizados estudos mais detalhados nos quais esses processos serão avaliados.

6.3. Estudos das transferências de energia D→A auxiliadas pela migração da excitação

Os processos de transferências de energia entre os íons doador e aceitador auxiliados pela migração da excitação do doador são de fundamental importância para os estudos dos mecanismos de desativação de um sistema laser, uma vez que modificam o comportamento da transferência de energia sem migração previsto pelo modelo de Inokuti-Hirayama, alterando as probabilidades das transferências e, conseqüentemente, os tempos de vida dos níveis laser.

Conforme foi descrito na seção 3.2.2, existem dois modelos distintos utilizados no tratamento dos processos de transferência de energia auxiliados pela migração da excitação do doador. O primeiro modelo foi descrito por Yokota-Tanimoto e considera a migração da excitação como um processo contínuo de difusão de energia entre os íons doadores (seção 3.2.2.2). Já o segundo método, denominado modelo de Burshtein, considera a migração da excitação de forma discreta como saltos entre os íons doadores ou também chamado “hopping model” (seção 3.2.2.3). Vale ressaltar que esses dois modelos apresentam critérios de validade e, desse modo, devem ser investigados e comparados com os resultados obtidos experimentalmente.

Observa-se que o ajuste da curva de decaimento luminescente do doador pode ser realizado utilizando tanto a expressão do modelo de Yokota-Tanimoto como a do modelo de Burshtein, uma vez que são obtidos os parâmetros ajustados que estão relacionados entre si por intermédio dos microparâmetros de interação, conforme foi descrito na seção 3.2.2.4.

No entanto, nesse trabalho foi utilizado o modelo de Burshtein para a obtenção dos melhores ajustes das curvas de decaimento luminescente do doador, já que apresenta uma expressão matemática mais simples que a do modelo de Yokota-Tanimoto e, além disso, os parâmetros de ajuste $\overline{W}$ e γ^2 representam as taxas de transferência de energia D-A do sistema os quais estão relacionados com os microparâmetros de interação conforme as equações a seguir:

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - \gamma\sqrt{t} - \overline{W}t\right)$$

$$\gamma = \frac{4\pi^{3/2}}{3} c_A R_{D-A}^3 \frac{1}{\sqrt{\tau_D}} \quad \overline{W} = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{5/2} \pi R_{D-A}^3 R_{D-D}^3 c_D c_A \frac{1}{\tau_D}$$

onde $\phi(t)$ é a intensidade da luminescência do doador em função do tempo descrita pelo modelo de Burshtein, τ_D é o tempo de vida intrínseco do nível excitado do doador na ausência do aceitador, c_D e c_A são as concentrações dos íons doador e aceitador em cm^{-3} R_{D-D} e R_{D-A} são os raios críticos das transferências de energia doador-doador e doador-aceitador, respectivamente.

Desse modo, com base nos microparâmetros de interação (R_C , C_{D-A} e C_{D-D}) apresentados nas seções 5.3.1 e 5.3.2, utilizando os valores teóricos dos tempos de vida intrínseco dos níveis excitados do doador (τ_D) apresentados na TAB. 5.1 e de posse das expressões acima descritas, foram determinados os valores teóricos dos parâmetros $\gamma_{teórico}$ e $\overline{W}_{teórico}$ dos níveis 5I_6 ; 5I_7 do Ho^{3+} e $^4I_{11/2}$; $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} nos sistemas codopados com os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} nas amostras de YLF e de ZBLAN e cujos valores obtidos estão apresentados na TAB. 6.3.

Nos gráficos das FIG. 6.7 a 6.15, além de serem apresentadas as curvas dos decaimentos luminescentes das amostras estudadas que foram obtidas experimentalmente por intermédio do sistema de espectroscopia de emissão luminosa com resolução temporal de $1\mu s$, também são ilustradas as curvas teóricas da intensidade de luminescência do doador $\phi(t)$ descrita no modelo de Burshtein quando são utilizados os valores teóricos de $\gamma_{teórico}$ e $\overline{W}_{teórico}$ (curva tracejada), bem como os melhores ajustes nas curvas dos decaimentos luminescentes realizados utilizando a expressão de $\phi(t)$ (curva sólida). Os valores dos parâmetros ajustados e teóricos de γ e $\overline{W}$ são apresentados na TAB. 6.3 e nos gráficos das FIG. 6.7 a 6.15.

TABELA 6.3. Valores teóricos e ajustados pelo modelo de Burshtein para os parâmetros γ e $\overline{W}$ dos níveis 5I_6 ; 5I_7 do Ho^{3+} e $^4I_{11/2}$; $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} nos sistemas codopados com os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} nas amostras de YLF e de ZBLAN.

Transferência	γ ($s^{-1/2}$) teórico	γ ($s^{-1/2}$) ajustado	$\overline{W}$ (s^{-1}) teórico	$\overline{W}$ (s^{-1}) ajustado
$Ho(^5I_6) \rightarrow Nd:YLF$	$3,0 \pm 0,3$	$5,5 \pm 1,3$	70 ± 8	532 ± 39
$Ho(^5I_7) \rightarrow Nd:YLF$	12 ± 1	$6,6 \pm 0,6$	1615 ± 223	186 ± 13
$Ho(^5I_6) \rightarrow Tb:YLF$	100 ± 9	75 ± 3	2330 ± 292	2776 ± 230
$Ho(^5I_7) \rightarrow Tb:YLF$	40 ± 4	$53,7 \pm 0,6$	5400 ± 716	3144 ± 36
$Ho(^5I_6) \rightarrow Eu:YLF$	24 ± 3	27 ± 1	561 ± 76	829 ± 44
$Ho(^5I_7) \rightarrow Eu:YLF$	42 ± 4	$56,5 \pm 0,6$	5716 ± 753	3433 ± 36
$Er(^4I_{11/2}) \rightarrow Nd:YLF$	16 ± 1	$20,2 \pm 0,3$	153 ± 18	218 ± 7
$Er(^4I_{13/2}) \rightarrow Nd:YLF$	16 ± 2	$10,8 \pm 0,2$	665 ± 90	503 ± 4
$Er(^4I_{11/2}) \rightarrow Tb:YLF$	58 ± 6	37 ± 2	562 ± 71	1135 ± 74
$Er(^4I_{13/2}) \rightarrow Tb:YLF$	$10,0 \pm 0,9$	$6,0 \pm 0,1$	415 ± 52	244 ± 1
$Er(^4I_{11/2}) \rightarrow Eu:YLF$	81 ± 8	41 ± 7	789 ± 96	1658 ± 283
$Er(^4I_{13/2}) \rightarrow Eu:YLF$	$6,6 \pm 0,6$	$3,4 \pm 0,2$	275 ± 36	104 ± 2
$Er(^4I_{11/2}) \rightarrow Nd:ZBLAN$	102 ± 11	90 ± 5	1501 ± 221	2488 ± 302
$Er(^4I_{13/2}) \rightarrow Nd:ZBLAN$	30 ± 3	$18,4 \pm 0,4$	1847 ± 278	1150 ± 11
$Er(^4I_{11/2}) \rightarrow Tb:ZBLAN$	138 ± 15	116 ± 11	2048 ± 312	3980 ± 715
$Er(^4I_{13/2}) \rightarrow Tb:ZBLAN$	17 ± 2	$9,8 \pm 0,3$	1028 ± 154	453 ± 6
$Er(^4I_{11/2}) \rightarrow Eu:ZBLAN$	121 ± 12	83 ± 11	1791 ± 260	7298 ± 930
$Er(^4I_{13/2}) \rightarrow Eu:ZBLAN$	10 ± 1	$6,7 \pm 0,1$	595 ± 90	205 ± 2

FIGURA 6.7. Decaimento luminescente dos níveis 5I_7 e 5I_6 (Ho) no Ho:Nd:YLF e seus parâmetros γ e W teóricos e ajustados pelo método de Burshtein.

FIGURA 6.8. Decaimento luminescente dos níveis 5I_7 e 5I_6 (Ho) no Ho:Tb:YLF e seus parâmetros γ e W teóricos e ajustados pelo método de Burshtein.

FIGURA 6.9. Decaimento luminescente dos níveis 5I_7 e 5I_6 (Ho) no Ho:Eu:YLF e seus parâmetros γ e W teóricos e ajustados pelo método de Burshtein.

FIGURA 6.10. Decaimento luminescente dos níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$ (Er) no Er:Nd:YLF e seus parâmetros γ e W teóricos e ajustados pelo método de Burshtein.

FIGURA 6.11. Decaimento luminescente dos níveis $4I_{13/2}$ e $4I_{11/2}$ (Er) no Er:Tb:YLF e seus parâmetros γ e W teóricos e ajustados pelo método de Burshtein.

FIGURA 6.12. Decaimento luminescente dos níveis $4I_{13/2}$ e $4I_{11/2}$ (Er) no Er:Eu:YLF e seus parâmetros γ e W teóricos e ajustados pelo método de Burshtein.

FIGURA 6.13. Decaimento luminescente dos níveis $4I_{13/2}$ e $4I_{11/2}$ no Er:Nd:ZBLAN e seus parâmetros γ e W teóricos e ajustados pelo método de Burshtein.

FIGURA 6.14. Decaimento luminescente dos níveis $4I_{13/2}$ e $4I_{11/2}$ no Er:Tb:ZBLAN e seus parâmetros γ e W teóricos e ajustados pelo método de Burshtein.

FIGURA 6.15. Decaimento luminescente dos níveis $4I_{13/2}$ e $4I_{11/2}$ no Er:Eu:ZBLAN e seus parâmetros γ e W teóricos e ajustados pelo método de Burshtein.

As curvas dos decaimentos luminescentes do doador (Er^{3+} ou Ho^{3+}) apresentadas nos gráficos das FIG. 6.7 a 6.15 ilustram que as transferências de energia para o íon desativador (Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+}) nas matrizes de YLF e de ZBLAN são sempre auxiliadas pela migração da excitação do doador, uma vez que foram obtidos valores ajustados significativos de $\overline{W}_{ajustado}$ ($\overline{W}_{ajustado} \gg 1$) o qual representa a taxa de transferência de energia auxiliada pela migração da excitação obtida experimentalmente e cujos resultados podem ser observados na TAB. 6.3.

Portanto, as intensidades dos decaimentos luminescentes do doador, nesses sistemas estudados, não podem ser ajustadas pela expressão do modelo de Inokuti-Hirayama, já que esse modelo não inclui a migração da excitação entre doadores no processo de transferência de energia doador-aceitador.

Por outro lado, conforme foi descrito anteriormente, é possível realizar o ajuste da curva de decaimento luminescente do doador utilizando-se as expressões dos modelos de Yokota-Tanimoto ou de Burshtein. Em outras palavras, na maioria dos casos, os melhores ajustes realizados por esses dois modelos apresentam resultados similares, de tal forma que, os dados experimentais são bem ajustados já que esses modelos apresentam parâmetros variáveis. Conseqüentemente, isso torna duvidosa a distinção do real mecanismo de migração envolvido na transferência de energia D-A.

Desse modo, existe um desafio em se desenvolver um método que determina o mecanismo mais significativo de migração da excitação envolvido em cada processo de transferência de energia. Esse método deve discernir se o mecanismo de migração da excitação do doador ocorre por difusão descrito pelo modelo de Yokota-Tanimoto ou por saltos previsto pelo modelo de Burshtein.

Como resultado, foi proposto um critério geral de determinação do mecanismo de migração envolvido em cada transferência de energia D-A o qual está relacionado com o parâmetro Λ , denominado caráter da transferência de energia, e que consiste no cálculo da razão entre a taxa de transferência de energia experimental $K(ex)$ que é obtida a partir do melhor ajuste realizado na curva de decaimento luminescente do doador, e a taxa de transferência de energia teórica auxiliada pela migração da excitação por difusão $K_m(dif)$, ou seja ¹¹⁷:

$$\Lambda = \frac{K(ex)}{K_m(dif)} \quad \text{onde} \quad K(ex) = \overline{W}(ajustado) \quad (6.8)$$

Estendendo o conceito do critério proposto, o caráter Λ também pode ser obtido teoricamente para os dois modelos de transferência de energia auxiliados pela migração da excitação (difusão ou saltos) a partir dos microparâmetros de interação, como sendo:

caráter Λ para o modelo de saltos (Λ_s) :

$$\Lambda_s = \frac{K_m(salto)}{K_m(dif)} = \left(\frac{20}{21} \right) \left(\frac{C_{D-A}}{C_{D-D}} \right)^{1/4} \quad (6.9)$$

caráter Λ para o modelo de difusão (Λ_d):

$$\Lambda_d = \frac{K_m(dif)}{K_m(dif)} = 1 \quad (6.10)$$

onde $K_m(dif)$ e $K_m(salto) = \overline{W}$ são as taxas de transferência de energia descritas por:

$$K_m(dif) = 21 c_A c_D C_{D-D}^{3/4} C_{D-A}^{1/4} \quad (6.11)$$

$$K_m(salto) = \overline{W} = 20 c_A c_D (C_{D-D} C_{D-A})^{1/2} \quad (6.12)$$

Desse modo, o critério proposto nesse trabalho consiste em determinar o caráter Λ de um sistema a partir da observação experimental utilizando $K(ex)$ (equação 6.8) e compará-lo com o caráter esperado nas transferências de energia auxiliadas pela difusão (Λ_d) ou pela migração por salto (Λ_s).

Por definição, Λ é independente das concentrações dos íons doador e aceitador e está relacionado com o real mecanismo de migração da excitação do doador envolvido no processo de transferência de energia D-A, sendo que seus valores descrevem os mecanismos de migração, de tal forma que:

- se $\Lambda < 1 \Rightarrow$ o resultado é consistente com o modelo de migração por saltos.
- se $\Lambda \geq 1 \Rightarrow$ o resultado é consistente com o modelo de difusão.
- se $\Lambda \gg 1 \Rightarrow$ o resultado é consistente com o modelo de difusão rápida ^{118, 119}

Portanto, os valores do caráter Λ das transferências de energia do doador (Er^{3+} ou Ho^{3+}) para o aceitador (Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+}) nas matrizes de YLF e de ZBLAN foram obtidos a partir da equação 6.8 e estão apresentados na TAB. 6.4.

Nessa tabela também são apresentadas as razões entre as constantes de transferência de energia (C_{D-D} / C_{D-A}), as taxas de transferência de energia teóricas auxiliadas pela migração da excitação por difusão $K_m(dif)$ e os parâmetros de transferência de energia teóricos e os obtidos a partir dos melhores ajustes nas curvas dos decaimentos luminescentes ($\gamma_{teórico}$, $\gamma_{ajustado}$, $\overline{W}_{teórico}$ e $\overline{W}_{ajustado}$).

Ampliando ainda mais as investigações sobre as transferências de energia D-A, foram apresentados dados obtidos da literatura sobre os estudos de outros sistemas e cujos mecanismos de migração da excitação do doador estão sempre presentes, tais como, $Tm(^3H_4) \rightarrow Tb$, $Tm(^3H_4 \text{ e } ^3F_4) \rightarrow Eu$ e $Yb(^2F_{5/2}) \rightarrow Tm$ no YLF ^{120, 121}. Por meio das taxas de transferência de energia experimentais $K(ex)$ descritas nessas referências foi possível determinar o caráter Λ e que também são apresentados na TAB. 6.4.

TABELA 6.4. Valores das razões C_{D-D} / C_{D-A} , da taxa de transferência de energia teórica auxiliada pela migração da excitação por difusão $K_m(dif)$, dos parâmetros de transferência de energia teóricos e ajustados pelo modelo de Burshtein ($\bar{W}_{teorico} = K_m(salto)$, $\bar{W}_{ajustado} = K(ex)$, $\gamma_{teorico}$ e $\gamma_{ajustado}$) e do caráter Λ que descreve o real mecanismo de migração.

Transferência de energia	$\frac{C_{D-D}}{C_{D-A}}$	K_m (dif) (s ⁻¹) teórico	γ (s ^{-1/2}) teórico	γ (s ^{-1/2}) ajustado	$\bar{W}$ (s ⁻¹) teórico	$\bar{W}$ (s ⁻¹) ajustado	Λ
Ho(⁵ I ₆)→Nd:YLF	304 ± 69	305 ± 48	3,0 ± 0,3	5,5 ± 1,3	70 ± 8	532 ± 39	1,7 ± 0,3
Ho(⁵ I ₇)→Nd:YLF	674 ± 146	8533 ± 1228	12 ± 1	6,6 ± 0,6	1615 ± 223	186 ± 13	0,022 ± 0,003
Ho(⁵ I ₆)→Tb:YLF	0,27 ± 0,06	1761 ± 276	100 ± 9	75 ± 3	2330 ± 292	2776 ± 230	1,6 ± 0,3
Ho(⁵ I ₇)→Tb:YLF	58 ± 15	15756 ± 2325	40 ± 4	53,7 ± 0,6	5400 ± 716	3144 ± 36	0,20 ± 0,03
Ho(⁵ I ₆)→Eu:YLF	5 ± 1	865 ± 135	24 ± 3	27 ± 1	561 ± 76	829 ± 44	1,0 ± 0,2
Ho(⁵ I ₇)→Eu:YLF	53 ± 13	16136 ± 2357	42 ± 4	56,5 ± 0,6	5716 ± 753	3433 ± 36	0,21 ± 0,03
Er(⁴ I _{11/2})→Nd:YLF	1,4 ± 0,3	180 ± 23	16 ± 1	20,2 ± 0,3	153 ± 18	218 ± 7	1,2 ± 0,2
Er(⁴ I _{13/2})→Nd:YLF	26 ± 5	1562 ± 211	16 ± 2	10,8 ± 0,2	665 ± 90	503 ± 4	0,32 ± 0,04
Er(⁴ I _{11/2})→Tb:YLF	0,11 ± 0,02	343 ± 43	58 ± 6	37 ± 2	562 ± 71	1135 ± 74	3,3 ± 0,5
Er(⁴ I _{13/2})→Tb:YLF	64 ± 14	1242 ± 170	10,0 ± 0,9	6,0 ± 0,1	415 ± 52	244 ± 1	0,20 ± 0,02
Er(⁴ I _{11/2})→Eu:YLF	0,06 ± 0,01	405 ± 51	81 ± 8	41 ± 7	789 ± 96	1658 ± 283	4,1 ± 0,9
Er(⁴ I _{13/2})→Eu:YLF	152 ± 32	1001 ± 137	6,6 ± 0,6	3,4 ± 0,2	275 ± 36	104 ± 2	0,10 ± 0,01
Er(⁴ I _{11/2})→Nd:ZBLAN	0,16 ± 0,03	996 ± 156	102 ± 11	90 ± 5	1501 ± 221	2488 ± 302	2,5 ± 0,5
Er(⁴ I _{13/2})→Nd:ZBLAN	32 ± 7	4560 ± 730	30 ± 3	18,4 ± 0,4	1847 ± 278	1150 ± 11	0,25 ± 0,04
Er(⁴ I _{11/2})→Tb:ZBLAN	0,09 ± 0,02	1155 ± 180	138 ± 15	116 ± 11	2048 ± 312	3980 ± 715	3,4 ± 0,8
Er(⁴ I _{13/2})→Tb:ZBLAN	103 ± 22	3413 ± 548	17 ± 2	9,8 ± 0,3	1028 ± 154	453 ± 6	0,13 ± 0,02
Er(⁴ I _{11/2})→Eu:ZBLAN	0,11 ± 0,02	1080 ± 168	121 ± 12	83 ± 11	1791 ± 260	7298 ± 930	7 ± 1
Er(⁴ I _{13/2})→Eu:ZBLAN	296 ± 67	2621 ± 424	10 ± 1	6,7 ± 0,1	595 ± 90	205 ± 2	0,08 ± 0,01
Tm(³ H ₄)→Tb:YLF	1,4	354	-----	-----	-----	588	1,66
Tm(³ H ₄)→Eu:YLF	5,9	177	-----	-----	-----	163	0,92
Tm(³ F ₄)→Eu:YLF	5,6	524	-----	-----	-----	324	0,62
Yb(² F _{5/2})→Tm:YLF	16,3	3250	-----	-----	-----	1267	0,39

No gráfico da FIG 6.16 são apresentados os valores do caráter Λ para os vários sistemas estudados em função da razão C_{D-D} / C_{D-A} .

Observa-se nesse gráfico que o comportamento do primeiro estado excitado do doador foi representado pelo símbolo (■) enquanto que o símbolo (o) representa o comportamento do segundo estado excitado do doador. A linha horizontal correspondente a $\Lambda=1$ representa o comportamento do caráter Λ_d esperado pela transferência de energia do D-A auxiliada pela difusão. Já a linha tracejada ilustra o comportamento do caráter Λ_s previsto pelo modelo de Burshtein e que descreve a transferência de energia D-A auxiliada pela migração da excitação por saltos entre os íons doadores.

FIGURA 6.16. Valores do caráter Λ determinados experimentalmente ou a partir de cálculos utilizando os microparâmetros de interação (Λ_d e Λ_s) em função da razão C_{D-D} / C_{D-A} para as transferências de energia auxiliadas pela migração da excitação utilizando os modelos de difusão ($\Lambda_d=1$) ou por saltos (Λ_s).

Algumas conclusões importantes podem ser observadas nos resultados experimentais do caráter Λ ilustrados no gráfico da FIG. 6.16. Primeiramente, foi constatado que o segundo estado excitado do doador sempre transfere sua energia para um aceitador com o auxílio da migração da excitação do doador por difusão tal que, nesse caso, o caráter Λ observado é independente da razão C_{D-D} / C_{D-A} apresentando valores de $\Lambda \geq 1$.

Essa primeira observação contradiz o que se encontra descrito na literatura^{121, 122}, na qual informa que o mecanismo de migração da excitação por saltos entre os íons doadores domina a transferência de energia nos sistemas que apresentam $C_{D-D} \gg C_{D-A}$. Entretanto, verifica-se por intermédio dos resultados observados no gráfico da FIG. 6.16, que essa informação é verdadeira somente para o primeiro estado excitado do doador.

Além disso, a transferência de energia D-A pode ser descrita pelo atual modelo de migração por saltos (modelo de Burshtein) somente nos sistemas que apresentam $C_{D-D} / C_{D-A} < 10$. Observa-se que com o aumento da razão C_{D-D} / C_{D-A} a taxa de transferência de energia descrita no modelo de migração por salto torna-se maior que a taxa de transferência obtida experimentalmente, ou seja, $K_m(salto) > K(ex)$ fazendo com que os valores experimentais do caráter Λ desviem do comportamento teórico de Λ_s .

Portanto, conclui-se que os mecanismos de migração da excitação presentes nas transferências de energia D-A dos primeiros estados excitados do doador para os sistemas que apresentam $C_{D-D} / C_{D-A} \geq 10$ não podem ser descritos pelo atual modelo de salto previsto por Burshtein sendo, desse modo, fundamental a realização de uma modificação nesse modelo.

Além disso, essa observação questiona a validade do conceito utilizado para estimar a taxa de transferência de energia do atual modelo de salto $K_m(salto)$, no qual descreve que a migração da excitação possui uma taxa de probabilidade infinita de ser capturada pelo aceitador quando essa atravessa o volume de interação ao redor do aceitador. Entretanto, observa-se que esse conceito teórico somente é válido nos sistemas que apresentam $C_{D-D} \sim C_{D-A}$.

Por outro lado, se for realizada uma modificação no modelo de salto existente, considerando que a migração da excitação apresenta uma taxa de probabilidade finita de ser capturada pelo aceitador e outra de escapar dessa captura quando essa atravessa o volume crítico centrado no sítio do aceitador, então, verifica-se que a eficiência de captura da excitação pelo aceitador é suficiente para corrigir o valor teórico de Λ_s esperado pelo modelo de salto, de forma a descrever os resultados experimentais, conforme será demonstrado na seção a seguir.

6.3.1. Modificação no modelo de migração da excitação por saltos entre íons doadores

Diante dos resultados obtidos experimentalmente, foi proposta uma modificação no modelo de migração por saltos atual (modelo de Burshtein) sendo incluídas duas taxas de probabilidades distintas, tal que a migração da excitação do íon doador apresenta uma taxa de probabilidade finita na qual a migração da excitação é extinta (capturada) no sítio do aceitador e uma outra taxa de probabilidade na qual considera a não captura (escape) da excitação quando essa atravessa o volume de interação centrado no íon aceitador ¹¹⁷.

Desse modo, a eficiência de captura da excitação (η_C) é definida como sendo:

$$\eta_C = \frac{W_C}{W_C + W_{NC}} \quad (6.13)$$

onde W_C e W_{NC} são as taxas de probabilidade de captura e de não captura da excitação, respectivamente, cuja unidade é s^{-1} .

A taxa de probabilidade W_C é definida no modelo de saltos descrito por Burshtein pela equação 6.14 ¹⁰¹⁻¹⁰⁵, enquanto que W_{NC} é definida como sendo a razão entre o coeficiente de difusão da energia de excitação (D) e a área da superfície que envolve o volume de interação centrado no íon aceitador com raio r_C , ou seja:

$$W_C = \frac{4\pi c_A r_C^3}{3t_s} \quad (6.14)$$

$$W_{NC} = \frac{D}{4\pi r_C^2} \quad (6.15)$$

onde r_C é o raio de captura da excitação pelo íon aceitador e t_s é o tempo médio de salto, os quais são dados por:

$$r_C = (t_s C_{D-A})^{1/6} \quad (6.16)$$

$$t_s \cong \frac{27}{8\pi^3} (C_{D-D} c_D^2)^{-1} \quad (6.17)$$

Nesse caso, o coeficiente de difusão D é descrito como:

$$D = \frac{1}{6 t_s c_D^{2/3}} \quad (6.18)$$

Substituindo a equação 6.18 na equação 6.15 e dividindo W_C por W_{NC} , se obtém a razão:

$$\frac{W_C}{W_{NC}} = 50 \left(\frac{c_A}{c_D} \right) \left(\frac{C_{D-A}}{C_{D-D}} \right)^{5/6} \quad (6.19)$$

Logo, substituindo o resultado da equação 6.19 na equação 6.13 se obtém a eficiência de captura da excitação η_C como sendo:

$$\eta_C = \frac{1}{1 + 0,02 \left(\frac{c_D}{c_A} \right) \left(\frac{C_{D-D}}{C_{D-A}} \right)^{5/6}} \quad (6.20)$$

Desse modo, é conveniente introduzir a taxa de transferência de energia efetiva $K_s(ef)$ no modelo de migração por saltos modificado, o qual é dado por:

$$K_s(ef) = K_m(salto) \eta_C \quad (6.21)$$

Logo, o caráter efetivo de uma transferência de energia auxiliada pelo modelo de saltos modificado $\Lambda_s(ef)$ é obtido utilizando $K_s(ef)$ na equação 6.9, ou seja:

$$\Lambda_s(ef) = \Lambda_s \eta_C = \Lambda_s \frac{1}{1 + 0,02 \left(\frac{c_D}{c_A} \right) \left(\frac{C_{D-D}}{C_{D-A}} \right)^{5/6}} \quad (6.22)$$

O gráfico da FIG. 6.17 ilustra o comportamento de $\Lambda_s(ef)$ em função da razão C_{D-D} / C_{D-A} utilizando a equação 6.22 para determinados valores da razão entre as concentrações (c_D / c_A). Observa-se, nesse gráfico, que $\Lambda_s(ef)$ sempre decresce com o acréscimo da razão C_{D-D} / C_{D-A} , desviando do comportamento esperado para o modelo de saltos atual Λ_s (linha tracejada) nos sistemas que apresentam $c_D > c_A$.

FIGURA 6.17. Comportamento de $\Lambda_s(ef)$ em função da razão C_{D-D} / C_{D-A} para alguns valores da razão entre as concentrações c_D / c_A (linha sólida). A linha tracejada representa o comportamento de Λ_s descrito pelo atual modelo de saltos descrito por Burshtein.

O gráfico da FIG 6.18 ilustra o caráter efetivo da transferência de energia auxiliada pelo modelo de saltos modificado $\Lambda_s(e_f)$ juntamente com os resultados apresentados no gráfico da FIG 6.16 ilustrando os caracteres experimentais de Λ e os comportamentos teóricos de Λ_d (modelo de Yokota-Tanimoto) e de Λ_s (modelo de Burshtein).

Vale lembrar que a curva que descreve o caráter efetivo da transferência de energia auxiliada pelo modelo de salto modificado $\Lambda_s(e_f)$, ilustrado nesse gráfico, foi determinada teoricamente a partir da equação 6.22 utilizando o valor médio de $c_D / c_A = 1,25$, já que as concentrações dos íons doadores (Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}) são da ordem de 1,5mol% e de aceitadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} e Tm^{3+}) em torno de 1,2mol%.

FIGURA 6.18. Valores de Λ para o cristal de YLF determinados experimentalmente ou utilizando as expressões para as transferências de energia auxiliadas pela migração da excitação por difusão ($\Lambda_d = 1$) ou por saltos (Λ_s), bem como o caráter efetivo $\Lambda_s(e_f)$ descrito pelo modelo de saltos modificado.

Inicialmente, observa-se no gráfico da FIG. 6.18 que os resultados experimentais do caráter Λ obtidos para as transferências de energia do primeiro estado excitado dos íons doadores no YLF, tanto para os sistemas estudados nesse trabalho (Er^{3+} e Ho^{3+}) como para os encontrados na literatura (Tm^{3+} e Yb^{3+}), estão de acordo com o caráter efetivo $\Lambda_s(\text{ef})$ proposto pelo modelo de migração por saltos modificado e descrito na equação 6.22.

Já as transferências de energia que envolvem o segundo estado excitado dos íons doadores mostraram ser auxiliadas pela migração da excitação do doador por difusão, já que foram obtidos valores experimentais do caráter $\Lambda \geq 1$.

Entretanto, cumpre consignar que o modelo de migração da excitação por difusão não apresenta uma expressão analítica que descreve o comportamento do decaimento de luminescência do doador temporalmente para os sistemas que apresentam $C_{D-D} > C_{D-A}^{106}$. Portanto, o critério proposto possibilita a investigação dos processos de transferência de energia auxiliados pela migração por difusão nesses sistemas.

Além disso, ressalta-se que as constatações realizadas são muito importantes para a compreensão dos processos de transferência de energia entre os íons doador e aceitador e suas validades merecem ser investigadas nos sistemas que apresentem outros íons doadores além do Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} , principalmente aqueles com menor número atômico, tais como, Nd^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Contudo, observou-se que os resultados experimentais obtidos no presente trabalho foram perfeitamente descritos pelo modelo de saltos modificado justificando a sua validade nos sistemas estudados. Além disso, constata-se também que a metodologia proposta para a determinação do real mecanismo de migração envolvido na transferência de energia D-A é geral e pode ser aplicada em outras matrizes, como pode ser observado no gráfico da FIG. 6.19 onde são apresentados os resultados obtidos na matriz vítrea de ZBLAN.

Vale lembrar que a curva que descreve o caráter efetivo $\Lambda_s(\text{ef})$ foi determinado teoricamente a partir da equação 6.22 utilizando o valor médio de $c_D / c_A = 1$, já que as concentrações de doadores (Ho^{3+} e Er^{3+}) e aceitadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+}) são de 1,5mol%.

FIGURA 6.19. Valores de Λ para o vidro ZBLAN determinados experimentalmente ou utilizando as expressões para as transferências de energia auxiliadas pela migração da excitação por difusão ($\Lambda_d = 1$) ou por saltos (Λ_s), bem como o caráter efetivo $\Lambda_s(ef)$ descrito pelo modelo de saltos modificado.

Portanto, diante dos resultados apresentados, constata-se que a modificação proposta introduz uma correção importante, estendendo a aplicabilidade do mecanismo de migração da excitação por saltos do doador previsto pelo modelo de Burshtein para outros sistemas que envolvam transferências de energia do primeiro estado excitado dos íons doadores.

Além disso, por intermédio do critério de determinação do mecanismo de migração envolvido em cada transferência de energia doador-aceitador (caráter Λ), foi possível identificar os mecanismos das transferências de energia do primeiro e do segundo estados excitados do doador e, a partir disso, é possível estimar os tempos de vida total dos níveis laser superior e inferior do doador com relação às concentrações dos íons ativador e desativador, conforme será demonstrado na seção subsequente.

6.3.2. Estimativas dos efeitos nos tempos de vida dos níveis laser superior e inferior do Ho^{3+} e do Er^{3+}

Conforme se observou nos gráficos das FIG. 6.18 e 6.19, as transferências de energia do segundo estado excitado do doador são descritas pela taxa de transferência auxiliada pela difusão (K_d) e do primeiro estado excitado do doador pela taxa de transferência efetiva $K_s(ef)$.

Desse modo, identificando-se os mecanismos de migração da excitação do doador presentes nas transferências de energia e relacionando-os com os níveis laser superior e inferior dos íons ativadores, foi possível estimar as taxas de transferência de energia total ($\overline{W}_{total}$) em função das concentrações dos íons doador e aceitador que estão relacionadas com os tempos de vida total desses níveis laser e com as eficiências relativas de luminescência do doador.

Logo, a taxa de transferência de energia total do primeiro estado excitado do doador $\overline{W}_{total}(1^\circ)$ é dada por:

$$\overline{W}_{total}(1^\circ) = \gamma^2 + \eta_T K_m(salto) = \gamma^2 + K_s(ef) \quad (6.23)$$

Enquanto que, para o segundo estado excitado do doador, a taxa de transferência de energia total $\overline{W}_{total}(2^\circ)$ é descrita por:

$$\overline{W}_{total}(2^\circ) = \gamma^2 + K_d \quad (6.24)$$

Conseqüentemente, o tempo de vida total (τ) de um estado do doador e sua eficiência relativa de luminescência (η_L) são dados por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_D} + \overline{W}_{total} \quad (6.25)$$

$$\eta_L = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_D} = 1 - \tau \overline{W}_{total} \quad (6.26)$$

onde η_0 é a eficiência de luminescência do doador descrita por $\eta_0 = \tau_D / \tau_r$, η é a eficiência de luminescência total do doador na presença do aceitador, τ_D e τ_r são os tempos de vida total e radiativo do doador na ausência do aceitador.

Portanto, substituindo as taxas de transferência de energia total do primeiro e segundo estados excitados do doador (equações 6.23 e 6.24) nas equações 6.25 e 6.26, foi possível estimar os tempos de vida total (τ) dos níveis laser superior ($^4I_{11/2}$ do Er^{3+} e 5I_6 do Ho^{3+}) e inferior ($^4I_{13/2}$ do Er^{3+} e 5I_7 do Ho^{3+}) dos doadores, bem como suas respectivas eficiências relativas de luminescência (η_L) com relação às variações das concentrações dos íons ativadores e desativadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+}) nas amostras de YLF e de ZBLAN, conforme estão apresentados nos gráficos das FIG. 6.20 a 6.28.

FIG. 6.20. Estimativas dos tempos de vida total e das eficiências relativas de luminescência (η_L), utilizando as equações 6.23 a 6.26, para os níveis laser superior (5I_6) e inferior (5I_7) do Ho^{3+} no YLF variando-se as concentrações dos íons ativador (Ho^{3+}) e desativador (Nd^{3+}).

FIG. 6.21. Estimativas dos tempos de vida total e das eficiências relativas de luminescência (η_L), utilizando as equações 6.23 a 6.26, para os níveis laser superior ($^5\text{I}_6$) e inferior ($^5\text{I}_7$) do Ho^{3+} no YLF variando-se as concentrações dos íons ativador (Ho^{3+}) e desativador (Tb^{3+}).

FIG. 6.22. Estimativas dos tempos de vida total e das eficiências relativas de luminescência (η_L), utilizando as equações 6.23 a 6.26, para os níveis laser superior ($^5\text{I}_6$) e inferior ($^5\text{I}_7$) do Ho^{3+} no YLF variando-se as concentrações dos íons ativador (Ho^{3+}) e desativador (Eu^{3+}).

FIG. 6.23. Estimativas dos tempos de vida total e das eficiências relativas de luminescência (η_L), utilizando as equações 6.23 a 6.26, para os níveis laser superior ($^4I_{11/2}$) e inferior ($^4I_{13/2}$) do Er^{3+} no YLF variando-se as concentrações dos íons ativador (Er^{3+}) e desativador (Nd^{3+}).

FIG. 6.24. Estimativas dos tempos de vida total e das eficiências relativas de luminescência (η_L), utilizando as equações 6.23 a 6.26, para os níveis laser superior ($^4I_{11/2}$) e inferior ($^4I_{13/2}$) do Er^{3+} no YLF variando-se as concentrações dos íons ativador (Er^{3+}) e desativador (Tb^{3+}).

FIG. 6.25. Estimativas dos tempos de vida total e das eficiências relativas de luminescência (η_L), utilizando as equações 6.23 a 6.26, para os níveis laser superior ($^4I_{11/2}$) e inferior ($^4I_{13/2}$) do Er^{3+} no YLF variando-se as concentrações dos íons ativador (Er^{3+}) e desativador (Eu^{3+}).

FIG. 6.26. Estimativas dos tempos de vida total e das eficiências relativas de luminescência (η_L), utilizando as equações 6.23 a 6.26, para os níveis laser superior ($^4I_{11/2}$) e inferior ($^4I_{13/2}$) do Er^{3+} no ZBLAN variando-se as concentrações dos íons ativador (Er^{3+}) e desativador (Nd^{3+}).

FIG. 6.27. Estimativas dos tempos de vida total e das eficiências relativas de luminescência (η_L), utilizando as equações 6.23 a 6.26, para os níveis laser superior ($^4I_{11/2}$) e inferior ($^4I_{13/2}$) do Er^{3+} no ZBLAN variando-se as concentrações dos íons ativador (Er^{3+}) e desativador (Tb^{3+}).

FIG. 6.28. Estimativas dos tempos de vida total e das eficiências relativas de luminescência (η_L), utilizando as equações 6.23 a 6.26, para os níveis laser superior ($^4I_{11/2}$) e inferior ($^4I_{13/2}$) do Er^{3+} no ZBLAN variando-se as concentrações dos íons ativador (Er^{3+}) e desativador (Eu^{3+}).

6.3.3. Estimativas das concentrações ideais dos íons doadores e aceitadores para os sistemas estudados

Conforme descrito na seção 6.2, foi utilizado um critério para a determinação da inversão de população entre os níveis laser, quando o sistema se encontra sob bombeamento contínuo, o qual está relacionado com o fator R_N que depende diretamente da razão R e inversamente da eficiência relativa de luminescência (η_{L2}), de tal forma que o melhor sistema será aquele que apresentar o menor valor desse fator R_N e que simultaneamente apresente $R < 1$, lembrando-se que:

$$R_N = \frac{R}{\eta_{L2}} \quad \text{tal que} \quad R = \left(\frac{\beta_{21}}{\tau_2} + w_{nr} \right) \tau_1$$

onde β_{21} é a razão de ramificação ou “branching ratio” da transição entre os níveis laser superior (2) e inferior (1), τ_2 e τ_1 são os tempos de vida total dos níveis laser superior e inferior, respectivamente e w_{nr} é a taxa da transição não radiativa por multifônons do decaimento do nível (2) para o (1).

Portanto, utilizando as eficiências relativas de luminescência estimadas para o nível laser superior do doador (η_{L2}), bem como os tempos de vida total estimados para os níveis laser superiores ($^4I_{11/2}$ e 5I_6) e inferiores ($^4I_{13/2}$ e 5I_7) dos íons ativadores de Er^{3+} e Ho^{3+} codopados com os íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} nas amostras de YLF e de ZBLAN, as quais foram ilustradas nas FIG. 6.20 a 6.28 e juntamente com os valores de β_{21} e w_{nr} apresentados na TAB. 6.2, foram determinados os fatores R_N variando-se as concentrações dos íons ativadores e desativadores, conforme são apresentados nos gráficos das FIG. 6.29 a 6.31.

Vale ressaltar que a linha horizontal ilustrada nos gráficos das FIG. 6.29 a 6.31 representa os valores do fator R_N para os sistemas de Ho^{3+} e Er^{3+} nas matrizes de YLF e de ZBLAN.

FIG. 6.29. Valores do fator R_N para os sistemas Ho:Nd:YLF, Ho:Tb:YLF e Ho:Eu:YLF variando-se as concentrações dos íons ativador (Ho^{3+}) e desativadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+}).

FIG. 6.30. Valores do fator R_N para os sistemas Er:Nd:YLF, Er:Tb:YLF e Er:Eu:YLF variando-se as concentrações dos íons ativador (Er³⁺) e desativadores (Nd³⁺, Tb³⁺ ou Eu³⁺).

FIG. 6.31. Valores do fator R_N para os sistemas Er:Nd:ZBLAN, Er:Tb:ZBLAN e Er:Eu:ZBLAN variando-se as concentrações dos íons ativador (Er^{3+}) e desativadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+}).

Inicialmente, comparando os valores estimados para os tempos de vida dos níveis laser superior e inferior do Ho^{3+} e Er^{3+} e suas respectivas eficiências relativas de luminescência (FIG. 6.20 a 6.28) com os valores obtidos experimentalmente a partir das curvas dos decaimentos luminescente (TAB. 6.2), constata-se a ampla concordância desses resultados, tudo indicando que, para baixas concentrações dos íons ativador e desativador, as taxas de transferência de energia auxiliadas pela migração por difusão e por saltos modificado descreveram perfeitamente os sistemas estudados.

Observando-se os resultados das FIG. 6.29 a 6.31 conclui-se, primeiramente, que os sistemas Ho:Tb:YLF , Er:Tb:YLF , Er:Eu:YLF , Er:Nd:ZBLAN , Er:Tb:ZBLAN e Er:Eu:ZBLAN apresentaram os maiores valores do fator R_N comparados com os demais sistemas estudados, além disso, esses valores são superiores aos obtidos para os sistemas dopados (Ho:YLF , Er:YLF e Er:ZBLAN) para qualquer variação das concentrações dos íons ativadores ou desativadores.

Por outro lado, os sistemas Ho:Nd:YLF , Ho:Eu:YLF e Er:Nd:YLF apresentaram os menores valores de R_N , de tal forma que esses resultados são favoráveis para a emissão laser na região de $3\mu\text{m}$.

Outra informação importante é que para algumas combinações de concentrações dos íons ativador e desativador, os sistemas codopados Ho:Nd:YLF , Ho:Eu:YLF e Er:Nd:YLF se apresentaram mais favoráveis para a ação laser em $3\mu\text{m}$ que os sistemas dopados (Ho:YLF e Er:YLF), indicando que a incorporação do desativador favorece a inversão de população entre os níveis laser do ativador.

Além disso, analisando os mínimos valores obtidos do fator R_N a partir dos gráficos apresentados, foi possível estimar as concentrações ideais que maximizam a inversão de população entre os níveis laser dos íons ativadores (Er^{3+} e Ho^{3+}) para os melhores sistemas observados (Ho:Nd:YLF , Ho:Eu:YLF e Er:Nd:YLF), conforme estão apresentados na TAB. 6.5.

TABELA 6.5. Concentrações ideais estimadas dos íons ativadores (Er^{3+} e Ho^{3+}) para os sistemas que apresentaram os menores valores do fator R_N .

Sistemas que apresentaram os melhores resultados (menores valores do fator R_N)	Concentração ideal estimada do íon ativador
Ho:Nd:YLF	0,3 mol% (Ho^{3+})
Ho:Eu:YLF	0,7 mol% (Ho^{3+})
Er:Nd:YLF	1,8 mol% (Er^{3+})

Com base nos resultados apresentados na TAB. 6.5, fixando as concentrações ideais estimadas para os íons ativadores (Ho^{3+} e Er^{3+}) dos melhores sistemas estudados e variando-se as concentrações dos íons desativadores (Nd^{3+} ou Eu^{3+}), foi possível determinar os valores do fator R_N conforme ilustram os gráficos da FIG. 6.32.

FIG. 6.32. Valores do fator R_N obtidos com relação às concentrações ideais estimadas dos íons ativadores (Ho^{3+} e Er^{3+}) dos melhores sistemas estudados (Ho:Nd:YLF, Ho:Eu:YLF e Er:Nd:YLF) e variando-se as concentrações do íons desativadores (Nd^{3+} e Eu^{3+}).

De posse dos resultados apresentados nos gráficos da FIG.6.32 e avaliando os mínimos valores do fator R_N , foi possível estimar as concentrações ideais dos íons desativadores (Nd^{3+} e Eu^{3+}) que maximizam a inversão de população dos melhores sistemas observados e cujos resultados são ilustrados na TAB. 6.6.

TABELA 6.6. Concentrações ideais estimadas dos íons ativadores (Er^{3+} e Ho^{3+}) e desativadores (Nd^{3+} e Eu^{3+}) para os melhores sistemas observados e que foram determinadas a partir dos mínimos valores do fator R_N .

Sistemas que apresentaram os melhores resultados (menores valores do fator R_N)	Concentração ideal estimada do íon ativador	Concentração ideal estimada do íon desativador
Ho:Nd:YLF	0,3 mol% (Ho^{3+})	1,5 mol% (Nd^{3+})
Ho:Eu:YLF	0,7 mol% (Ho^{3+})	1,2 mol% (Eu^{3+})
Er:Nd:YLF	1,8 mol% (Er^{3+})	1,2 mol% (Nd^{3+})

Analisando primeiramente os resultados descritos na TAB. 6.6 para o sistema Ho:Nd:YLF verifica-se que a concentração ideal estimada do íon desativador (Nd^{3+}) é da ordem de 1,5mol% e cujo valor corresponde ao máximo de dopagem admissível desse íon na matriz de YLF ⁶⁴. Portanto, levando-se em conta às limitações do cristal, constata-se que a concentração ideal do desativador no sistema Ho:Nd:YLF corresponde ao máximo de dopagem permitida.

Já os sistemas Ho:Eu:YLF e Er:Nd:YLF apresentaram-se otimizados quando dopados com baixas concentrações dos íons ativadores (0,7mol% de Ho^{3+} e 1,8mol% de Er^{3+}) e desativadores (1,2mol% de Eu^{3+} ou Nd^{3+}).

É importante ressaltar que as concentrações estimadas dos íons ativadores e desativadores foram obtidas por meio da avaliação do menor valor do fator R_N e cujo critério não inclui os processos de relaxação cruzada e de conversão ascendente que estão presentes nesses sistemas sob bombeamento intenso e que modificam os mecanismos de transferência de energia.

Entretanto, essas concentrações ótimas dos íons ativador e desativador serão investigadas e avaliadas em maiores detalhes na seção 6.6 quando forem descritas as equações de taxa desses sistemas a fim de serem obtidas as inversões de população entre os níveis laser.

6.4. Estudos dos processos de conversão ascendente e de relaxação cruzada no Er:YLF

Conforme foi descrito na seção 3.2.1.3, os processos de conversão ascendente da excitação mais prováveis são: a conversão ascendente por transferência de energia ou ETU (“energy-transfer up-conversion”) e a absorção de estado excitado ou ESA (“excited state absorption of pumping radiation”).

Ainda nessa seção foi descrito que existe uma característica que deixa clara a diferença entre esses dois processos e que pode ser constatada mediante a observação dos tempos de excitação ou tempos de subida das curvas de luminescência dos estados excitados cujas energias são maiores que a energia de bombeamento, conforme foi ilustrado na FIG. 3.7.

Observa-se que no processo ESA, o tempo de excitação é instantâneo e ocorre na escala temporal da ordem da largura do pulso de bombeamento que, no presente trabalho, é de aproximadamente 4ns. Já no processo ETU, o tempo de excitação é maior sendo da ordem de microssegundos ou até mesmo alguns milissegundos, conforme será apresentado nesta seção.

Vale lembrar que esses dois processos podem ocorrer simultaneamente em um mesmo sistema e, nesse caso, o tempo de excitação é composto pelas duas componentes temporais (*ns* e *μs*).

Dessa forma, os estudos dos processos de conversão ascendente por ESA e ETU complementarão os resultados até agora observados, ampliando o conhecimento dos mecanismos de transferência de energia envolvidos entre os íons ativadores de Er³⁺, já que tais processos, em princípio, introduzem perdas no ganho do meio laser ativo de Er³⁺ em 2,8μm.

Na FIG. 6.33 está ilustrado o diagrama esquemático dos níveis de energia do Er³⁺ no YLF, no qual são apresentadas as emissões luminescentes provenientes dos níveis excitados e que são decorrentes dos processos de conversão ascendente durante o bombeamento na região de 980nm (diretamente no nível ⁴I_{11/2}). Além disso, são apresentados os processos de relaxação cruzada (CR) e de conversão ascendente por ETU, denominados ETU₁ e ETU₂.

O processo ETU₁ está relacionado com o nível laser inferior (⁴I_{13/2}) cuja transição se encontra na região de 1500nm e o ETU₂ corresponde a uma transição na região de 980nm envolvendo o nível laser superior (⁴I_{11/2}).

FIGURA 6.33. Representação esquemática dos níveis de energia do Er^{3+} no YLF ilustrando as emissões luminescentes provenientes dos níveis excitados e que são decorrentes dos processos de conversão ascendente quando o sistema é bombeado na região de 980nm, bem como os processos de relaxação cruzada (CR) e de conversão ascendente por ETU (ETU_1 e ETU_2).

Inicialmente, observa-se, em princípio, que os processos de conversão ascendente ETU_2 e de relaxação cruzada CR são desfavoráveis para a emissão laser em $2,8\mu\text{m}$ do Er^{3+} , uma vez que o primeiro processo (ETU_2) depopula o nível laser superior ($^4\text{I}_{11/2}$) e o processo CR popula o nível laser inferior ($^4\text{I}_{13/2}$) mediante uma transição proveniente do estado fundamental. Por outro lado, o processo ETU_1 favorece a inversão de população entre os níveis laser, já que corresponde a uma transição que retira população do nível laser inferior ($^4\text{I}_{13/2}$) promovendo-a para o nível laser superior ($^4\text{I}_{11/2}$).

Esses argumentos já foram descritos na literatura ^{26, 27, 123} e cujo efeito resultante do processo ETU_1 é o responsável pela operação do laser de Er^{3+} no YLF em modo quase contínuo.

Conforme será demonstrado mais adiante, essas afirmações serão avaliadas e comparadas com os resultados descritos na literatura ^{26, 27}, já que são encontradas divergências nos valores apresentados para as taxas de transferência de energia dos processos de conversão ascendente (ETU₁ e ETU₂) e de relaxação cruzada (CR).

Desse modo, o estudo detalhado dos processos de transferência de energia observados no sistema Er:YLF e que será demonstrado a seguir, trará importantes informações no que diz respeito aos processos de conversão ascendente e, principalmente, quanto ao desempenho do meio para a ação laser em 2,8μm do Er³⁺ no YLF.

A TAB. 6.7 apresenta os valores das constantes espectroscópicas do íon de Er³⁺ no YLF que serão utilizadas mais adiante, tais como, os tempos de vida total (τ) e radiativo (τ_r) dos primeiros estados excitados, as razões de ramificação ou “branching ratio” das transições entre os estados (β_{ij}) e as probabilidades das transições radiativa (A_{ij}) e não radiativa (w_{nr}) por dipolo-dipolo.

TAB. 6.7. Constantes espectroscópicas do íon de Er³⁺ no YLF ^{27, 112, 113, 114, 115}.

Transição (i → j)	A _{ij} (s ⁻¹)	β _{ij}	τ _r (ms)	τ (ms)	w _{nr} (s ⁻¹)
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	113	1	9,0	11,0	20
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{13/2}	17	0,11	6,3	3,9	91
→ ⁴ I _{15/2}	143	0,89			
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{11/2}	0,5	0,007	14,5	0,007	1,4 x 10 ⁵
→ ⁴ I _{13/2}	50	0,72			
→ ⁴ I _{15/2}	19	0,28			
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{9/2}	1	0,001	1,2	0,1	9,2 x 10 ³
→ ⁴ I _{11/2}	66	0,08			
→ ⁴ I _{13/2}	31	0,04			
→ ⁴ I _{15/2}	745	0,88			
⁴ S _{3/2} → ⁴ F _{9/2}	1,4	0,0007	0,49	0,4	460
→ ⁴ I _{9/2}	56	0,03			
→ ⁴ I _{11/2}	43	0,02			
→ ⁴ I _{13/2}	567	0,28			
→ ⁴ I _{15/2}	1375	0,67			

Cumprе ressaltar que a emissão luminosa em 556nm, proveniente da transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, apresenta a maior intensidade de luminescência quando comparada às demais emissões provenientes do nível $^4S_{3/2}$ ³¹.

Desse modo, para a realização da primeira parte do estudo sobre os processos de conversão ascendente no sistema Er:YLF, inicialmente, foram obtidas as curvas de decaimento luminescente da emissão em 556nm nos cristais de YLF dopados com Er³⁺ nas concentrações de 1,7; 5; 15 e 40mol%, utilizando o sistema de espectroscopia de emissão luminosa com resolução temporal de 10ns (seção 4.2.2) com excitação laser pulsada e seletiva diretamente no nível $^4S_{3/2}$ em 542nm, com energia de excitação de 4mJ.

Essas curvas de decaimento luminescente do nível $^4S_{3/2}$ foram ajustadas pela expressão do modelo de Burshtein (equação 3.36) uma vez que, conforme foi demonstrado na seção 6.3, são observados mecanismos de migração da excitação do nível $^4I_{11/2}$ que auxiliam tanto no processo de conversão ascendente por transferência de energia (ETU₂) como no processo de relaxação cruzada (CR).

No entanto, para uma melhor interpretação dos resultados, foi realizada uma pequena alteração matemática na expressão do modelo de Burshtein, conforme pode ser observada a seguir:

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - \overline{W}t - \gamma\sqrt{t}\right) = \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau_{DESCIDA}}\right)t - \gamma\sqrt{t}\right] \quad (6.27)$$

tal que, $\frac{1}{\tau_{DESCIDA}} = \frac{1}{\tau_D} + \overline{W}$, onde τ_D é o tempo de vida intrínseco do nível excitado do doador na ausência do aceitador, $\overline{W}$ é a taxa de transferência de energia D-A devido a migração da excitação por saltos entre os íons doadores e γ^2 é a taxa de transferência de energia D-A que não inclui a migração da excitação.

Portanto, utilizando as curvas dos decaimentos luminescentes obtidas experimentalmente, foi possível realizar os ajustes dos dois parâmetros ($\tau_{DESCIDA}$ e γ) os quais estão relacionados com o tempo de vida total (τ_{TOTAL}), dado por:

$$\frac{1}{\tau_{TOTAL}} = \frac{1}{\tau_{DESCIDA}} + \gamma^2 \quad (6.28)$$

Os gráficos da FIG. 6.34 ilustram as curvas de decaimento luminescente do nível $^4S_{3/2}$ variando-se as concentrações de Er³⁺ no YLF, bem como as melhores curvas ajustadas utilizado-se a equação 6.27 com seus respectivos parâmetros ajustados ($\tau_{DESCIDA}$ e γ) e seus tempos de vida total (τ_{TOTAL}) que foram obtidos pela equação 6.28.

Vale ressaltar que os eixos das ordenadas desses gráficos foram apresentados na escala logarítmica para que os ajustes efetuados fossem melhor visualizados, além de ilustrar o fato da curva de decaimento luminescente não ser descrita por uma exponencial de 1ª ordem.

FIGURA 6.34. Curvas de decaimento luminescente do nível $4S_{3/2}$ do Er^{3+} no YLF com seus respectivos parâmetros ajustados ($\tau_{DESCIDA}$ e γ), bem como os tempos de vida total (τ_{TOTAL}) para as seguintes concentrações de Er^{3+} : (a) 1,7mol%; (b) 5mol%; (c) 15mol% e (d) 40mol%.

Além das curvas de decaimento luminescente obtidas mediante a excitação direta do nível $^4S_{3/2}$, também foram obtidas as curvas de decaimento luminescente da emissão em 556nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) nos cristais de YLF dopados com Er^{3+} nas concentrações de 1,7; 5; 15 e 40mol%, mediante as excitações laser pulsadas e seletivas no nível $^4I_{11/2}$, variando o comprimento de onda de excitação de 960nm até 990nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), com uma energia de bombeamento da ordem de 12mJ por pulso.

Cumprе consignar que não foi possível obter as curvas de decaimento luminescente para excitações laser pulsadas com comprimentos de onda maiores que 991nm, uma vez que esse valor corresponde ao limite de sintonia do OPO na região do infravermelho próximo.

Nos gráficos das FIG. 6.35 a 6.42 são ilustradas, a título de exemplo, algumas curvas de decaimento da luminescência em 556nm do Er^{3+} no YLF variando a concentração em 1,7; 5, 15 e 40mol%, para determinados comprimentos de excitação seletivos na transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$.

Os objetivos desses gráficos são, primeiramente, apresentar as modificações ocorridas nos comportamentos dos processos de conversão ascendente por ESA e ETU mediante a variação do comprimento de onda da excitação e, principalmente, desenvolver uma metodologia na qual podem ser discriminados esses dois processos.

Vale ressaltar que, para cada comprimento de onda de excitação, os gráficos foram selecionados em duas partes, de tal forma que, na primeira parte, são apresentadas as curvas completas dos decaimentos luminescentes ilustrando os comportamentos de subida e de descida da luminescência a fim de serem ressaltados os acréscimos ocorridos nos tempos de decaimento decorrente do processo de conversão ascendente ETU₂.

Já na segunda parte, que se encontra localizada à direita das FIG. 6.35 a 6.42, foi selecionada uma determinada região da curva do decaimento luminescente na qual é ilustrada a variação do comportamento do tempo de subida para a separação dos processos ESA e ETU₂.

FIGURA 6.35. Curva do decaimento luminescente da emissão em 556nm no Er(1,7mol%):YLF observada a partir dos processos de conversão ascendente para a excitação em 965nm.

FIGURA 6.36. Curva do decaimento luminescente da emissão em 556nm no Er(1,7mol%):YLF observada a partir dos processos de conversão ascendente para a excitação em 970nm, juntamente com a curva do decaimento luminescente total do nível $^4S_{3/2}$.

FIGURA 6.37. Curva do decaimento luminescente da emissão em 556nm no Er(5mol%):YLF observada a partir dos processos de conversão ascendente para a excitação em 963nm, juntamente com a curva do decaimento luminescente total do nível $^4S_{3/2}$.

FIGURA 6.38. Curva do decaimento luminescente da emissão em 556nm no Er(5mol%):YLF observada a partir dos processos de conversão ascendente para a excitação em 977nm, juntamente com a curva do decaimento luminescente total do nível $^4S_{3/2}$.

FIGURA 6.39. Curva do decaimento luminescente da emissão em 556nm no Er(15mol%):YLF observada a partir dos processos de conversão ascendente para a excitação em 963nm, juntamente com a curva do decaimento luminescente total do nível $^4S_{3/2}$.

FIGURA 6.40. Curva do decaimento luminescente da emissão em 556nm no Er(15mol%):YLF observada a partir dos processos de conversão ascendente para a excitação em 970nm, juntamente com a curva do decaimento luminescente total do nível $^4S_{3/2}$.

FIGURA 6.41. Curva do decaimento luminescente da emissão em 556nm no Er(40mol%):YLF observada a partir dos processos de conversão ascendente para a excitação em 960nm, juntamente com a curva do decaimento luminescente total do nível $^4S_{3/2}$.

FIGURA 6.42. Curva do decaimento luminescente da emissão em 556nm no Er(40mol%):YLF observada a partir dos processos de conversão ascendente para a excitação em 968nm, juntamente com a curva do decaimento luminescente total do nível $^4S_{3/2}$.

Por intermédio dos gráficos das FIG. 6.35 a 6.42, os quais foram apresentados como exemplo, são observadas características que permitem a discriminação dos processos de conversão ascendente ESA e ETU₂ no sistema Er:YLF, conforme serão descritas a seguir.

O processo de conversão ascendente por ESA foi facilmente observado no sistema que apresentava baixa concentração de Er³⁺ (1,7mol%). Utilizando, como exemplo, os gráficos da FIG. 6.35, verifica-se que, para o comprimento de onda de excitação de 965nm, o tempo de subida é instantâneo ($\sim ns$) sendo esse característico de uma absorção seqüencial de dois fótons. Além disso, observa-se nesses gráficos que o tempo de decaimento da luminescência é da mesma ordem que o tempo de vida total do nível ⁴S_{3/2} para o sistema Er(1,7mol%):YLF, ou seja, $\tau_{TOTAL} \sim 275\mu s$.

Comparando os resultados apresentados nos gráficos das FIG. 3.35 e 3.36 observa-se que, para o comprimento de onda da excitação em 970nm, o tempo de subida ainda se mantém instantâneo ($\sim ns$), entretanto, observa-se um acréscimo no tempo de decaimento quando comparado com o tempo de vida total do nível ⁴S_{3/2} para o cristal de Er(1,7mol%):YLF ($\tau_{TOTAL} \sim 275\mu s$).

Esse acréscimo é decorrente dos processos lentos (da ordem de milissegundos) da conversão ascendente por transferência de energia ETU₂ indicando que, nos sistemas com baixas concentrações de Er³⁺ (1,7mol%), o processo de ETU₂ compete diretamente com o processo de ESA e está relacionado com a variação do comprimento de onda de excitação, uma vez que o processo de ESA é dependente da absorção seqüencial de dois fótons.

Nos sistemas que apresentavam maior concentração de Er³⁺ (5mol% em diante), verifica-se, em alguns casos, que o tempo de subida deixa de ser instantâneo, sendo que, para determinados comprimentos de onda de excitação, foi possível observar um tempo de subida da ordem de microssegundos e que está relacionado com os processos rápidos de conversão ascendente por ETU₂, conforme ilustram os gráficos das FIG. 6.38, 6.40 e 6.42.

Além disso, são observados acréscimos significativos dos tempos de decaimento para os sistemas mais concentrados de Er³⁺ (5mol% em diante), de tal forma que, o tempo de decaimento total do nível ⁴S_{3/2} passa de microssegundos para alguns milissegundos, conforme são ilustrados nos gráficos das FIG. 6.37 a 6.42. Vale lembrar que esse acréscimo está relacionado com os processos lentos da conversão ascendente por transferência de energia (ETU₂), uma vez que os íons excitados mediante o processo de ESA decaem com um tempo de vida total do nível ⁴S_{3/2}.

Portanto, nos sistemas com maiores concentrações de Er^{3+} (5mol% em diante) constata-se que o processo de ETU_2 é dominante, além disso, são observadas duas componentes temporais (μs e ms), tal que, a primeira está relacionada com interações entre pares de íons próximos espacialmente, sendo essa interação mais efetiva nos sistemas com concentrações maiores de Er^{3+} (40mol%).

Já a segunda componente do ETU_2 (da ordem de ms) está relacionada com as interações entre íons mais distantes espacialmente, de tal forma que, os íons excitados do nível $^4\text{S}_{3/2}$ decaem com o tempo de vida total, enquanto que os íons presentes no estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ interagem entre si populando o estado $^4\text{S}_{3/2}$ de forma a modular o tempo de decaimento desse último nível, conforme ilustram os gráficos da FIG. 6.41.

Portanto, utilizando as curvas não normalizadas dos decaimentos luminescentes da emissão em 556nm com excitação direta no nível $^4\text{I}_{11/2}$, foi possível desenvolver uma metodologia de discriminação dos processos de conversão ascendente por ESA e ETU_2 para cada comprimento de onda de excitação.

Cumpré lembrar que na discriminação do processo ESA são utilizadas as curvas do decaimento luminescente em 556nm obtidas com a excitação direta no nível $^4\text{S}_{3/2}$ (FIG. 6.34), uma vez que os íons excitados por ESA decaem com o tempo de vida total do $^4\text{S}_{3/2}$ composto pelo decaimento intrínseco do nível e pela relaxação cruzada.

Desse modo, realizadas as análises dos tempos de subida e avaliando as amplitudes de cada processo separadamente, foram obtidas as áreas sob as duas curvas de decaimento luminescente, ou seja, a curva proveniente da excitação direta do nível $^4\text{S}_{3/2}$ (processo ESA) e a curva decorrente da excitação do nível $^4\text{I}_{11/2}$ que corresponde ao processo total (ESA + ETU_2), conforme ilustra o gráfico da FIG. 6.43.

FIGURA 6.43. Metodologia utilizada na discriminação dos processos de conversão ascendente ESA e ETU_2 nas curvas de decaimento luminescente da emissão em 556nm.

Posteriormente, a partir dos valores das áreas sob as curvas, foram gerados os espectros independentes dos processos ESA e ETU_2 , os quais são apresentados nos gráficos da FIG. 6.44, lembrando-se apenas que, a área do ETU_2 é obtida calculando-se a diferença entre as áreas dos processos total e ESA.

Nos gráficos da FIG. 6.44, as áreas obtidas foram normalizadas a fim de serem comparados os processos ESA e ETU_2 para uma mesma concentração de Er^{3+} . Ainda nesses gráficos são ilustrados os espectros de absorção óptica para os cristais de YLF dopados com Er^{3+} nas concentrações de 1,7; 5; 15 e 40mol%.

Vale lembrar que o comprimento de onda da excitação em 991nm representa o limite de sintonia do OPO no infravermelho utilizado para a obtenção das curvas de decaimento luminescente e, por esse motivo, os espectros de ESA e ETU_2 não seguem a banda de absorção óptica para comprimentos de onda maiores que 991nm.

(a)

(b)

FIGURA 6.44. Espectros independentes dos processos de conversão ascendente (ESA e ETU_2) para a emissão em 556nm nos cristais de Er:YLF nas concentrações de:

(a) 1,7mol%; (b) 5mol%; (c) 15mol% e (d) 40mol%.

Nesses gráficos também são apresentados os espectros de absorção óptica fundamental ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) dessas amostras.

Também foram gerados os gráficos da FIG. 6.45, os quais ilustram os valores nominais (não normalizados) obtidos independentemente para cada processo de conversão ascendente (ESA e ETU₂), de tal forma que, seus resultados podem ser comparados com relação à variação da concentração de Er³⁺.

FIGURA 6.45. Espectros independentes dos processos de conversão ascendente (ESA e ETU₂) para a emissão em 556nm nos cristais de Er:YLF variando-se a concentração de Er³⁺.

Analisando os gráficos das FIG. 6.44 e 6.45, inicialmente se observa que o processo de ETU_2 é diretamente relacionado com o espectro de absorção fundamental ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) apresentando um máximo em 972nm para qualquer concentração de Er^{3+} . Além disso, esse processo torna-se mais eficiente à medida que se aumenta a concentração de Er^{3+} no cristal. Entretanto, nos sistemas altamente concentrados (40mol%) observa-se uma redução da contribuição do processo ETU_2 devido ao efeito de extinção da luminescência do nível $^4S_{3/2}$ (processo de “quenching”).

Já o processo ESA apresenta-se mais eficiente nos sistemas com baixa concentração de Er^{3+} (1,7mol%), tornando-se menos provável, com relação ao processo de ETU_2 , à medida que se aumenta a concentração do íon dopante.

Analisando os dois processos simultaneamente, constata-se que o comprimento de onda de excitação em 980nm é adequado no bombeamento do sistema Er:YLF para a ação laser em 2,8 μ m, uma vez que são observados valores baixos para os processos de ESA e ETU_2 nas várias concentrações de Er^{3+} e, principalmente, corresponde a um dos máximos da banda de absorção óptica.

Além disso, analisando o comportamento do processo ESA, ilustrado no gráfico da FIG. 6.45, observa-se que o máximo da curva desse processo se desloca para comprimentos de onda de excitação maiores à medida que o sistema se torna mais concentrado. Desse modo, foram obtidos os comprimentos de onda de excitação médios com relação à concentração de Er^{3+} os quais são apresentados na TAB. 6.8.

TAB. 6.8. Comprimentos de onda de excitação médios das curvas do processo ESA.

Concentração de Er^{3+} no sistema (mol%)	Comprimento de onda de excitação médio (nm)
1,7	971,16
5	971,78
15	972,55
40	972,74

Esse deslocamento é explicado pelo aumento da sobreposição existente entre os espectros de absorção óptica fundamental ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) (FIG. 6.44) e da absorção de estado excitado da transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ obtido da literatura^{124, 125, 126}, de tal modo que, a área de sobreposição desses espectros cresce para comprimentos de onda maiores à medida que o sistema se torna mais concentrado, conforme ilustram os gráficos da FIG. 6.46. Vale ressaltar que para efeito de comparação, os espectros apresentados nessa figura foram normalizados.

FIG. 6.46. Espectros normalizados da absorção óptica fundamental ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) para as concentrações de 1,7; 5; 15 e 40mol% de Er^{3+} e da absorção de estado excitado ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$).

6.4.1. Determinação das taxas de transferência de energia no sistema Er:YLF

Conforme foi descrito anteriormente, o sistema Er:YLF apresenta três processos de transferência de energia fundamentais para a eficiência da emissão luminosa em 2,8 μ m. Esses processos estão relacionados com as transferências de energia por conversão ascendente (ETU₁ e ETU₂) inerentes aos níveis laser inferior (⁴I_{13/2}) e superior (⁴I_{11/2}), respectivamente, bem como a relaxação cruzada (CR) referente ao nível ⁴S_{3/2} e que popula o nível laser inferior (⁴I_{13/2}) mediante uma transição proveniente do estado fundamental (⁴I_{15/2}), conforme ilustra o desenho esquemático da FIG. 6.33.

Inicialmente será estudado o processo de relaxação cruzada (CR) e, posteriormente, os processos de conversão ascendente ETU₁ e ETU₂, a fim de serem determinadas suas respectivas taxas de transferência de energia com relação à variação da concentração de Er³⁺.

6.4.1.1. Taxa de transferência de energia da relaxação cruzada

Para serem determinadas as taxas de transferência de energia do processo de relaxação cruzada, inicialmente foram utilizados os valores medidos dos tempos de vida total (τ_{TOTAL}) do nível ⁴S_{3/2}, obtidos a partir das curvas de decaimento luminescente da emissão em 556nm com excitações laser pulsadas seletivas na transição ⁴I_{15/2} → ⁴S_{3/2} nos cristais de YLF dopados com Er³⁺ nas concentrações de 1,7; 5; 15 e 40mol%, as quais foram apresentadas nos gráficos da FIG. 6.34.

As taxas de transferência de energia do processo de relaxação cruzada (K_{CR}) foram calculadas utilizando-se a expressão:

$$K_{CR} = \frac{1}{\tau_{TOTAL}} - \frac{1}{\tau_D} \quad (6.29)$$

onde τ_{TOTAL} é o tempo de vida total do nível ⁴S_{3/2} variando-se a concentração do Er³⁺ e τ_D é o tempo de vida intrínseco do nível ⁴S_{3/2} obtido para o cristal de Er(0,1mol%):YLF e corresponde a 400 μ s^{26, 27, 112}.

Portanto, na TAB. 6.9 são apresentados os valores calculados de K_{CR} , bem como os tempos de vida total (τ_{TOTAL}) do nível ⁴S_{3/2} variando a concentração de Er³⁺ no YLF obtidos dos gráficos da FIG. 6.34.

TAB. 6.9. Taxas de transferência de energia do processo de relaxação cruzada (K_{CR}) e seus respectivos tempos de vida total (τ_{TOTAL}) do nível $^4S_{3/2}$ variando a concentração de Er^{3+} no YLF.

Concentração de Er^{3+} (mol%)	τ_{TOTAL} (μs)	K_{CR} (s^{-1})
1,7	274 ± 2	1150 ± 27
5	$62,7 \pm 0,9$	$(134,5 \pm 2,3) \times 10^2$
15	$12,2 \pm 0,2$	$(79,5 \pm 1,3) \times 10^3$
40	$0,61 \pm 0,01$	$(163,7 \pm 2,6) \times 10^4$

De posse dos valores obtidos para K_{CR} demonstrados na TAB. 6.9, foi possível gerar o gráfico da FIG. 6.47.

FIG. 6.47. Taxa de transferência de energia do processo de relaxação cruzada (K_{CR}) com relação à variação da concentração de Er^{3+} no YLF.

No gráfico da FIG. 6.47 são ilustradas duas curvas ajustadas utilizando uma função de potência do tipo $K_{CR} = b[Er]^c$, sendo que a curva tracejada foi realizada para $c = 2$ e representa o comportamento esperado do processo de relaxação cruzada, pois envolve a interação entre dois íons. No entanto, verifica-se que a curva sólida descreve o comportamento real do processo, obtendo-se um expoente ajustado de $c = (3,07 \pm 0,09)$.

Dessa forma, verifica-se que para sistemas altamente concentrados de Er^{3+} , a taxa da relaxação cruzada (K_{CR}) desvia do comportamento esperado e cujo acréscimo observado está relacionado com os processos não randômicos de migração rápida da excitação que auxiliam a transferência de energia por relaxação cruzada.

6.4.1.2. Taxas de transferência de energia dos processos de conversão ascendente por ETU

Para serem determinadas as taxas de transferência de energia dos processos de conversão ascendente (ETU_1 e ETU_2), inicialmente foram obtidas as curvas de decaimento luminescente das emissões em 1600nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e 2730nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) do Er^{3+} no YLF nas concentrações de 1,7; 5; 15 e 40mol%, utilizando o sistema de espectroscopia de emissão luminosa com resolução temporal de 10ns (seção 4.2.2) com excitações laser pulsadas e seletivas diretamente nos níveis $^4I_{11/2}$ (972nm) e $^4I_{13/2}$ (1490nm) com energia de aproximadamente 4mJ.

Posteriormente, essas curvas foram ajustadas pela expressão do modelo de Burshtein, levando-se em conta a alteração matemática na expressão original conforme foi demonstrada na equação 6.27 e cujos parâmetros ajustados ($\tau_{DESCIDA}$ e γ) estão relacionados com o tempo de vida total do nível (τ_{TOTAL}), conforme foi apresentada na equação 6.28, lembrando-se que:

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - \overline{W}t - \gamma\sqrt{t}\right) = \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau_{DESCIDA}}\right)t - \gamma\sqrt{t}\right]$$

$$\text{onde } \frac{1}{\tau_{DESCIDA}} = \frac{1}{\tau_D} + \overline{W} \quad \text{e} \quad \frac{1}{\tau_{TOTAL}} = \frac{1}{\tau_{DESCIDA}} + \gamma^2$$

Os gráficos das FIG. 6.48 e 6.49 ilustram as curvas dos decaimentos luminescentes dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ nas diferentes concentrações de Er^{3+} no YLF, bem como as melhores curvas ajustadas utilizando-se a equação 6.27 com seus parâmetros ajustados ($\tau_{DESCIDA}$ e γ) e seus respectivos tempos de vida total (τ_{TOTAL}) que foram obtidos a partir da equação 6.28.

Vale ressaltar que os eixos das ordenadas desses gráficos foram apresentados na escala logarítmica a fim de se ilustrar melhor os ajustes realizados, bem como o fato de que o comportamento do decaimento luminescente não ser descrito por uma função exponencial simples de 1ª ordem.

FIGURA 6.48. Curvas de decaimento luminescente do nível $4I_{11/2}$ do Er^{3+} no YLF com seus respectivos parâmetros ajustados ($\tau_{DESCIDA}$ e γ), bem como os tempos de vida total (τ_{TOTAL}) para as seguintes concentrações de Er^{3+} : (a) 1,7mol%; (b) 5mol%; (c) 15mol% e (d) 40mol%.

FIGURA 6.49. Curvas de decaimento luminescente do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} no YLF com seus respectivos parâmetros ajustados ($\tau_{DESCIDA}$ e γ), bem como os tempos de vida total (τ_{TOTAL}) para as seguintes concentrações de Er^{3+} : (a) 1,7mol%; (b) 5mol%; (c) 15mol% e (d) 40mol%.

Primeiramente, foram determinadas as taxas de transferência de energia do processo de conversão ascendente ETU_2 que está relacionado com o nível laser superior ($^4I_{11/2}$) e corresponde a transição ($^4I_{11/2} ; ^4I_{11/2}$) $\rightarrow$ ($^4I_{15/2} ; ^4S_{3/2}$).

Para isso, foram utilizadas as curvas de decaimento luminescente da emissão em 556nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) nos cristais de YLF dopados com Er^{3+} nas concentrações de 1,7; 5; 15 e 40mol%, mediante as excitações laser pulsadas e seletivas em 973nm (nível $^4I_{11/2}$), uma vez que nesse comprimento de onda de excitação o processo de ETU_2 apresentou maior intensidade com relação ao processo ESA (seção 6.4).

Essas curvas de decaimento luminescente do nível $^4S_{3/2}$ foram ajustadas pela expressão 6.30¹¹⁸ que inclui um termo exponencial relacionado com o decaimento total do nível aceitador $^4S_{3/2}$, representado por τ_1 , e um termo característico do modelo de Burshtein que inclui o parâmetro de transferência de energia γ e o tempo de vida total do nível doador $^4I_{11/2}$ (τ_2) que é observado pela excitação direta deste nível, ou seja:

$$\phi(t) = \phi(0) + A_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_1 \left\{ \exp\left[\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - \gamma\sqrt{t}\right] - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right\} \quad (6.30)$$

onde A_0 e A_1 estão relacionados com as amplitudes dos processos ESA e ETU_2 e τ_1 e τ_2 são os tempos de vida total dos níveis $^4S_{3/2}$ e $^4I_{11/2}$, respectivamente.

Como exemplo, é ilustrada na FIG. 6.50 a curva de decaimento luminescente do nível $^4S_{3/2}$ em 556nm no cristal de $Er(15mol\%):YLF$ e a melhor curva ajustada utilizando a equação 6.30 com o respectivo parâmetro ajustado γ . Cumpre consignar que os tempos de vida total τ_1 e τ_2 foram mantidos constantes no ajuste e são obtidos dos gráficos das FIG. 6.34 e 6.48 mediante a excitação direta dos níveis $^4S_{3/2}$ e $^4I_{11/2}$, respectivamente.

FIGURA 6.50. Curva de decaimento luminescente da emissão em 556nm no $Er(15mol\%):YLF$ com excitação em 973nm e que foi ajustada pela equação 6.30 com seus parâmetros ajustados γ .

Logo, a taxa do processo de conversão ascendente (K_2) é descrita por:

$$K_2 = \gamma^2 \quad (6.31)$$

Na TAB. 6.10 são apresentados os valores calculados de K_2 e seus respectivos parâmetros ajustados γ com relação à variação da concentração de Er^{3+} no YLF.

TAB. 6.10. Taxas de transferência de energia do processo de conversão ascendente (K_2) e os seus respectivos valores ajustados do parâmetro γ nos sistemas Er:YLF.

Concentração de Er^{3+} (mol%)	γ ($\text{s}^{-1/2}$)	K_2 (s^{-1})
1,7	$29,2 \pm 0,7$	853 ± 41
5	$39,7 \pm 0,3$	1576 ± 24
15	$67,1 \pm 0,2$	4502 ± 27
40	$147,1 \pm 0,5$	21638 ± 147

De posse dos valores calculados para a taxa de transferência de energia do processo de conversão ascendente ETU_2 , foi possível gerar o gráfico da FIG. 6.51.

FIG. 6.51. Taxa de transferência de energia do processo de conversão ascendente (K_2) com relação à variação da concentração de Er^{3+} no YLF.

Vale ressaltar que o ajuste realizado nesse gráfico corresponde a uma função de potência do tipo $K_2 = b[\text{Er}]^c$ e cujo expoente ajustado foi de $c = (1,8 \pm 0,1)$.

O resultado observado no ajuste da taxa K_2 com $c \sim 2$ indica que a transferência de energia por conversão ascendente ETU_2 é assistida pela migração da excitação entre os estados $^4\text{I}_{11/2}$ de forma randômica, condizente com o previsto teoricamente.

Para serem determinadas as taxas de transferência de energia do processo de conversão ascendente ETU_1 que está relacionado com o nível laser inferior ($^4I_{13/2}$) e corresponde à transição ($^4I_{13/2}$; $^4I_{13/2}$) $\rightarrow$ ($^4I_{15/2}$; $^4I_{9/2}$), foram obtidas as curvas de decaimento luminescente da emissão em 813nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) nos cristais de YLF dopados com Er^{3+} nas concentrações de 5; 15 e 40mol%, mediante as excitações laser pulsadas e seletivas diretamente em 1490nm (nível $^4I_{13/2}$) com uma energia de excitação de 10mJ, conforme ilustram os gráficos da FIG. 6.52.

Cumprе consignar que não foi possível obter a curva do decaimento luminescente em 813nm no $Er(1,7mol\%):YLF$, uma vez que não foi detectado sinal luminoso dessa emissão nesse cristal.

Essas curvas de decaimento luminescente em 813nm são apresentadas na FIG. 6.52 e foram ajustadas pela expressão 6.30 que agora inclui um termo exponencial relacionado com o decaimento total do nível aceitador $^4I_{9/2}$, representado por τ_1 , e um termo característico do modelo de Burshtein que inclui o parâmetro de transferência de energia γ e o tempo de vida total do nível doador $^4I_{13/2}$, denominado τ_2 , que foi observado pela excitação direta desse nível, tal que:

$$\phi(t) = \phi(0) + A_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_1 \left\{ \exp\left[\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - \gamma\sqrt{t}\right] - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right\} \quad (6.30)$$

onde A_0 e A_1 estão relacionados com as amplitudes dos processos ESA e ETU_1 e τ_1 e τ_2 são os tempos de vida total dos níveis $^4I_{9/2}$ e $^4I_{13/2}$, respectivamente.

Vale ressaltar que os tempos de vida total τ_1 e τ_2 são mantidos constantes no ajuste, de tal forma que, o tempo total do nível $^4I_{13/2}$ (τ_2) foi obtido dos gráficos da FIG. 6.49 e o tempo de vida total do nível $^4I_{9/2}$ (τ_1) foi medido obtendo-se os seguintes valores: $\tau_1 = 6,7\mu s$ (5mol% Er:YLF); $6,1\mu s$ (15mol% Er:YLF) e $4,8\mu s$ (40mol% Er:YLF).

Além disso, foi observado no cristal de Er:YLF para as concentrações de 5; 15 e 40mol% um aumento do tempo de decaimento do nível $^4I_{9/2}$ quando esse é excitado por conversão ascendente diferenciando do tempo de vida total desse nível que é da ordem de $7\mu s$ ^{26, 27, 112}, conforme ilustram os gráficos da FIG. 6.52.

Esses acréscimos, da ordem de milissegundos, são decorrentes do processo de conversão ascendente por transferência de energia (ETU_1) e apresentam características semelhantes aquelas observadas nos decaimentos luminescentes do nível $^4S_{3/2}$ com emissão em 556nm e que também é excitado indiretamente pela conversão ascendente ETU_2 .

FIGURA 6.52. Curvas dos decaimentos luminescentes da emissão em 813nm obtidas a partir da excitação em 1490nm ($^4I_{13/2}$) as quais foram ajustadas pela equação 6.30 com seus respectivos parâmetros ajustados γ para as amostras de Er^{3+} no YLF nas concentrações: (a) 5mol%; (b) 15mol% e (c) 40mol%.

Logo, a taxa do processo de conversão ascendente (K_1) é descrita por:

$$K_1 = \gamma^2 \quad (6.32)$$

Na TAB. 6.11 são apresentados os valores calculados de K_1 e seus respectivos parâmetros ajustados γ com relação à variação da concentração de Er^{3+} no YLF.

TAB. 6.11. Taxas de transferência de energia do processo de conversão ascendente (K_1) e os seus respectivos valores ajustados do parâmetro γ nos sistemas Er:YLF.

Concentração de Er^{3+} (mol%)	γ ($\text{s}^{-1/2}$)	K_1 (s^{-1})
5	$28,8 \pm 0,4$	829 ± 23
15	$66,0 \pm 0,5$	4356 ± 66
40	$109,5 \pm 0,6$	11990 ± 131

De posse dos valores calculados para a taxa de transferência de energia do processo de conversão ascendente ETU_1 , foi possível gerar o gráfico da FIG. 6.53.

FIG. 6.53. Taxa de transferência de energia do processo de conversão ascendente (K_1) com relação à variação da concentração de Er^{3+} no YLF.

No gráfico da FIG. 6.53 são ilustradas duas curvas ajustadas, sendo que a curva tracejada foi descrita por uma função de potência do tipo $K_1 = b[Er]^c$ com $c = 2$ e que descreve o comportamento esperado para o processo de conversão ascendente ETU₁. Entretanto, verifica-se que a taxa de conversão ascendente K_1 apresenta um efeito de saturação com o aumento da concentração de Er³⁺, conforme ilustra a curva sólida, de tal forma que, os resultados obtidos foram ajustados por uma função do tipo:

$$K_1 = K_{1_{\text{saturação}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{[Er]}{[Er]_{\text{crítica}}}\right) \right]^2 \quad (6.33)$$

Essa expressão representa o comportamento de saturação levando-se em conta pares de íons excitados que se encontram a uma determinada distância crítica de interação, tal que, $K_{1_{\text{saturação}}}$ é a taxa saturada da transferência de energia do processo ETU₁ e $[Er]_{\text{crítica}}$ é a concentração crítica de Er³⁺ que está relacionada com o raio crítico de interação desse processo. Vale ressaltar que os valores obtidos a partir do melhor ajuste (curva sólida) são: $K_{1_{\text{saturação}}} = (16307 \pm 264) \text{ s}^{-1}$ e $[Er]_{\text{crítica}} = (20,5 \pm 0,4) \text{ mol\%}$.

De posse das taxas de transferência de energia dos processos de conversão ascendente (K_1 e K_2) e de relaxação cruzada (K_{CR}) obtidas no presente trabalho é possível realizar comparações com os resultados apresentados na literatura^{26, 27} e cujos valores são descritos em cm^3/s , uma vez que estão relacionados com a densidade dos íons dopante na amostra N (íons/ cm^3).

Verifica-se que a relação entre as taxas de transferência de energia apresentadas na literatura (w_{K1} , w_{K2} e w_{CR}) em cm^3/s e as que foram obtidas nesse trabalho (K_1 , K_2 e K_{CR}) em s^{-1} podem estar relacionadas utilizando a seguinte expressão:

$$K_i = N w_{Ki} \quad (6.34)$$

onde i é o processo de transferência de energia (ETU₁, ETU₂ ou CR).

Desse modo, os valores das taxas de transferência de energia descritos na literatura^{26, 27} podem ser transformados em s^{-1} e comparados com os nossos valores medidos, conforme ilustra a TAB. 6.12. Cumpre considerar que 15mol% de Er³⁺ no YLF corresponde a uma densidade de íons dopantes de $N = 2,12 \times 10^{21}$ (íons de Er³⁺ / cm^3).

Tabela. 6.12. Comparações entre os resultados das taxas dos processos de conversão ascendente (ETU_1 e ETU_2) e relaxação cruzada (CR) apresentados na literatura ^{26, 27} e os obtidos no presente trabalho.

Resultados obtidos da literatura				Resultados do trabalho		
Processo	Taxa (cm^3/s)	Taxa (s^{-1})	Tempo (μs)	Processo	Taxa (s^{-1})	Tempo (μs)
ETU_1	3×10^{-17}	63600	15,7	ETU_1	4356	230
ETU_2	$1,8 \times 10^{-17}$	38160	26,2	ETU_2	4502	222
CR	20×10^{-17}	424000	2,4	CR	79500	13

Comparando os resultados apresentados na literatura (em s^{-1}) com os obtidos no presente trabalho para a concentração de 15mol% de Er^{3+} no YLF observa-se que as taxas w_{K1} , w_{K2} e w_{CR} são maiores por fatores 15, 8 e 5 vezes, respectivamente.

Uma possível explicação para essa divergência está no fato de que os resultados apresentados na literatura foram obtidos de forma indireta mediante a excitação do nível $^4I_{9/2}$ em 795nm ou 810nm, diferenciando das medidas realizadas nesse trabalho onde foram excitados seletivamente os níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$, obtendo-se de forma direta o comportamento da luminescência por conversão ascendente.

6.5. Estudos das transferências de energia no Er:YLF utilizando a técnica de “pump-probe”

Por intermédio da técnica de “pump-probe”, descrita na seção 4.2.3, foi possível ampliar os estudos das transferências de energia entre os íons de Er^{3+} no YLF, uma vez que, por essa técnica, o meio se encontra altamente excitado pelo bombeamento contínuo do laser de diodo em 980,6nm (“pump”), juntamente com as excitações laser pulsadas (“probe”) dos níveis laser superior ($^4\text{I}_{11/2}$) e inferior ($^4\text{I}_{13/2}$) do Er^{3+} , correspondendo aos comprimentos de onda de excitação em 972nm e 1490nm, respectivamente, com energia de bombeamento de 4mJ obtida na saída do feixe de fibras ópticas utilizado.

Para a realização desse estudo, foram obtidas as curvas de decaimento luminescente das emissões em 1600nm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e 2730nm ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) do Er^{3+} no YLF para as concentrações de 1,7; 5; 15 e 40mol%, variando a potência de bombeamento do laser de diodo de zero (somente com o laser pulsado) até 3,2W medido na saída da fibra óptica.

Essas curvas de decaimento luminescente foram ajustadas pela expressão do modelo de Burshtein incluindo a alteração matemática descrita na equação 6.27, uma vez que no sistema Er:YLF são observados mecanismos de migração da excitação do doador apresentados na seção 6.3, bem como, processos de conversão ascendente por transferência de energia (ETU), cuja emissão principal encontra-se em 556nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), conforme foi descrito na seção 6.4.

Como exemplo, são ilustradas na FIG. 6.54 duas curvas de decaimento luminescente das emissões em 2730nm e 1600nm no cristal de Er(5mol%):YLF e suas melhores curvas ajustadas utilizando a equação 6.27 com seus respectivos parâmetros ajustados τ_{DESCIDA} e γ .

Cumprе lembrar que o tempo de vida total do nível (τ_{TOTAL}) está relacionado com os parâmetros ajustados (τ_{DESCIDA} e γ) conforme equação 6.28, sendo que τ_{DESCIDA} corresponde à componente exponencial do tempo de decaimento e γ^2 representa a taxa de transferência de energia.

FIGURA 6.54. Curvas de decaimento luminescente das emissões em 2730nm e 1600nm no Er(5mol%):YLF utilizando a técnica de “pump-probe” as quais foram ajustadas utilizando a equação 6.27 e obtidos seus respectivos parâmetros ajustados ($\tau_{DESCIDA}$ e γ).

Nas TAB. 6.13 a 6.16 são apresentados os valores dos parâmetros $\tau_{DESCIDA}$ e γ que foram obtidos dos melhores ajustes realizados nas curvas de decaimento luminescente das emissões em 1600nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e 2730nm (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) do Er^{3+} no YLF nas concentrações de 1,7; 5; 15 e 40mol%, variando a potência de bombeamento contínuo do laser de diodo, bem como os tempos de vida total (τ_{TOTAL}) utilizando a equação 6.28.

TABELA 6.13. Valores dos parâmetros $\tau_{DESCIDA}$ e γ que foram obtidos dos melhores ajustes realizados nas curvas dos decaimentos luminescentes das emissões em 1600nm e 2730nm no cristal de Er(1,7mol%):YLF, variando a potência de bombeamento contínuo do laser de diodo, bem como os tempos de vida total (τ_{TOTAL}) calculados utilizando-se a equação 6.28.

Er (1,7mol%) : YLF			
Laser pulsado: $\lambda_{excitação} = 972\text{nm}$			
Laser contínuo: $\lambda_{excitação} = 980,6\text{nm}$			
Emissão = 2730nm			
Transição: $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$			
Potência do diodo (W)	$\tau_{DESCIDA}$ (ms)	γ ($s^{-1/2}$)	τ_{TOTAL} (ms)
0,00	$4,35 \pm 0,06$	$0,43 \pm 0,3$	$4,35 \pm 0,06$
0,05	$4,26 \pm 0,08$	$0,3 \pm 0,4$	$4,26 \pm 0,08$
0,27	$4,52 \pm 0,08$	$1,1 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,1$
0,70	$4,65 \pm 0,09$	$1,4 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,1$
0,92	$4,59 \pm 0,09$	$1,6 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,1$
1,14	$4,36 \pm 0,09$	$0,1 \pm 0,5$	$4,36 \pm 0,09$
1,35	$4,31 \pm 0,09$	$0,5 \pm 0,5$	$4,31 \pm 0,09$
1,60	$4,55 \pm 0,09$	$1,6 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,1$
2,20	$4,47 \pm 0,07$	$0,8 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,1$
3,20	$4,52 \pm 0,07$	$1,3 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,1$
Laser pulsado: $\lambda_{excitação} = 1490\text{nm}$			
Laser contínuo: $\lambda_{excitação} = 980,6\text{nm}$			
Emissão = 1600nm			
Transição: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$			
Potência do diodo (W)	$\tau_{DESCIDA}$ (ms)	γ ($s^{-1/2}$)	τ_{TOTAL} (ms)
0,00	$12,3 \pm 0,1$	$0,48 \pm 0,07$	$12,3 \pm 0,1$
0,05	$13,17 \pm 0,08$	$0,63 \pm 0,06$	$13,1 \pm 0,1$
0,27	$13,78 \pm 0,06$	$0,64 \pm 0,05$	$13,7 \pm 0,1$
0,70	$13,96 \pm 0,06$	$0,57 \pm 0,05$	$13,9 \pm 0,1$
1,14	$13,76 \pm 0,07$	$0,57 \pm 0,07$	$13,7 \pm 0,1$
1,60	$14,7 \pm 0,1$	$0,88 \pm 0,08$	$14,5 \pm 0,1$
2,20	$14,42 \pm 0,06$	$0,64 \pm 0,05$	$14,3 \pm 0,1$
2,74	$15,20 \pm 0,08$	$1,42 \pm 0,06$	$14,7 \pm 0,1$
3,20	$14,69 \pm 0,07$	$0,96 \pm 0,06$	$14,5 \pm 0,1$

TABELA 6.14. Valores dos parâmetros $\tau_{DESCIDA}$ e γ que foram obtidos dos melhores ajustes realizados nas curvas dos decaimentos luminescentes das emissões em 1600nm e 2730nm no cristal de Er(5mol%):YLF, variando a potência de bombeamento contínuo do laser de diodo, bem como os tempos de vida total (τ_{TOTAL}) calculados utilizando-se a equação 6.28.

Er (5mol%) : YLF			
Laser pulsado: $\lambda_{excitação} = 972\text{nm}$			
Laser contínuo: $\lambda_{excitação} = 980,6\text{nm}$			
Emissão = 2730nm			
Transição: $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$			
Potência do diodo (W)	$\tau_{DESCIDA}$ (ms)	γ ($s^{-1/2}$)	τ_{TOTAL} (ms)
0,00	$5,28 \pm 0,04$	$2,4 \pm 0,1$	$5,12 \pm 0,05$
0,05	$5,24 \pm 0,04$	$2,4 \pm 0,2$	$5,09 \pm 0,06$
0,27	$5,49 \pm 0,06$	$3,0 \pm 0,2$	$5,23 \pm 0,09$
0,70	$5,66 \pm 0,05$	$3,6 \pm 0,2$	$5,27 \pm 0,08$
0,92	$6,03 \pm 0,07$	$4,5 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,1$
1,14	$6,08 \pm 0,08$	$4,7 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,1$
1,35	$6,12 \pm 0,07$	$4,8 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,1$
1,60	$6,04 \pm 0,08$	$4,7 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,1$
2,20	$6,22 \pm 0,09$	$5,1 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,1$
3,20	$6,25 \pm 0,08$	$5,7 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,1$
Laser pulsado: $\lambda_{excitação} = 1490\text{nm}$			
Laser contínuo: $\lambda_{excitação} = 980,6\text{nm}$			
Emissão = 1600nm			
Transição: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$			
Potência do diodo (W)	$\tau_{DESCIDA}$ (ms)	γ ($s^{-1/2}$)	τ_{TOTAL} (ms)
0,00	$23,9 \pm 0,2$	$4,17 \pm 0,07$	$16,9 \pm 0,3$
0,05	$23,5 \pm 0,1$	$4,21 \pm 0,04$	$16,6 \pm 0,2$
0,27	$22,1 \pm 0,1$	$4,00 \pm 0,05$	$16,3 \pm 0,2$
0,70	$20,4 \pm 0,1$	$4,26 \pm 0,05$	$14,9 \pm 0,1$
1,14	$20,3 \pm 0,1$	$4,47 \pm 0,06$	$14,4 \pm 0,1$
1,60	$19,4 \pm 0,1$	$4,77 \pm 0,05$	$13,5 \pm 0,1$
2,20	$18,5 \pm 0,1$	$4,70 \pm 0,06$	$13,1 \pm 0,1$
2,74	$18,0 \pm 0,1$	$4,79 \pm 0,06$	$12,7 \pm 0,1$
3,20	$17,8 \pm 0,1$	$4,89 \pm 0,06$	$12,5 \pm 0,1$

TABELA 6.15. Valores dos parâmetros $\tau_{DESCIDA}$ e γ que foram obtidos dos melhores ajustes realizados nas curvas dos decaimentos luminescentes das emissões em 1600nm e 2730nm no cristal de Er(15mol%):YLF, variando a potência de bombeamento contínuo do laser de diodo, bem como os tempos de vida total (τ_{TOTAL}) calculados utilizando-se a equação 6.28.

Er (15mol%) : YLF			
Laser pulsado: $\lambda_{excitação} = 972\text{nm}$			
Laser contínuo: $\lambda_{excitação} = 980,6\text{nm}$			
Emissão = 2730nm			
Transição: $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$			
Potência do diodo (W)	$\tau_{DESCIDA}$ (ms)	γ ($\text{s}^{-1/2}$)	τ_{TOTAL} (ms)
0,00	$7,55 \pm 0,07$	$7,9 \pm 0,1$	$5,13 \pm 0,07$
0,05	$7,75 \pm 0,09$	$8,3 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,1$
0,27	$8,15 \pm 0,09$	$8,7 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,1$
0,70	$8,9 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,1$
0,92	$9,6 \pm 0,2$	$10,4 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,1$
1,14	$10,0 \pm 0,2$	$11,0 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,1$
1,35	$10,2 \pm 0,2$	$11,0 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,1$
1,60	$10,0 \pm 0,2$	$11,2 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,1$
2,20	$11,0 \pm 0,2$	$12,4 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,1$
3,20	$11,7 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,1$
Laser pulsado: $\lambda_{excitação} = 1490\text{nm}$			
Laser contínuo: $\lambda_{excitação} = 980,6\text{nm}$			
Emissão = 1600nm			
Transição: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$			
Potência do diodo (W)	$\tau_{DESCIDA}$ (ms)	γ ($\text{s}^{-1/2}$)	τ_{TOTAL} (ms)
0,00	$29,8 \pm 0,3$	$3,67 \pm 0,08$	$21,3 \pm 0,4$
0,05	$29,5 \pm 0,3$	$3,90 \pm 0,07$	$20,4 \pm 0,4$
0,27	$25,5 \pm 0,2$	$4,77 \pm 0,07$	$16,1 \pm 0,3$
0,70	$23,0 \pm 0,3$	$5,38 \pm 0,09$	$13,8 \pm 0,3$
1,14	$20,8 \pm 0,2$	$5,87 \pm 0,09$	$12,1 \pm 0,2$
1,60	$18,2 \pm 0,2$	$6,16 \pm 0,09$	$10,8 \pm 0,2$
2,20	$18,0 \pm 0,2$	$6,52 \pm 0,09$	$10,2 \pm 0,2$
2,74	$17,7 \pm 0,2$	$6,76 \pm 0,08$	$9,8 \pm 0,2$
3,20	$16,1 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,2$

TABELA 6.16. Valores dos parâmetros $\tau_{DESCIDA}$ e γ que foram obtidos dos melhores ajustes realizados nas curvas dos decaimentos luminescentes das emissões em 1600nm e 2730nm no cristal de Er(40mol%):YLF, variando a potência de bombeamento contínuo do laser de diodo, bem como os tempos de vida total (τ_{TOTAL}) calculados utilizando-se a equação 6.28.

Er (40mol%) : YLF			
Laser pulsado: $\lambda_{excitação} = 972\text{nm}$			
Laser contínuo: $\lambda_{excitação} = 980,6\text{nm}$			
Emissão = 2730nm			
Transição: $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$			
Potência do diodo (W)	$\tau_{DESCIDA}$ (ms)	γ ($\text{s}^{-1/2}$)	τ_{TOTAL} (ms)
0,00	$22,5 \pm 0,4$	$24,8 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
0,05	$22,7 \pm 0,9$	$25,7 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$
0,27	$22,8 \pm 0,8$	$26,7 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
0,70	23 ± 1	$27,7 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$
0,92	24 ± 1	$27,9 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$
1,14	25 ± 1	$29,2 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$
1,35	25 ± 1	$29,7 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$
1,60	26 ± 2	$30,5 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$
2,20	32 ± 2	$32,7 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$
3,20	32 ± 3	$32,3 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$

Laser pulsado: $\lambda_{excitação} = 1490\text{nm}$			
Laser contínuo: $\lambda_{excitação} = 980,6\text{nm}$			
Emissão = 1600nm			
Transição: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$			
Potência do diodo (W)	$\tau_{DESCIDA}$ (ms)	γ ($\text{s}^{-1/2}$)	τ_{TOTAL} (ms)
0,00	$15,6 \pm 0,3$	$9,0 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,2$
0,05	$13,4 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,2$
0,27	$11,4 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,2$
0,70	$11,7 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,2$
1,14	$8,8 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,2$	$5,9 \pm 0,2$
1,60	$8,4 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$
2,20	$7,0 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,2$
2,74	$8,6 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,3$	$5,9 \pm 0,2$
3,20	$6,4 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,2$

Utilizando-se os resultados apresentados nas TAB. 6.13 a 6.16, foi possível elaborar os gráficos da FIG. 6.55 os quais ilustram os tempos de vida total (τ_{TOTAL}) dos níveis $^4I_{11/2}$ (1600nm) e $^4I_{13/2}$ (2730nm) com relação à variação da concentração do Er^{3+} para determinadas potências de bombeamento contínuo do laser de diodo em 980,6nm.

FIGURA 6.55. Tempos de vida total (τ_{TOTAL}) dos níveis $^4I_{11/2}$ (1600nm) e $^4I_{13/2}$ (2730nm) do Er^{3+} no YLF obtidas a partir da equação 6.28 e utilizando a técnica de “pump-probe”, variando a concentração de Er^{3+} e a potência de bombeamento contínuo do laser de diodo.

Analisando os resultados obtidos nos gráficos da FIG. 6.55, são verificados acréscimos nos tempos de vida total dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ para os sistemas que apresentam concentrações de Er^{3+} até 15mol% e que são excitados somente pelo bombeamento laser pulsado (potência do laser de diodo é igual a zero).

Esses aumentos observados nos tempos de vida são decorrentes da migração da excitação entre os íons de Er^{3+} , uma vez que os processos de conversão ascendente (ETU_1 e ETU_2) e de relaxação cruzada (CR) retiram populações dos níveis laser superior e inferior, diminuindo seus tempos de vida total.

Por outro lado, verifica-se que os processos de conversão ascendente ETU_1 e ETU_2 tornam-se mais efetivos com o aumento da potência do laser de diodo, resultando na redução do efeito resultante da migração da excitação e, conseqüentemente, na diminuição dos tempos de vida total dos níveis laser $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$.

Verifica-se que esses efeitos que resultam na diminuição dos tempos de vida total dos níveis laser são mais pronunciados para o nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , sendo que para o cristal de $Er(15mol\%):YLF$ o tempo de vida total reduz de 21,3ms (potência do diodo igual a zero) para 9,2ms (potência do diodo igual a 3,2W).

Outro efeito observado nos gráficos da FIG. 6.55 está relacionado com as diminuições dos tempos de vida total dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ nos sistemas altamente concentrados (40mol%) e que são explicadas pela extinção da luminescência desses níveis laser devido ao processo de “quenching”.

Utilizando os resultados obtidos para os tempos de vida total (τ_{TOTAL}) dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ os quais foram descritos nas TAB. 6.13 a 6.16, foi possível determinar a razão

$$R = \left(\frac{\beta_{21}}{\tau_2} + w_{nr} \right) \tau_1$$

que foi definida na seção 6.2 pela equação 6.6 e que estabelece um

critério para a verificação da inversão de população entre os níveis laser quando o sistema é bombeado continuamente, tal que τ_1 e τ_2 referem-se aos níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} , respectivamente.

No entanto, para uma melhor análise e compreensão dos resultados obtidos no sistema $Er:YLF$ mediante a técnica de “pump-probe”, foram realizadas as normalizações

$$das\ razões\ R,\ tal\ que,\ R_{normalizado} = \frac{R(W)}{R(0)},$$

onde $R(W)$ representa a razão R variando-se a

potência do laser de diodo e $R(0)$ corresponde à razão R para potência zero do diodo (somente com o laser pulsado).

Os resultados obtidos do cálculo da razão normalizada ($R_{normalizado}$) são apresentados no gráfico da FIG. 6.56.

FIG. 6.56. Valores da razão $R_{normalizado}$ variando-se as concentrações de Er^{3+} no YLF e da potencia de bombeamento contínuo do laser de diodo mediante a técnica de “pump-probe”.

Primeiramente, observa-se que o aumento da concentração de Er^{3+} no sistema YLF favorece a inversão de população, já que a razão $R_{normalizado}$ torna-se cada vez menor. No entanto, essa observação não é válida para sistemas com concentrações altas (40mol%) na qual se verifica um acréscimo de razão $R_{normalizado}$ decorrente do processo de “quenching” de luminescência.

Além disso, verifica-se que o aumento da potência de bombeamento do laser contínuo favorece a inversão de população entre os níveis laser, obtendo-se uma maior variação no sistema Er(15mol%):YLF.

Desse modo, conclui-se, a partir desse critério, que os sistemas com concentrações da ordem de 15mol% de Er^{3+} são mais favoráveis para a operação laser em $2,8\mu m$ do Er^{3+} no YLF em regime contínuo. Porém, vale ressaltar que esse critério é restrito, uma vez que não estão incluídos os processo de conversão ascendente presentes no sistema Er:YLF, além disso, esse critério não leva em conta a amplitude da inversão de população obtida.

Entretanto, na seção subsequente serão solucionadas as equações de taxa do sistema Er:YLF onde serão incluídas as taxas de transferências de energia medidas (K_1 , K_2 e K_{CR}) e cujos resultados irão mostrar corretamente a evolução das populações dos níveis laser a fim de serem avaliadas as concentrações ótimas que maximizam a inversão de população para a ação laser em $2,8\mu m$ do Er^{3+} no YLF.

6.6. Soluções das equações de taxa dos sistemas

Com o objetivo de compreender ainda mais os meios laser ativos, principalmente aqueles que apresentaram os melhores resultados de inversão de população (Er:YLF, Er:Nd:YLF, Ho:Eu:YLF e Ho:Nd:YLF) conforme foi descrito na seção 6.3.3 e compará-los com os resultados obtidos até o presente momento, foram solucionadas as equações de taxa desses sistemas quando se encontram sob bombeamento contínuo.

As equações de taxa desses sistemas serão apresentadas nas seções subseqüentes e foram resolvidas utilizando o método numérico de solução de equações diferenciais denominado Runge-Kutta de 4ª ordem (APÊNDICE E) ¹²⁷⁻¹³⁰, cuja rotina computacional foi desenvolvida pelo Dr. André Felipe Henriques Librantz utilizando o programa de processamento de dados Scilab 3.1.1 da INRIA e ENPC disponibilizado na rede mundial (“web”).

A meta principal desse estudo foi observar as evoluções das populações dos primeiros estados excitados dos íons de Er^{3+} e Ho^{3+} , as quais estão relacionadas com as concentrações dos íons ativadores e desativadores e com a intensidade de bombeamento, a fim de serem determinadas as inversões das populações entre os níveis laser superior e inferior e, conseqüentemente, estimar o ganho do meio laser.

Vale ressaltar que os resultados que serão apresentados a seguir, tais como, a inversão de população e a densidade de população invertida, não foram obtidos experimentalmente, tratando-se de simulações computacionais.

6.6.1. Sistema Er:YLF

Conforme foi descrito na seção 6.4, os sistemas laser ativados pelo íon de Er^{3+} apresentam processos de transferência de energia por conversão ascendente da excitação, denominados ETU_1 e ETU_2 , e por relaxação cruzada (CR) os quais são fundamentais para a emissão laser em $2,8\mu\text{m}$ do Er^{3+} .

Na FIG. 6.57 é ilustrado o diagrama esquemático dos níveis de energia do Er^{3+} no YLF, no qual são apresentados os processos de conversão ascendente por ESA e ETU durante o bombeamento na região de 980nm (diretamente no nível $^4\text{I}_{11/2}$), bem como o processo de relaxação cruzada (CR).

FIGURA 6.57. Representação esquemática dos níveis de energia do Er^{3+} no YLF ilustrando os processos de conversão ascendente ESA e ETU (ETU_1 e ETU_2) e de relaxação cruzada (CR) quando o sistema é bombeado na região de 980nm. Nessa figura também são classificados os níveis eletrônicos (n_1 , n_2 , n_3 e n_4) os quais foram utilizados nas equações de taxa do sistema.

As equações de taxa do sistema Er:YLF são descritas a seguir, ressaltando-se que as populações dos níveis (n_i) foram normalizadas pela concentração do íon ativador

(N_0), de tal forma que, as equações são expressas em s^{-1} e $\sum_{i=1}^4 n_i = 1$.

$$\frac{dn_1}{dt} = -R_p n_1 + A_{41} n_4 + A_{31} n_3 + K_2 n_3^2 + K_1 n_2^2 + \frac{1}{t_2} n_2 - K_{CR} n_4 n_1$$

$$\frac{dn_2}{dt} = A_{32} n_3 + w_{32} n_3 - \frac{1}{t_2} n_2 - 2K_1 n_2^2 + K_{CR} n_4 n_1 + A_{42} n_4$$

$$\frac{dn_3}{dt} = R_p n_1 + A_{43} n_4 - 2K_2 n_3^2 + K_1 n_2^2 - \frac{1}{t_3} n_3 - 1,67 R_p n_3 + K_{CR} n_4 n_1$$

$$\frac{dn_4}{dt} = 1,67 R_p n_3 - K_{CR} n_4 n_1 + K_2 n_3^2 - \frac{1}{t_4} n_4$$

As constantes apresentadas nas equações de taxas são descritas por:

- R_p é a taxa de bombeamento em s^{-1} e está relacionada com a intensidade de bombeamento contínuo absorvida (I_p) em W/cm^2 a partir da seguinte expressão:

$$R_p = I_p \sigma_{abs} \frac{\lambda}{hc} \quad (6.35)$$

onde λ é o comprimento de onda da excitação, σ_{abs} é a seção de choque de absorção correspondente ao comprimento de onda de bombeamento, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz.

Para o comprimento de onda de excitação em 972nm, o qual está relacionando com o valor máximo da seção de choque de absorção e que corresponde a $\sigma_{abs} = 1,14 \times 10^{-20} cm^2$, conforme ilustra o gráfico da FIG. 5.10, foi possível estabelecer a equivalência entre a taxa de bombeamento (R_p) em s^{-1} e a intensidade de bombeamento contínuo absorvida (I_p) em W/cm^2 utilizando a equação 6.35 e que foi apresentada na TAB. 6.17 para alguns valores de R_p .

Tabela 6.17. Relação de equivalência entre a taxa de bombeamento (R_p) em s^{-1} e a intensidade de bombeamento contínuo absorvida (I_p) em W/cm^2 , que foram obtidas a partir da equação 6.35.

$R_p (s^{-1})$	$I_p (kW/cm^2)$	$R_p (s^{-1})$	$I_p (kW/cm^2)$
10	0,18	300	5,38
20	0,36	400	7,17
50	0,90	500	8,96
100	1,79	600	10,76
200	3,59	700	12,55

- τ_i , A_{ij} e w_{ij} representam o tempo de vida intrínseco do nível i do ativador e as probabilidades das transições radiativa e não radiativa por multifônons, respectivamente, e cujas constantes espectroscópicas são apresentadas na TAB. 6.7.
- K_1 e K_2 representam as taxas dos processos de conversão ascendente por ETU₁ e ETU₂ os quais estão relacionados com os níveis laser inferior ($^4I_{13/2}$) e superior ($^4I_{11/2}$), respectivamente e seus valores são apresentados nas FIG. 6.51 e 6.53.
- K_{CR} representa a taxa do processo de relaxação cruzada cujos resultados foram apresentados na FIG. 6.47.

- O termo $1,67 R_p n_3$ refere-se ao processo de absorção de estado excitado ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$) para o comprimento de onda de excitação em 972nm, tal que o fator multiplicativo 1,67 corresponde a razão entre as seções de choque da absorção do estado excitado e da absorção fundamental ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) nesse comprimento de onda de excitação, cujos parâmetros foram obtidos da literatura¹²⁴⁻¹²⁶.

Utilizando o método numérico de solução de equações diferenciais denominado Runge-Kutta de 4ª ordem (APÊNDICE E)¹²⁷⁻¹³⁰ foi possível solucionar as equações diferenciais desse sistema e cujos resultados correspondem às evoluções temporais das populações dos estados eletrônicos que foram simulados computacionalmente.

Vale ressaltar que a rotina computacional do programa utilizado gera uma matriz de dados cuja saída gráfica pode ser analisada no programa de tratamento de dados Origin da Microcal as quais correspondem às evoluções temporais das populações (n_i), bem como a diferença entre as populações dos níveis laser superior (n_3) e inferior (n_2) que é a medida da inversão de população normalizada ($n_3 - n_2$).

A título de exemplo, são apresentadas, nos gráficos da FIG 6.58, as saídas gráficas obtidas como soluções numéricas do sistema Er(15mol%) no YLF para uma taxa de bombeamento de $300s^{-1}$, lembrando que as populações (n_i) foram normalizadas e cuja somatória é igual a 1.

FIG. 6.58. Saída gráfica obtida como solução numérica para o sistema Er(15mol%):YLF com taxa de bombeamento de $300s^{-1}$ ilustrando as evoluções temporais das populações:

(a) n_1 ($^4I_{15/2}$); (b) n_2 ($^4I_{13/2}$); (c) n_3 ($^4I_{11/2}$); (d) n_4 ($^4S_{3/2}$); (e) é a inversão de população ($n_3 - n_2$).

Conforme pode ser observado nos gráficos da FIG. 6.58, quando o sistema é bombeado continuamente, as evoluções das populações dos níveis (n_i) estabilizam para um determinado tempo apresentando valores constantes e que, no exemplo, esse tempo é de aproximadamente 10ms.

Determinando os valores das populações dos níveis laser superior (n_3) e inferior (n_2) para essa região de estabilidade (valores constantes), foi possível calcular a diferença ($n_3 - n_2$) que corresponde a inversão de população do sistema.

Desse modo, foram obtidos os valores ($n_3 - n_2$) estabilizados para as inversões de população normalizadas do sistema Er:YLF, variando-se a concentração do ativador em 1,7; 5; 15 e 40mol%, bem como a taxa de bombeamento (R_p), conforme ilustra o gráfico da FIG. 6.59.

FIG. 6.59. Inversão de população normalizada ($n_3 - n_2$) dos níveis laser superior e inferior do sistema Er:YLF, variando a concentração do ativador (1,7; 5; 15 e 40mol%) e a taxa de bombeamento R_p em s^{-1} .

A FIG. 6.59 mostra que existem duas regiões de concentração nas quais não são observadas inversões de população, ou seja, para sistemas altamente concentrados ($\sim 40\text{mol\%}$) ou com baixa concentração de Er^{3+} (entre 1,7 e 5mol%), sendo que esse fato é válido para qualquer taxa de bombeamento utilizada.

Entretanto, dentre os cristais de Er:YLF estudados e cujos parâmetros de transferência de energia foram medidos, somente o cristal contendo 15mol% apresenta inversão de população, obtendo-se um valor máximo de 3,6% da população inicial do estado fundamental quando o sistema é bombeado com uma taxa de $290s^{-1}$.

Analisando ainda o sistema com 15mol% de Er^{3+} verifica-se que a inversão de população atinge um valor máximo para $290s^{-1}$ e decai com o aumento da taxa de bombeamento devido aos processos de conversão ascendente ETU_2 e de relaxação cruzada (CR) que se tornam mais efetivos e depopulam o nível laser superior.

Por intermédio dos valores interpolados das taxas de transferência de energia dos processos de conversão ascendente e de relaxação cruzada (K_1 , K_2 e K_{CR}) demonstrados nos gráficos das FIG. 6.47, 6.51 e 6.53 foi possível estimar as evoluções das populações do sistema Er:YLF para outras concentrações, como por exemplo, 10; 13; 20; 25 e 30mol% e cujos resultados foram incluídos no gráfico da FIG. 6.60 os quais se encontram destacados mediante setas verticais.

Cumprе ressaltar que os resultados do gráfico da FIG. 6.60 foram apresentados em densidade de população invertida de Er^{3+} no sistema e que é calculada em íons/cm^3 utilizando-se a seguinte relação:

$$\Delta N = 1,41 \times 10^{22} \frac{[C]}{100} (n_3 - n_2) \quad (\text{íons/cm}^3) \quad (6.36)$$

onde $(n_3 - n_2)$ é a inversão de população normalizada e $[C]$ é a concentração de íons dopantes em $\text{mol}\%$.

FIG. 6.60. Densidade de população invertida de Er^{3+} verificada para o sistema Er:YLF variando a concentração de ativador para as taxas de bombeamento $R_p = 50; 290$ e 700 s^{-1} .

As setas indicam os resultados estimados para outras concentrações de Er^{3+} e cujos resultados foram obtidos a partir dos valores interpolados das taxas K_1 , K_2 e K_{CR} .

Inicialmente, observa-se no gráfico da FIG. 6.60 que o máximo de inversão de população ocorre para uma concentração de Er^{3+} da ordem de 20mol% no YLF, obtendo-se um valor máximo de 8×10^{19} íons de $\text{Er}^{3+}/\text{cm}^3$ para uma taxa de bombeamento de 290 s^{-1} .

Esse resultado está de acordo com o apresentado na literatura ¹³¹ onde se verifica que a ação laser em 2,8 μ m do Er³⁺ no YLF é mais eficiente quando se utiliza uma concentração de Er³⁺ da ordem de 15mol%. Cumpre consignar que nessa referência ¹³¹ foram utilizados quatro cristais de Er:YLF com concentrações de 5; 10; 15 e 30mol% e desse estudo, foi apontado o sistema com 15mol% como sendo o mais eficiente.

Outro fato interessante que pode ser investigado no sistema Er:YLF, mediante as soluções das equações de taxa, está relacionando com os efeitos causados no sistema devido aos processos de conversão ascendente (ESA, ETU₁ e ETU₂).

Para isso, foi utilizado, como exemplo, o sistema de Er:YLF na concentração de 20mol%, já que apresentou a maior inversão de população, tal que foram considerados nulos, separadamente nas equações de taxa do sistema, os valores das taxas de absorção de estado excitado e de transferência de energia por conversão ascendente, conforme ilustra o gráfico da FIG. 6.61.

Figura 6.61. Efeitos dos processos de conversão ascendente (ETU₁ e ETU₂) e da absorção de estado excitado (ESA) no sistema Er:YLF com 20mol%.

Os resultados apresentados no gráfico da FIG. 6.61 ilustram de forma independente os efeitos causados pelos processos de ETU₁, ETU₂ e ESA no sistema Er:YLF. Verifica-se, primeiramente, que os processos de conversão ascendente ETU₁ e ETU₂ são fundamentais para o comportamento da inversão de população ($n_3 - n_2$), de tal forma que, o processo ETU₁ favorece a inversão de população para a obtenção da ação laser em 2,8 μ m do Er³⁺, enquanto que, o processo ETU₂ diminui a inversão de população já que depopula o nível laser superior (⁴I_{11/2}).

Por outro lado, a absorção de estado excitado (ESA) não causa mudanças drásticas ao sistema, sendo que seu efeito de depopulação do nível laser superior é muito menor que a do processo ETU_2 .

Esses resultados estão de acordo com o descrito na literatura ^{26, 27} na qual afirmam que um das causas principais para que a operação do laser de Er^{3+} no YLF em modo quase contínuo ocorra está no fato do processo ETU_1 apresentar uma eficiente depopulação do nível laser inferior ($^4I_{13/2}$) promovendo-a para o nível laser superior ($^4I_{11/2}$).

6.6.2. Sistema Er:Nd:YLF

O sistema Er:Nd:YLF difere do sistema Er:YLF basicamente pelos dois processos de transferência de energia de desativação dos níveis laser superior ($^4I_{11/2}$) e inferior ($^4I_{13/2}$) do Er^{3+} os quais correspondem às transferências de energia direta e por relaxação cruzada para os primeiros estados excitados do íon de Nd^{3+} que decaem de forma não radiativa por multifônons, conforme ilustra a FIG. 6.62.

FIGURA 6.62. Representação esquemática dos níveis de energia dos íons de Er^{3+} e Nd^{3+} no YLF ilustrando os processos ETU_1 , ETU_2 e CR presentes no sistema Er:YLF quando o sistema é bombeado em 980nm, bem como as transferências de energia de desativação dos níveis laser superior (W_{t3}) e inferior (W_{t2}) pelo Nd^{3+} . Nessa figura também são classificados os níveis eletrônicos do Er^{3+} (n_1 , n_2 , n_3 e n_4) e do Nd^{3+} (n_5) utilizados nas equações de taxa do sistema.

Desse modo, além dos processos de transferência de energia por conversão ascendente da excitação (ETU_1 e ETU_2) e por relaxação cruzada (CR) presentes no sistema dopado (Er:YLF), são incluídas as taxas de transferência de energia total dos níveis laser superior (W_{i3}) e inferior (W_{i2}) as quais foram estimadas para o sistema codopado Er:Nd:YLF e apresentadas na seção 6.3.2.

As equações de taxa do sistema Er:Nd:YLF são descritas a seguir, ressaltando-se que as populações dos níveis (n_i) foram normalizadas pela concentração do íon de Er^{3+} (N_0), de tal forma que a somatória é igual a 1 e as equações são expressas em s^{-1} .

$$\frac{dn_1}{dt} = -R_p n_1 + A_{41} n_4 + A_{31} n_3 + K_2 n_3^2 + K_1 n_2^2 + \frac{1}{t_2} n_2 - K_{CR} n_4 n_1 + W_{i2} n_2 n_5$$

$$\frac{dn_2}{dt} = A_{32} n_3 + w_{32} n_3 - \frac{1}{t_2} n_2 - 2K_1 n_2^2 + K_{CR} n_4 n_1 + A_{42} n_4 - W_{i2} n_2 n_5 + W_{i3} n_3 n_5$$

$$\frac{dn_3}{dt} = R_p n_1 + A_{43} n_4 - 2K_2 n_3^2 + K_1 n_2^2 - \frac{1}{t_3} n_3 - 1,67 R_p n_3 + K_{CR} n_4 n_1 - W_{i3} n_3 n_5$$

$$\frac{dn_4}{dt} = 1,67 R_p n_3 - K_{CR} n_4 n_1 + K_2 n_3^2 - \frac{1}{t_4} n_4$$

As constantes apresentadas nas equações de taxas desses sistemas são análogas às descritas para o sistema Er:YLF (seção 6.6.1) incluindo apenas:

- W_{i2} e W_{i3} representam as taxas de transferência de energia total dos níveis laser superior ($^4I_{11/2}$) e inferior ($^4I_{13/2}$) para os primeiros estados excitados do íon de Nd^{3+} , respectivamente. Essas taxas de transferência de energia foram estimadas para o sistema Er:Nd:YLF conforme foram apresentadas na seção 6.3.2.
- n_5 corresponde a razão entre as concentrações do aceitador (Nd^{3+}) e do ativador (Er^{3+}), ou seja, $n_5 = \frac{[Nd]}{[Er]}$.

A metodologia utilizada para o sistema Er:YLF na obtenção das inversões de população ($n_3 - n_2$) foi aplicada no sistema Er:Nd:YLF.

Primeiramente, foi mantida constante a concentração de Er^{3+} em 1,7mol%, que corresponde ao cristal disponível, e variando-se a concentração de Nd^{3+} . Desse modo, foram obtidos os valores das inversões de população normalizadas ($n_3 - n_2$) do sistema Er:Nd:YLF para diferentes taxas de bombeamento (R_p), conforme ilustra o gráfico da FIG. 6.63.

FIG. 6.63. Inversão de população normalizada ($n_3 - n_2$) dos níveis laser superior e inferior do Er^{3+} para o sistema $\text{Er}(1,7\text{mol\%})\text{:Nd:YLF}$, variando-se a concentração do desativador (Nd^{3+}) e a taxa de bombeamento R_p em s^{-1} .

Analisando os resultados da FIG. 6.63 observa-se que, para uma concentração de Er^{3+} em 1,7mol%, o sistema apresentou um comportamento crescente do valor máximo de inversão de população com o aumento da concentração do desativador (Nd^{3+}). Observa-se que, o sistema com 0,5mol% Nd^{3+} não apresentou inversão de população. Além disso, observa-se também um aumento no limite da taxa de bombeamento de inversão, tal que esse limite é de 100s^{-1} para sistemas contendo 1mol% de Nd^{3+} , 190s^{-1} para 1,2mol% e 390s^{-1} para 1,5mol%.

Limitando a concentração de Nd^{3+} em 1,5mol%, que corresponde à máxima dopagem admissível desse íon na matriz de YLF, observa-se que a inversão de população atinge um valor máximo que corresponde a aproximadamente 2% da população inicial do estado fundamental do ativador (Er^{3+}) quando o sistema é bombeado com uma taxa otimizada de 130s^{-1} .

A concentração ideal de Nd^{3+} para o sistema Er:Nd:YLF descrita na seção 6.3.3, a qual foi obtida por meio da análise do menor valor do fator R_N , foi de 1,2mol% e que difere ligeiramente do resultado mostrado na FIG. 6.63.

A comparação dos dois métodos de determinação da concentração ótima de Nd^{3+} por meio da avaliação do fator R_N e pela utilização das soluções das equações de taxa, pode ser efetuada para um intervalo de baixas taxas de bombeamento (de 0 até 45s^{-1}).

FIG. 6.64. Valores obtidos para a inversão de população normalizada ($n_3 - n_2$) para baixas taxas de bombeamento no sistema Er(1,7mol%):Nd:YLF, variando-se a concentração de Nd^{3+} .

A FIG. 6.64 mostra que o sistema Er:Nd:YLF, quando bombeado com taxas menores que 40s^{-1} , apresenta uma maior inversão de população para 1,2mol% de Nd^{3+} como foi apontado inicialmente pela avaliação do fator R_N do sistema. Desse modo, o menor valor do fator R_N está relacionado com a maior inversão de população normalizada ($n_3 - n_2$) quando o sistema é bombeado com taxas menores que 40s^{-1} .

Essa observação é condizente, já que sob bombeamento intenso as taxas dos processos de relaxação cruzada e de conversão ascendente se tornam mais efetivas e que, portanto, não foram computadas pela avaliação do fator R_N .

Portanto, a concentração ótima de Nd^{3+} estimada a partir do fator R_N não corresponde à máxima inversão de população normalizada para a taxa de bombeamento que otimiza a inversão de população do sistema Er:Nd:YLF, ficando-se restrita às baixas taxas de bombeamento.

Entretanto, para uma nova confirmação, o fator R_N será novamente avaliado para o sistema Er:Nd:YLF, mantendo-se fixa a concentração de Nd^{3+} em 1,5mol% a qual apresentou ser a maior inversão de população para esse sistema, em função da taxa de bombeamento, conforme ilustra o gráfico da FIG. 6.65.

FIG. 6.65. Valores obtidos para a inversão de população normalizada ($n_3 - n_2$) para baixas taxas de bombeamento no sistema Er:Nd(1,5mol%):YLF, variando-se a concentração de Er^{3+} .

Inicialmente, vale lembrar que na seção 6.3.3, concluiu-se que a concentração ideal do íon ativador (Er^{3+}) para o sistema Er:Nd:YLF, estimada pelo fator R_N , era de 1,8mol%.

Observando-se os resultados apresentados no gráfico da FIG. 6.65 verifica-se que, para taxas de bombeamento menores que 70s^{-1} , o máximo de inversão de população do Er^{3+} ocorre para uma concentração de Er^{3+} entre 1,5 e 2mol%.

Desse modo, contata-se, novamente, que a concentração ideal estimada pelo fator R_N está relacionada com a maior inversão de população normalizada ($n_3 - n_2$) para baixas taxas de bombeamento do sistema ($R_p < 70\text{s}^{-1}$) e que, portanto, não corresponde à concentração que apresenta a maior inversão de população para taxas de bombeamento maiores, conforme será observado a seguir para o sistema Er:Nd:YLF.

Conforme foi observado, a concentração de 1,5mol% de Nd^{3+} apresentou a maior inversão de população do sistema Er:Nd:YLF . Desse modo, mantendo-se fixa essa concentração do desativador e, variando-se a concentração do Er^{3+} , foi possível gerar o gráfico da FIG. 6.66 que estende a taxa de bombeamento até valores de 700s^{-1} .

Cumprе ressaltar que os resultados obtidos para a inversão de população que foram apresentados no gráfico da FIG. 6.66 correspondem aos dados obtidos da simulação computacional e, portanto, não foram medidos experimentalmente. Além disso, esses resultados são expressos em densidade de íons de Er^{3+} com população invertida e que foi calculada em íons/cm^3 utilizando-se a equação 6.36.

FI

FIG. 6.66. Densidades de população invertida de Er^{3+} entre os níveis laser (ΔN) no sistema $\text{Er:Nd}(1,5\text{mol\%}):YLF$ variando a concentração de ativador (Er^{3+}) e a taxa de bombeamento (R_p).

Inicialmente se observa no gráfico da FIG. 6.66 que o valor máximo de inversão de população do sistema Er:Nd:YLF , com 1,5mol% de Nd^{3+} , ocorre para uma concentração de Er^{3+} de 4mol% Er^{3+} , obtendo-se um valor máximo de $5,5 \times 10^{18}$ íons de $\text{Er}^{3+}/\text{cm}^3$ para uma taxa de bombeamento de 50s^{-1} .

O aumento da concentração de Er^{3+} propicia uma maior inversão de população no sistema para concentrações de Er^{3+} até 4mol%, entretanto, esse aumento da concentração restringe a taxa de bombeamento limite do sistema, de tal forma que, o valor máximo da taxa de bombeamento observado para o sistema $\text{Er}(4\text{mol\%})\text{:Nd}(1,5\text{mol\%})\text{:YLF}$ é de aproximadamente 130s^{-1} .

Por outro lado, observa-se um efeito contrário quando se diminui a concentração de Er^{3+} sendo que para o sistema $\text{Er}(1\text{mol\%})\text{:Nd}(1,5\text{mol\%})\text{:YLF}$ o limite da taxa de bombeamento para que o sistema apresente inversão de população é de 690s^{-1} .

6.6.3. Comparações entre os sistemas Er:YLF e Er:Nd:YLF

Inicialmente, foi possível comparar os resultados máximos obtidos para a densidade dos íons de Er^{3+} com população invertida nos dois sistemas estudados e suas respectivas taxas de bombeamento.

Conforme foi demonstrado no sistema Er:YLF, a maior inversão de população ocorreu para uma concentração de Er^{3+} da ordem de 20mol%, sendo que, o máximo valor da densidade de íons de Er^{3+} com população invertida nesse sistema foi de 8×10^{19} íons/cm³ para uma taxa de bombeamento de 290s^{-1} .

No sistema Er:Nd:YLF constatou-se que a maior inversão de população ocorre para 4mol% de Er^{3+} e 1,5mol% de Nd^{3+} e cujo valor máximo da densidade de íons de Er^{3+} com população invertida foi de $5,5 \times 10^{18}$ íons/cm³ para uma taxa de bombeamento de 50s^{-1} .

Desse modo, verifica-se que a densidade de íons de Er^{3+} com população invertida é 14 vezes menor no sistema Er:Nd:YLF, entretanto, conforme será demonstrado, esse sistema codopado favorece o aumento da frequência máxima de bombeamento devido a diminuição do tempo de vida do nível laser inferior introduzido pelo processo de desativação rápida por multifônons do nível $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} pelo Nd^{3+} .

O limite máximo da frequência de bombeamento desses sistemas (Er:YLF e Er:Nd:YLF) foi estudado levando-se em conta as melhores concentrações dos íons de Er^{3+} e de Nd^{3+} determinadas anteriormente como sendo $\text{Er}(20\text{mol\%})\text{:YLF}$ e $\text{Er}(4\text{mol\%})\text{:Nd}(1,5\text{mol\%})\text{:YLF}$.

A partir dos comportamentos temporais das inversões de população normalizada ($n_3 - n_2$) desses sistemas, conforme ilustrados no gráfico da FIG. 6.67, foi possível avaliar o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio, denominado t_{eq} .

Figura 6.67. Comportamento da inversão de população normalizada ($n_3 - n_2$) para os sistemas Er(20mol%):YLF e Er(4mol%):Nd(1,5mol%):YLF e seus respectivos tempos de equilíbrio (t_{eq}).

Esses resultados indicam que, embora o sistema Er:YLF apresente uma inversão de população maior quando comparada com o sistema Er:Nd:YLF, observa-se que esse último pode operar com freqüências de bombeamento maiores.

Considerando que o tempo de bombeamento está relacionado com o tempo no qual a inversão de população se estabiliza, então, verifica-se que no sistema Er:YLF o tempo de bombeamento deve ser quase 4 vezes maior que o tempo necessário para o sistema Er:Nd:YLF.

Além disso, considerando que a intensidade de luminescência do nível laser inferior é praticamente extinta para $t = 4\tau_D$, correspondendo a 2% da luminescência residual e τ_D é o tempo de vida total do nível laser inferior, os quais foram estimados utilizando-se os gráficos das FIG. 6.23 e 6.55 obtendo-se os seguintes valores: $\tau_D = 639\mu s$ para o sistema Er(4mol%):Nd(1,5mol%)YLF e $\tau_D = 18,4ms$ para o Er(20mol%):YLF, respectivamente, foi possível determinar as freqüências limites de bombeamento para esses dois sistemas utilizando-se a seguinte expressão:

$$f_{lim.} (Hz) = \frac{1}{4\tau_D} \quad (6.37)$$

Assim, foram obtidas freqüências limites de bombeamento de 391Hz para o sistema Er(4mol%):Nd(1,5mol%):YLF e 14Hz para o sistema Er(20mol%):YLF.

6.6.4. Sistemas Ho:YLF, Ho:Nd:YLF e Ho:Eu:YLF

Antes de serem iniciados os estudos das evoluções das populações dos primeiros estados excitados do íon de Ho^{3+} utilizando-se as equações de taxa, devemos consignar que foi observado no sistema Ho:YLF um processo de conversão ascendente, denominado ETU_2 , o qual está relacionado com o nível laser superior ($^5\text{I}_6$) que promove a excitação para o nível $^5\text{F}_5$ por meio do auxílio da emissão de fônons na rede, conforme ilustra o desenho esquemático da FIG. 6.68.

Vale ressaltar que esse processo de transferência de energia por conversão ascendente ETU_2 é desfavorável para a ação laser em $2,9\mu\text{m}$ do Ho^{3+} no YLF, uma vez que retira população do nível laser superior ($^5\text{I}_6$) promovendo-a para o nível $^5\text{F}_5$. Entretanto, observa-se que a maior parte da excitação retorna novamente para o nível laser superior ($^5\text{I}_6$), já que a excitação decai, praticamente, de forma não radiativa por multifônons. Vale consignar que os tempos de vida radiativo e total do nível $^5\text{F}_5$ foram obtidos da literatura ¹¹² como sendo: $\tau_r = 670\mu\text{s}$ e $\tau_D = 65\mu\text{s}$, respectivamente.

A partir desses valores de τ foi calculada a taxa de decaimento não radiativa por multifônons do nível $^5\text{F}_5$ para o nível $^5\text{I}_4$ de aproximadamente 13900s^{-1} , ou seja, cerca de 90% da excitação inicial por conversão ascendente (ETU_2) decai pelo processo não radiativo de multifônons.

FIGURA 6.68. Representação esquemática dos níveis de energia do Ho^{3+} no YLF ilustrando o processo de conversão ascendente ETU_2 observado quando o sistema é bombeado em 1150nm .

Para ser determinada a taxa de transferência de energia desse processo de conversão ascendente (ETU₂), foi obtida a curva de decaimento luminescente da emissão do nível ⁵F₅ em 655nm no cristal de Ho(0,7mol%):YLF, por meio do sistema de espectroscopia de emissão luminosa com resolução temporal (10ns) com excitação laser pulsada e seletiva diretamente no nível ⁵I₆ e energia de excitação de 15mJ em 1150nm.

Essa curva de decaimento luminescente do nível ⁵F₅ foi ajustada pela expressão 6.30 que inclui um termo exponencial relacionado com o decaimento total do nível aceitador ⁵F₅, representado por τ_1 , e um termo característico do modelo de Burshtein que inclui o parâmetro de transferência de energia γ e o tempo de vida total do nível doador ⁵I₆ (τ_2) que foi observado pela excitação direta deste nível, lembrando que:

$$\phi(t) = \phi(0) + A_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_1 \left\{ \exp\left[\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - \gamma\sqrt{t}\right] - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right\} \quad (6.30)$$

onde A_0 está relacionado com a amplitude do decaimento total do nível aceitador ⁵F₅ e A_1 está relacionado com a amplitude do processo de conversão ascendente ETU₂.

Cumpre ressaltar que o tempo de vida total do nível ⁵F₅ (τ_1) foi obtido da literatura ¹¹², sendo, $\tau_1 = 65\mu\text{s}$ para um cristal com 0,1mol% de Ho no YLF. O parâmetro γ e o tempo de vida total do nível ⁵I₆ (τ_2) foram ajustados pela equação 6.30 e cujos resultados estão apresentados no gráfico da FIG. 6.69.

O eixo da ordenada foi apresentado na escala logarítmica a fim de se ilustrar melhor o ajuste realizado, bem como para mostrar que o comportamento do decaimento luminescente desse nível não ser descrito por uma função exponencial simples.

FIGURA 6.69. Curva de decaimento luminescente da emissão em 655nm do Ho(0,7mol%):YLF com excitação laser pulsada em 1150nm que foi ajustada pela equação 6.30 com seus parâmetros ajustados γ e τ_2 que correspondem ao processo de conversão ascendente por ETU₂.

Desse modo, a taxa K_2 do processo de conversão ascendente (ETU_2) é dada por:

$$K_2 = \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_D} \right) + \gamma^2 \quad (6.38)$$

onde τ_2 foi obtido do ajuste da FIG. 6.69 e é igual a $\tau_2 = (1,03 \pm 0,05)\text{ms}$ e τ_D é o tempo de vida total do nível $^5\text{I}_6$ igual a $\tau_D = (2,97 \pm 0,02)\text{ms}$, conforme foi ilustrado na FIG. 6.1. Portanto, obtém-se um valor de $K_2 = (644 \pm 25) \text{ s}^{-1}$ para o cristal de $\text{Ho}(0,7\text{mol\%})\text{:YLF}$.

Assumindo que a taxa do processo de conversão ascendente K_2 depende quadraticamente da concentração de Ho^{3+} até aproximadamente 5mol%, de forma análoga ao observado no sistema Er:YLF (FIG.6.51) sendo descrita por uma função de potência do tipo $K_2 = b[\text{Ho}]^c$ com $c = 2$, então, foi possível estimar a taxa do processo de transferência de energia por conversão ascendente ETU_2 para outras concentrações de Ho^{3+} no YLF, conforme ilustra o gráfico da FIG. 6.70.

FIG. 6.70. Estimativa da taxa de transferência de energia do processo de conversão ascendente (K_2) com relação à variação da concentração de Ho^{3+} no YLF.

Portanto, conhecendo o processo de transferência de energia por conversão ascendente (ETU_2) presente no sistema Ho:YLF , bem como a sua respectiva taxa de transferência (K_2) com relação à concentração de Ho^{3+} , foram iniciados os estudos dos sistemas codopados com os íons desativadores de (Nd^{3+} e Eu^{3+}) e que diferem do sistema Ho:YLF somente pelos dois processos de transferência de energia de desativação dos níveis laser superior ($^5\text{I}_6$) e inferior ($^5\text{I}_7$) do Ho^{3+} , os quais correspondem às transferências de energia direta e por relaxação cruzada para os primeiros estados excitados dos íons de Nd^{3+} ou Eu^{3+} , que por sua vez, decaem de forma não radiativa por multifônons, conforme ilustra a FIG. 6.71.

Na FIG. 6.71 são apresentados os diagramas esquemáticos dos níveis de energia do Ho^{3+} e Nd^{3+} no YLF ilustrando os processos de conversão ascendente por ETU_2 e de transferência de energia de desativação dos níveis laser superior (W_{t3}) e inferior (W_{t2}).

Entretanto, vale ressaltar que os processos de transferência de energia observados no sistema Ho:Nd:YLF também estão presentes no sistema Ho:Eu:YLF tornando-se redundante a ilustração de um novo diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} no YLF, uma vez que já foram apresentados nas FIG. 2.4 e 2.9.

FIGURA 6.71. Representação esquemática dos níveis de energia dos íons de Ho^{3+} e Nd^{3+} no YLF ilustrando o processo de ETU_2 presente no sistema Ho:YLF quando o sistema é bombeado em 1150nm, bem como as transferências de energia de desativação dos níveis laser superior (W_{t3}) e inferior (W_{t2}) pelo desativador (Nd^{3+} ou Eu^{3+}). Nessa figura também são apresentados os níveis do Er^{3+} (n_1, n_2, n_3 e n_4) e do Nd^{3+} ou Eu^{3+} (n_5) utilizados nas equações de taxa do sistema.

Desse modo, além do processo de transferência de energia por conversão ascendente da excitação (ETU_2) presente no sistema dopado (Ho:YLF), também são incluídas as taxas de transferência de energia total dos níveis laser superior (W_{t3}) e inferior (W_{t2}) as quais foram estimadas para os sistemas codopados Ho:Nd:YLF e Ho:Eu:YLF conforme foi apresentada na seção 6.3.2.

As equações de taxa para os dois sistemas Ho:Nd:YLF e Ho:Eu:YLF são idênticas e são descritas a seguir, ressaltando-se as populações dos níveis (n_i) foram normalizadas pela concentração do íon de Ho^{3+} (N_0).

$$\frac{dn_1}{dt} = -R_p n_1 + A_{31} n_3 + \frac{1}{t_2} n_2 + A_{41} n_4 + K_2 n_3^2 + W_{12} n_2 n_5$$

$$\frac{dn_2}{dt} = A_{32} n_3 + w_{32} n_3 - \frac{1}{t_2} n_2 + A_{42} n_4 - W_{12} n_2 n_5 + W_{13} n_3 n_5$$

$$\frac{dn_3}{dt} = R_p n_1 + A_{43} n_4 - 2K_2 n_3^2 - \frac{1}{t_3} n_3 + w_{43} n_4 - W_{13} n_3 n_5$$

$$\frac{dn_4}{dt} = K_2 n_3^2 - \frac{1}{t_4} n_4$$

As constantes apresentadas nas equações de taxas são descritas por:

- R_p é a taxa de bombeamento em s^{-1} e está relacionada com a intensidade de bombeamento contínuo absorvida (I_p) em W / cm^2 a partir da seguinte expressão 6.35:

$$R_p = I_p \sigma_{abs} \frac{\lambda}{hc}$$

lembrando-se que λ é o comprimento de onda da excitação em 1150nm e σ_{abs} é a seção de choque de absorção em 1150nm que é da ordem $3,6 \times 10^{-21} \text{cm}^2$, conforme pode ser observado na FIG. 5.11. A equivalência entre a taxa de bombeamento (R_p) e a intensidade de bombeamento contínuo absorvida (I_p) utilizando a equação 6.35 esta apresentada na TAB. 6.18 para alguns valores de R_p .

Tabela 6.18. Relação de equivalência entre a taxa de bombeamento (R_p) em s^{-1} e a intensidade de bombeamento contínuo absorvida (I_p) em W / cm^2 , que foram obtidas a partir da equação 6.35.

R_p (s^{-1})	I_p (kW / cm^2)	R_p (s^{-1})	I_p (kW / cm^2)
5	0,24	100	4,80
10	0,48	150	7,20
20	0,96	200	9,60
50	2,40	220	10,56
80	3,84	250	12,00

- K_2 representa a taxa do processo de conversão ascendente ETU_2 , o qual está relacionado com o nível laser superior (5I_6) e cujos resultados foram apresentados no gráfico da FIG. 6.70.
- W_{t2} e W_{t3} representam as taxas de transferência de energia total dos níveis laser superior (5I_6) e inferior (5I_7) para os primeiros estados excitados dos íons desativadores de Nd^{3+} ou Eu^{3+} , respectivamente. Essas taxas foram estimadas para os sistemas Ho:Nd:YLF e Ho:Eu:YLF conforme apresentadas na seção 6.3.2.
- n_5 corresponde a razão entre as concentrações do aceitador (Nd^{3+} ou Eu^{3+}) e do ativador (Ho^{3+}), ou seja, $n_5 = \frac{[aceitador]}{[Ho]}$.
- τ_i , A_{ij} e w_{ij} representam o tempo de vida intrínseco do nível i do Ho^{3+} e as probabilidades das transições radiativa e não radiativa por multifônons, respectivamente, cujos valores utilizados são apresentados na TAB. 6.19.

TAB. 6.19. Tempos de vida total (τ) e radiativo (τ_r), probabilidades das transições radiativa (A_{ij}) e não radiativa por multifônons (w_{ij}) do Ho^{3+} no YLF utilizadas nas equações de taxa¹¹².

Transição (i → j)	$A_{ij} (s^{-1})$	β_{ij}	$\tau_r (ms)$	$\tau (ms)$	$w_{nr} (s^{-1})$
$^5I_7 \rightarrow ^5I_8$	43	1	23	15,2	22
$^5I_6 \rightarrow ^5I_7$	10	0,09	9	3,1	211
$\rightarrow ^5I_8$	102	0,91			
$^5F_5 \rightarrow ^5I_5$	5	0,01	0,67	0,065	13892
$\rightarrow ^5I_6$	59	0,04			
$\rightarrow ^5I_7$	273	0,18			
$\rightarrow ^5I_8$	1152	0,77			

Portanto, a partir da metodologia já descrita para a obtenção das inversões de população normalizadas ($n_3 - n_2$), inicialmente foram realizadas para o sistema Ho:Nd:YLF contendo 1,5mol% de Ho^{3+} , que corresponde ao cristal disponível, variando-se a concentração de Nd^{3+} , bem como a taxa de bombeamento (R_p). Os resultados são ilustrados no gráfico da FIG. 6.72.

FIG. 6.72. Inversão de população normalizada ($n_3 - n_2$) dos níveis laser superior e inferior do Ho^{3+} obtidos para o sistema $\text{Ho}(1,5\text{mol\%}): \text{Nd:YLF}$, variando-se a concentração do desativador (Nd^{3+}) e a taxa de bombeamento R_p em s^{-1} .

Analisando os resultados da FIG. 6.72 observa-se que, para a concentração de Ho^{3+} em 1,5mol%, o sistema apresentou um comportamento crescente da inversão de população com o aumento da concentração de desativador (Nd^{3+}), com exceção do sistema contendo 0,5mol% de Nd^{3+} que não apresentou inversão de população.

Limitando-se a concentração de Nd^{3+} em 1,5mol%, que corresponde ao máximo de dopagem admissível desse íon na matriz de YLF, observa-se que a inversão de população atinge um máximo que corresponde a aproximadamente 2,5% da população inicial do estado fundamental do ativador (Ho^{3+}) quando o sistema é bombeado com uma taxa de 250s^{-1} .

Desse modo, fixando a concentração de Nd^{3+} em 1,5mol% e variando-se a concentração do Ho^{3+} , foi possível gerar as curvas da FIG. 6.73. Cumpre ressaltar que os resultados apresentados nesse gráfico estão em densidade de população invertida de Ho^{3+} no sistema e que foi calculada em íons/cm^3 utilizando-se a equação 6.36.

FIG. 6.73. Densidade de população invertida de Ho^{3+} entre os níveis laser (ΔN) no sistema $\text{Ho:Nd}(1,5\text{mol\%}):YLF$ variando a concentração de ativador (Ho^{3+}) e a taxa de bombeamento (R_P) cujos resultados foram obtidos por simulação computacional para um bombeamento contínuo.

Utilizando-se os valores de ΔN do gráfico da FIG.6.73 foi possível realizar o gráfico da FIG. 6.74 o qual ilustra a densidade de íons de Ho^{3+} com população invertida entre os níveis laser (ΔN) no sistema $\text{Ho:Nd}(1,5\text{mol\%}):YLF$ em função da concentração de ativador (Ho^{3+}) para uma taxa de bombeamento de 250s^{-1} fixa.

FIG. 6.74. Densidade de íons Ho³⁺ com população invertida entre os níveis laser (ΔN) no sistema Ho:Nd(1,5mol%):YLF variando a concentração de ativador (Ho³⁺) para a taxa de bombeamento $R_p = 250\text{s}^{-1}$.

Observando as curvas das FIG. 6.73 e 6.74 concluímos que o máximo de inversão de população para o sistema Ho:Nd:YLF, com 1,5mol% de Nd³⁺, ocorre para uma concentração de Ho³⁺ em torno de 0,6mol% para uma taxa de bombeamento de 250s^{-1} , obtendo-se um valor máximo de aproximadamente 9×10^{18} íons de Ho³⁺/cm³ com população invertida.

Além disso, verifica-se que o aumento da concentração de Ho³⁺ acima de 0,6mol% reduz a inversão de população no sistema, de tal forma que, um sistema com 2mol% de Ho³⁺ não apresenta inversão de população, independentemente da taxa de bombeamento utilizada.

O sistema Ho:Eu:YLF também foi estudado utilizando-se a mesma metodologia descrita para a obtenção das inversões de população normalizadas ($n_3 - n_2$), de tal forma que foi mantida a concentração de Ho³⁺ em 1,5mol%, variando-se a concentração de Eu³⁺ e a taxa de bombeamento (R_p), conforme ilustra o gráfico da FIG. 6.75.

FIG. 6.75. Inversão de população normalizada ($n_3 - n_2$) dos níveis laser superior e inferior do Ho^{3+} no sistema Ho(1,5mol%):Eu:YLF, variando-se a concentração do desativador (Eu^{3+}) e a taxa de bombeamento R_p em s^{-1} , simulado para um bombeamento contínuo em 1150nm.

Analisando os resultados da FIG. 6.75 observa-se que, fixando a concentração de Ho^{3+} em 1,5mol%, o sistema apresentou um valor máximo de inversão de população para uma concentração de Eu^{3+} de 1,2mol%. Verifica-se que essa inversão máxima corresponde a 8,5% da população inicial do estado fundamental do ativador (Ho^{3+}) quando o sistema é bombeado com uma taxa de 250s^{-1} .

Desse modo, fixando a concentração de Eu^{3+} em 1,2mol% e variando-se a concentração do Ho^{3+} , foi possível gerar o gráfico da FIG. 6.76.

Ho:Eu(1,2mol%):YLF

FIG. 6.76. Densidade de população invertida de Ho^{3+} verificada para o sistema Ho:Eu(1,2mol%):YLF variando a concentração de ativador (Ho^{3+}) e a taxa de bombeamento (R_p).

Por intermédio dos resultados apresentados no gráfico da FIG.6.76 foi possível gerar o gráfico da FIG. 6.77 o qual ilustra a densidade de população invertida de Ho^{3+} entre os níveis laser (ΔN) no sistema Ho:Eu(1,2mol%):YLF variando-se a concentração de ativador (Ho^{3+}) para duas taxa de bombeamento fixas em 100s^{-1} e 250s^{-1} .

FIG. 6.77. Densidade de população invertida de Ho³⁺ verificada para o sistema Ho:Eu(1,2mol%):YLF variando a concentração do ativador (Ho³⁺) para as taxas de bombeamento $R_p = 100\text{s}^{-1}$ e 250s^{-1} .

Observando-se a curva da FIG. 6.77 obtida para uma taxa de bombeamento de 100s^{-1} para o sistema Ho:Eu(1,2mol%):YLF, verifica-se que o máximo de inversão de população ocorre para uma concentração de Ho³⁺ em torno de 3,6mol%, com uma densidade de população invertida de Ho³⁺ igual a $1,2 \times 10^{19}$ íons de Ho³⁺/cm³.

Entretanto, observa-se que com o aumento da taxa de bombeamento, o valor máximo da inversão desloca-se para uma concentração menor de Ho³⁺, de tal forma que, para $R_p = 250\text{s}^{-1}$ obtém-se um máximo centrado em 3mol% de Ho³⁺, correspondendo à densidade de íons de Ho³⁺ com população invertida igual a $2,2 \times 10^{19}$ íons de Ho³⁺/cm³.

Comparando os resultados obtidos para os sistemas Ho:Nd:YLF, Ho:Eu:YLF observa-se que o sistema desativado pelo íon de Eu³⁺ apresentou os melhores resultados, tal que, para uma mesma taxa de bombeamento ($R_p = 250\text{s}^{-1}$) obtém-se uma densidade de população invertida de Ho³⁺ igual a 2,4 vezes maior no sistema Ho:Eu:YLF em relação ao sistema Ho:Nd:YLF.

Esse resultado está de acordo com o que foi observado na seção 6.2 onde se havia constatado, por meio de uma avaliação do fator R_N , que o sistema Ho:Eu:YLF era o mais promissor para se obter a ação laser em $2,9\mu\text{m}$ do Ho³⁺ quando comparado aos sistemas Ho:Nd:YLF e Ho:Tb:YLF.

Capítulo

7

Conclusões

7.1. Conclusões

Na primeira etapa do trabalho, que consistiu na utilização do tratamento microscópico dos processos de transferência de energia, verificamos, por meio dos microparâmetros de interação, que o íon de Eu^{3+} é o melhor desativador do primeiro estado excitado do Ho^{3+} , no entanto, esse íon apresentou um dos maiores valores da constante de transferência de energia (C_{D-A}) para a desativação do nível laser superior do Ho^{3+} ($^5\text{I}_6$) sendo esse resultado desfavorável para a ação laser em $2,9\mu\text{m}$ do Ho^{3+} no YLF. Por outro lado, verificamos que o íon de Nd^{3+} apresentou a menor constante de transferência de energia de desativação do nível laser superior do Ho^{3+} ($^5\text{I}_6$) sendo também um íon promissor para desativar o nível laser inferior do sistema $\text{Ho}:\text{YLF}$.

Ainda nessa etapa, constatamos que o Nd^{3+} é o melhor íon desativador dos sistemas de Er^{3+} no YLF e no ZBLAN, já que apresentou os melhores resultados para as constantes de transferência de desativação dos níveis laser inferior ($^4\text{I}_{13/2}$) e superior ($^4\text{I}_{11/2}$) do Er^{3+} .

Na segunda parte do trabalho utilizamos o tratamento macroscópico dos processos de transferência de energia a partir dos ajustes realizados nas curvas de decaimento luminescente dos níveis $^5\text{I}_6$ e $^5\text{I}_7$ do Ho^{3+} e $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} nas presenças dos íons desativadores (Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+}), sendo proposto um critério geral no qual foi possível avaliar o mecanismo de migração da excitação envolvido em cada transferência de energia D-A (difusão ou saltos).

Com esse critério, observamos que o segundo estado excitado do doador sempre transfere sua energia para um íon aceitador auxiliada pela migração da excitação por difusão entre doadores, independentemente da razão C_{D-D}/C_{D-A} , contestando o que se encontra descrito na literatura, informando que o mecanismo de migração da excitação por saltos domina a transferência de energia D-A nos sistemas que apresentam $C_{D-D} \gg C_{D-A}$. Além disso, verificamos que a transferência de energia D-A pode ser descrita pelo atual modelo de migração por saltos somente nos sistemas que apresentam $C_{D-D}/C_{D-A} \leq 10$, uma vez que os valores experimentais obtidos das probabilidades de transferência de energia desses sistemas desviaram do comportamento teórico previsto pelo modelo de Burshtein, questionando a validade do conceito utilizado para estimar a taxa de transferência de energia do atual modelo de salto.

Como resultado, realizamos uma modificação no modelo de salto existente, incluindo uma eficiência de captura da excitação capaz de corrigir os valores teóricos da taxa de transferência de energia, de forma a descrever os resultados experimentais, justificando a validade da modificação proposta.

Desse resultado, estimamos os tempos de vida e as eficiências de luminescência dos níveis laser desses sistemas nas presenças dos íons desativadores de Nd^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} os quais resultaram na avaliação das melhores combinações das concentrações dos íons ativador e desativador mediante o fator R_N que está relacionado com o critério de determinação da inversão de população do sistema.

Desse modo, constatamos que os sistemas Ho:Nd:YLF , Ho:Eu:YLF e Er:Nd:YLF se apresentaram promissores para a ação laser do Er^{3+} em $2,8\mu\text{m}$ e do Ho^{3+} em $2,9\mu\text{m}$, diferenciando dos sistemas Ho:Tb:YLF , Er:Tb:YLF , Er:Eu:YLF , Er:Nd:ZBLAN , Er:Tb:ZBLAN e Er:Eu:ZBLAN cujos resultados são desfavoráveis à inversão de população entre os níveis laser.

Portanto, estimamos as concentrações ideais dos íons ativadores e desativadores que otimizam o potencial de inversão de população dos melhores sistemas estudados e cujos resultados foram: $\text{Er}(1,8\text{mol\%}): \text{Nd}(1,2\text{mol\%}): \text{YLF}$, $\text{Ho}(0,7\text{mol\%}): \text{Eu}(1,2\text{mol\%}): \text{YLF}$ e $\text{Ho}(0,3\text{mol\%}): \text{Nd}(1,5\text{mol\%}): \text{YLF}$.

Paralelamente, estudamos os processos de conversão ascendente (ESA e ETU) e de relaxação cruzada presentes no sistema Er:YLF , os quais apresentam fundamental importância na ação laser do Er^{3+} em $2,8\mu\text{m}$.

Na primeira etapa desse estudo, desenvolvemos uma metodologia de discriminação dos processos ESA e ETU_2 os quais envolvem o nível laser superior $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} , e que consistiu na análise dos tempos de subida das curvas de decaimento luminescente do Er^{3+} em 556nm utilizando uma excitação laser em 980nm. Os resultados mostraram que o processo de ETU_2 está diretamente relacionado com o espectro de absorção óptica fundamental do Er^{3+} , apresentando um máximo em 972nm e, além disso, apresenta-se mais eficiente que o processo ESA à medida que se aumenta a concentração de Er^{3+} no cristal de YLF.

Analisando os dois processos simultaneamente (ESA e ETU_2), constatamos que o comprimento de onda de excitação em 980nm é mais adequado para o bombeamento do sistema Er:YLF para a operação laser em $2,8\mu\text{m}$, uma vez que são observadas as menores contribuições desses dois processos, bem como corresponde a um dos máximos da banda de absorção óptica fundamental.

Posteriormente, utilizando a técnica de “pump-probe” nos estudos das transferências de energia no sistema Er:YLF, foram observados acréscimos nos tempos de vida total dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ para os sistemas que apresentam concentrações de Er^{3+} até 15mol% quando excitados somente pelo laser pulsado em 972nm e 1490nm, respectivamente, e que são decorrentes da migração da excitação entre os íons de Er^{3+} . Por outro lado, foram constatados decréscimos nos tempos de vida total desses níveis laser à medida que se aumenta a potência do laser de diodo (“pump”) e que são decorrentes dos processos de conversão ascendente ETU_1 e ETU_2 os quais tornam-se mais efetivos com o aumento da potência do laser de diodo.

Esse estudo mostrou ainda que o aumento da potência de bombeamento pelo laser contínuo favorece a inversão de população entre os níveis laser níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , tal que, o melhor resultado ocorreu para o sistema Er(15mol%):YLF.

Finalizamos o presente trabalho solucionando as equações de taxa dos sistemas Er:YLF, Er:Nd:YLF, Ho:Nd:YLF e Ho:Er:YLF, os quais foram apontados como sendo os melhores sistemas estudados para a ação laser em $3\mu m$.

Para o sistema Er:YLF verificamos que o máximo de inversão de população ocorreu para uma concentração de Er^{3+} da ordem de 20mol%, obtendo-se um valor máximo de 8×10^{19} íons de Er^{3+}/cm^3 com população invertida, para uma taxa de bombeamento de $290s^{-1}$ e que corresponde a uma intensidade de bombeamento contínuo absorvida de aproximadamente $5,2 \text{ kW}/cm^2$.

Mediante as análises das populações invertidas no sistema Er(20mol%):YLF, verificamos os efeitos causados pelos processos de conversão ascendente ESA, ETU_1 e ETU_2 , sendo constatado que o processo ETU_1 favorece a inversão de população para a ação laser em $2,8\mu m$ do Er^{3+} , enquanto que os processos ETU_2 e ESA diminuem a população do nível laser superior. Além disso, observamos que o processo ESA não causa mudanças drásticas ao sistema, sendo que seu efeito de depopulação do nível laser superior é muito menor que o observado no processo ETU_2 .

No sistema Er:Nd:YLF constatamos que o valor máximo de inversão de população ocorreu para as concentrações de 4mol% de Er^{3+} e 1,5mol% de Nd^{3+} , obtendo-se uma população máxima invertida de $5,5 \times 10^{18}$ íons de Er^{3+}/cm^3 para uma taxa de bombeamento de $50s^{-1}$ correspondendo a $900W/cm^2$ de intensidade absorvida.

Comparando os resultados obtidos para os sistemas Er:YLF e Er:Nd:YLF, verificamos que a densidade de íons de Er^{3+} com população invertida para o sistema Er:Nd:YLF é 14 vezes menor que a do sistema Er:YLF, no entanto, o sistema codopado favorece o aumento da frequência máxima de bombeamento devido à diminuição do tempo de vida do nível laser inferior introduzido pelo processo de desativação rápida do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} pelo Nd^{3+} . Observou-se que, para o sistema Er:YLF, o tempo de bombeamento deve ser aproximadamente 4 vezes maior que o tempo necessário para o sistema Er:Nd:YLF, além disso, constatamos que a frequência máxima de bombeamento para o sistema Er(4mol%):Nd(1,5mol%):YLF é de 391Hz comparada com 14Hz para o sistema Er(20mol%):YLF.

Por intermédio das soluções das equações de taxa do sistema Er:Nd:YLF também foi possível constatar a validade do fator R_N o qual está relacionado com o maior valor da inversão de população normalizada entre os níveis laser ($n_3 - n_2$) quando o sistema é bombeado com baixas taxas ($R_P < 70\text{s}^{-1}$). Desse modo, o critério de determinação das concentrações ideais por meio do fator R_N é restrito, sendo válido para indicar o sistema mais eficiente para baixas taxas de bombeamento.

Para o sistema Ho:Nd:YLF verificamos que o máximo de inversão de população entre os níveis laser ocorreu para as concentrações de 0,6mol% de Ho^{3+} e 1,5mol% de Nd^{3+} , obtendo-se um valor máximo de aproximadamente 9×10^{18} íons de $\text{Ho}^{3+}/\text{cm}^3$ com população invertida, para uma taxa de bombeamento de 250s^{-1} , que corresponde a uma intensidade de bombeamento contínuo absorvida de aproximadamente $12 \text{ kW}/\text{cm}^2$.

No sistema Ho:Eu:YLF observamos que para uma taxa de bombeamento de 100s^{-1} (ou $4,8 \text{ kW}/\text{cm}^2$) o máximo de inversão de população ocorreu para uma concentração de Ho^{3+} em torno de 3,6mol% e 1,2mol% de Eu^{3+} , apresentando um valor máximo da densidade de população invertida de Ho^{3+} igual a $1,2 \times 10^{19}$ íons de $\text{Ho}^{3+}/\text{cm}^3$. Entretanto, com o aumento da taxa de bombeamento para 250s^{-1} (ou $12,0 \text{ kW}/\text{cm}^2$), o valor máximo da inversão de população se desloca para uma concentração menor de Ho^{3+} igual a 3mol% obtendo-se uma densidade de população invertida de $2,2 \times 10^{19}$ íons de $\text{Ho}^{3+}/\text{cm}^3$.

Comparando os sistemas Ho:Nd:YLF e Ho:Eu:YLF concluímos que o sistema Ho:Eu:YLF apresentou os melhores resultados, tal que, para uma mesma taxa de bombeamento ($R_P = 250\text{s}^{-1}$) obtivemos uma densidade de população invertida 2,4 vezes maior no sistema codopado com Eu^{3+} .

Capítulo

8

Apêndices

A. Método de McCumber

McCumber ¹³² desenvolveu uma das generalizações mais aceitas das equações de Einstein para a determinação da secção de choque de emissão de uma determinada transição, desde que não haja campo radiativo externo atuando no sistema.

Como as equações de Einstein permitem uma relação entre as taxas de absorção e emissão de uma transição, basta conhecer a secção de choque de absorção (σ_a) e utilizar a expressão de McCumber (equação 8.1) para obter a secção de choque de emissão (σ_e).

Esse método foi aplicado nos íons de terras raras por Kushida ⁸³ e demonstrado em sólidos cristalinos por Payne ¹³³. Verificou-se que a expressão é válida para um sistema de íon no qual o fator de Huang-Rhys é pequeno, ou seja, $S_0 < 1$, sendo que essa condição é satisfeita para transições entre íons de terras raras (3+) em sólidos.

Desse modo, a secção de choque de emissão é dada por:

$$\sigma_e = \sigma_a \frac{N_1}{N_2} \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{kT}\right) \quad (8.1)$$

onde é realizada a razão entre as populações de equilíbrio térmico dos estados fundamental N_1 e excitado N_2 para uma dada temperatura T , $\hbar\omega$ é a energia de absorção que está relacionada com o comprimento de onda da radiação e k é a constante de Boltzmann.

As populações de equilíbrio, N_1 e N_2 , são obtidas utilizando a distribuição de Boltzmann ¹³⁴ aplicada aos níveis Stark dos estados fundamentais e excitado, como sendo:

$$N_1 = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (8.2)$$
$$N_2 = \sum_j g_j \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right)$$

onde g_i e g_j representam as degenerescências dos subníveis, sendo i para o estado fundamental e j para o estado excitado.

Logo, para a obtenção da secção de choque de emissão a partir do método de McCumber deve-se determinar a fração entre as populações de equilíbrio dos estados fundamental N_1 e excitado N_2 , conhecendo as energias dos subníveis eletrônicos, bem como suas respectivas degenerescências.

Na TAB. 8.1 são apresentadas as energias dos estados fundamentais 5I_8 do Ho^{3+} e $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} e excitados 5I_6 , 5I_7 e 5I_5 do Ho^{3+} , bem como $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$ do Er^{3+} no cristal de YLF e no vidro ZBLAN e suas respectivas degenerescências.

TABELA 8.1. Energias dos subníveis dos íons de Ho^{3+} e Er^{3+} no YLF e no ZBLAN ^{4, 135}.

Estado	Nível	Er:YLF (cm^{-1})	Er:ZBLAN (cm^{-1})
fundamental	$^4I_{15/2}$	0*, 17*, 28*, 56*, 252*, 291*, 320*, 347*	0*, 47*, 111*, 154*, 194*, 226*, 308*, 308*
excitado	$^4I_{13/2}$	6535*, 6539*, 6579*, 6674*, 6697*, 6724*, 6738*	6542*, 6569*, 6603*, 6631*, 6696*, 6696*, 6780*
	$^4I_{11/2}$	10218*, 10232*, 10277*, 10295*, 10305*, 10312*	10228*, 10289*, 10289*, 10289*, 10289*, 10289*
	$^4I_{9/2}$	12360*, 12466*, 12565*, 12660*, 12660*	12413*, 12472*, 12538*, 12617*, 12617*
	$^4F_{9/2}$	15316*, 15333*, 15349*, 15426*, 15477*	15271*, 15301*, 15361*, 15398*, 15449*
	$^4S_{3/2}$	18431*, 18490*	18429*, 18525*
	$^2H_{11/2}$	19154*, 19177*, 19224*, 19307*, 19322*, 19338*	19160*, 19203*, 19235*, 19267*, 19309*, 19309*
Estado	Nível	Ho:YLF (cm^{-1})	
fundamental	5I_8	0, 7, 24, 48, 56, 72, 217, 270*, 276*, 283*, 290*, 303, 315	
excitado	5I_7	5152, 5156*, 5162*, 5185*, 5206, 5228*, 5233, 5291, 5293, 5293*	
	5I_6	8671, 8673, 8680*, 8686*, 8688, 8697, 8702, 8769, 8784*, 8797	
	5I_5	11240*, 11240, 11243, 11245*, 11252, 11298, 11327*, 11333	

* representa os estados com dupla degenerescência.

Utilizando os valores apresentados na TAB. 8.1 nas expressões das populações de equilíbrio dos níveis (expressão 8.2) e sabendo que para $T = 300K$ temos $kT = 208,56cm^{-1}$, uma vez que $kT = hc/\lambda$, foram calculadas as populações N_1 e N_2 para os íons de Ho^{3+} e Er^{3+} conforme estão apresentados na TAB. 8.2.

TABELA 8.2. Valores das populações de equilíbrio N_1 e N_2 para os íons Ho^{3+} e Er^{3+} no YLF e no ZBLAN a 300K.

Er:YLF	$^4\text{I}_{15/2}$	$N_1 = 9,024$	Er:ZBLAN	$^4\text{I}_{15/2}$	$N_1 = 8,106$
	$^4\text{I}_{13/2}$	$N_2 = 2,241 \times 10^{-13}$		$^4\text{I}_{13/2}$	$N_2 = 2,171 \times 10^{-13}$
	$^4\text{I}_{11/2}$	$N_2 = 4,937 \times 10^{-21}$		$^4\text{I}_{11/2}$	$N_2 = 4,762 \times 10^{-21}$
	$^4\text{I}_{9/2}$	$N_2 = 8,963 \times 10^{-26}$		$^4\text{I}_{9/2}$	$N_2 = 8,666 \times 10^{-26}$
	$^4\text{F}_{9/2}$	$N_2 = 9,789 \times 10^{-32}$		$^4\text{F}_{9/2}$	$N_2 = 1,106 \times 10^{-31}$
	$^4\text{S}_{3/2}$	$N_2 = 1,463 \times 10^{-38}$		$^4\text{S}_{3/2}$	$N_2 = 1,373 \times 10^{-38}$
	$^2\text{H}_{11/2}$	$N_2 = 1,029 \times 10^{-39}$		$^2\text{H}_{11/2}$	$N_2 = 1,035 \times 10^{-39}$
Ho:YLF	$^5\text{I}_8$	$N_1 = 8,027$			
	$^5\text{I}_7$	$N_2 = 2,256 \times 10^{-10}$			
	$^5\text{I}_6$	$N_2 = 9,465 \times 10^{-18}$			
	$^5\text{I}_5$	$N_2 = 3,772 \times 10^{-23}$			

B. Relação de integração

A secção de choque de emissão (σ_e) também pode ser obtida utilizando o método de Füchtbauer-Ladenburg ¹³⁶ que relaciona a secção de choque de emissão com o perfil de linha de emissão $P(\nu)$ através da relação:

$$\sigma_e(\nu) = \frac{\lambda^2 P(\nu)}{8\pi n^2 \tau_{rad}} \quad (8.3)$$

onde n é o índice de refração do meio e τ_{rad} é o tempo de vida radiativo da transição.

A partir da equação de Füchtbauer-Ladenburg, pode-se obter a relação de integração ¹³⁷ que permite a determinação da secção de choque de emissão a partir das medidas de intensidade de luminescência $I(\lambda)$, conforme a expressão abaixo:

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\bar{\lambda}^4 A_{ij}}{8\pi n^2 c} \frac{I(\lambda)}{\int I(\lambda) d\lambda} \quad (8.4)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, $\bar{\lambda}$ é o comprimento de onda médio da transição que é dado por $\bar{\lambda} = \int I(\lambda) \cdot \lambda d\lambda / \int I(\lambda) d\lambda$ e A_{ij} é a taxa da transição radiativa sendo que

$$\tau_{rad}^{-1} = \sum_j A_{ij} \text{ onde } i \text{ e } j \text{ são os estados inicial e final da transição.}$$

Para serem obtidos os espectros de secção de choque de emissão das transições $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ (2,9 μ m) do Ho^{3+} no YLF e $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (2,8 μ m) do Er^{3+} no YLF e no ZBLAN são necessários os valores das taxas das transições radiativas e dos comprimentos de onda médio das transições envolvidas os quais são apresentados na TAB. 8.3.

TABELA 8.3. Comprimentos de onda médio e as taxas das transições radiativas para as transições em 2,9 μ m do Ho^{3+} no YLF e 2,8 μ m do Er^{3+} no YLF e no ZBLAN.

Ho:YLF	$\bar{\lambda} = \frac{\int I \cdot \lambda d\lambda}{\int I d\lambda} = \frac{8,97 \times 10^{-13}}{3,08 \times 10^{-9}} = 2,91 \times 10^{-4} (cm)$	$A_{ij} = 10s^{-1} (^5I_6 \rightarrow ^5I_7)$ $A_{ij} = 102s^{-1} (^5I_6 \rightarrow ^5I_8)$
Er:YLF	$\bar{\lambda} = \frac{\int I \cdot \lambda d\lambda}{\int I d\lambda} = \frac{2,49 \times 10^{-9}}{9,07 \times 10^{-6}} = 2,75 \times 10^{-4} (cm)$	$A_{ij} = 16s^{-1} (^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2})$ $A_{ij} = 127s^{-1} (^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2})$
Er:ZBLAN	$\bar{\lambda} = \frac{\int I \cdot \lambda d\lambda}{\int I d\lambda} = \frac{735,49}{2,69 \times 10^6} = 2,73 \times 10^{-4} (cm)$	$A_{ij} = 14s^{-1} (^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2})$ $A_{ij} = 105s^{-1} (^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2})$

C. Probabilidades de geração de fônons

Conforme foi apresentado na secção 3.2.1.1.3, no processo de transferência de energia assistido por multifônons a probabilidade de geração de N fônons é dado por:

a) transferência direta (D→A): $\left[P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+ \right]$

b) retro-transferência (A→D): $\left[P_{(N-k)}^- P_k^+ P_k^- \right]$

onde (+) indica a probabilidade de criação de $(N-k)$ fônons e (-) para a absorção de k fônons que são dadas por:

$$P_{(N-k)}^+ \cong \exp \left[- \left(2 \bar{n} + 1 \right) S_0 \right] \frac{S_0^{(N-k)}}{(N-k)!} \left(\bar{n} + 1 \right)^{(N-k)} \quad P_k^- \cong \exp \left[- 2 \bar{n} S_0 \right] \frac{S_0^k}{k!} \left(\bar{n} \right)^k$$

onde $\bar{n} = 1 / (e^{(\hbar\omega_0/k_B T)} - 1)$ é a população média de fônon na temperatura T e S_0 é o fator de acoplamento elétron-fônon ou fator de Huang-Rhys.

No cristal de YLF, $S_0 = 0,31$ para o fônon local de energia $\hbar\omega_0 = 331\text{cm}^{-1}$ e no vidro de ZBLAN, $S_0 = 0,31$ para o fônon local de energia $\hbar\omega_0 = 330\text{cm}^{-1}$. Portanto, foram determinadas as probabilidades de criação e absorção de fônons as quais são apresentadas nas TAB. 8.4 e 8.5.

TABELA 8.4. Valores das probabilidades de criação e de absorção de fônons para as transferências de energia direta e retro-transferência no cristal de YLF.

Transferência direta (D → A)		Retro-transferência (A → D)	
$P_0^+ = 1$	$P_7^+ = 1,69 \times 10^{-7}$	$P_0^- = 1$	$P_7^- = 3,44 \times 10^{-12}$
$P_1^+ = 2,44 \times 10^{-1}$	$P_8^+ = 8,24 \times 10^{-9}$	$P_1^- = 6,79 \times 10^{-2}$	$P_8^- = 3,42 \times 10^{-14}$
$P_2^+ = 4,75 \times 10^{-2}$	$P_9^+ = 3,57 \times 10^{-10}$	$P_2^- = 2,70 \times 10^{-3}$	$P_9^- = 3,03 \times 10^{-16}$
$P_3^+ = 6,17 \times 10^{-3}$	$P_{10}^+ = 1,39 \times 10^{-11}$	$P_3^- = 7,18 \times 10^{-5}$	$P_{10}^- = 2,41 \times 10^{-18}$
$P_4^+ = 6,01 \times 10^{-4}$	$P_{11}^+ = 4,92 \times 10^{-13}$	$P_4^- = 1,43 \times 10^{-6}$	$P_{11}^- = 1,75 \times 10^{-20}$
$P_5^+ = 4,68 \times 10^{-5}$	$P_{12}^+ = 1,56 \times 10^{-14}$	$P_5^- = 2,28 \times 10^{-8}$	$P_{12}^- = 1,16 \times 10^{-22}$
$P_6^+ = 3,04 \times 10^{-6}$	$P_{13}^+ = 4,79 \times 10^{-16}$	$P_6^- = 3,02 \times 10^{-10}$	$P_{13}^- = 7,10 \times 10^{-25}$

TABELA 8.5. Valores das probabilidades de criação e de absorção de fônons para as transferências de energia direta e retro-transferência no vidro ZBLAN.

Transferência direta (D → A)		Retro-transferência (A → D)	
$P_0^+ = 1$	$P_9^+ = 3,61 \times 10^{-10}$	$P_0^+ = 1$	$P_9^+ = 3,22 \times 10^{-16}$
$P_1^+ = 2,44 \times 10^{-1}$	$P_{10}^+ = 1,41 \times 10^{-11}$	$P_1^+ = 6,83 \times 10^{-2}$	$P_{10}^+ = 2,58 \times 10^{-18}$
$P_2^+ = 4,76 \times 10^{-2}$	$P_{11}^+ = 5,00 \times 10^{-13}$	$P_2^+ = 2,74 \times 10^{-3}$	$P_{11}^+ = 1,88 \times 10^{-20}$
$P_3^+ = 6,19 \times 10^{-3}$	$P_{12}^+ = 1,62 \times 10^{-14}$	$P_3^+ = 7,32 \times 10^{-5}$	$P_{12}^+ = 1,26 \times 10^{-22}$
$P_4^+ = 6,03 \times 10^{-4}$	$P_{13}^+ = 4,87 \times 10^{-16}$	$P_4^+ = 1,47 \times 10^{-6}$	$P_{13}^+ = 7,75 \times 10^{-25}$
$P_5^+ = 4,71 \times 10^{-5}$	$P_{14}^+ = 1,36 \times 10^{-17}$	$P_5^+ = 2,35 \times 10^{-8}$	$P_{14}^+ = 4,44 \times 10^{-27}$
$P_6^+ = 3,06 \times 10^{-6}$	$P_{15}^+ = 3,53 \times 10^{-19}$	$P_6^+ = 3,14 \times 10^{-10}$	$P_{15}^+ = 2,37 \times 10^{-29}$
$P_7^+ = 1,71 \times 10^{-7}$	$P_{16}^+ = 8,62 \times 10^{-21}$	$P_7^+ = 3,60 \times 10^{-12}$	$P_{16}^+ = 1,19 \times 10^{-31}$
$P_8^+ = 8,32 \times 10^{-9}$	$P_{17}^+ = 1,98 \times 10^{-22}$	$P_8^+ = 3,61 \times 10^{-14}$	$P_{17}^+ = 5,61 \times 10^{-34}$

Utilizando os valores descritos na TAB. 8.4, foram obtidas as probabilidades para a geração de N fônons, conforme estão apresentadas abaixo para as transferências de energia direta (D→A) e retro-transferência (A→D) no cristal de YLF.

- Transferência direta: $P = P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+$

$$N = 0 : \quad P = P_0^+ P_0^- P_0^+ = 1 \quad (\text{transferência ressonante})$$

$$N = 1 : \quad P = P_1^+ P_0^- P_0^+ + P_0^+ P_1^- P_1^+ = 0,260$$

$$N = 2 : \quad P = P_2^+ P_0^- P_0^+ + P_1^+ P_1^- P_1^+ + P_0^+ P_2^- P_2^+ = 5,16 \times 10^{-2}$$

$$N = 3 : \quad P = P_3^+ P_0^- P_0^+ + P_2^+ P_1^- P_1^+ + P_1^+ P_2^- P_2^+ + P_0^+ P_3^- P_3^+ = 6,98 \times 10^{-3}$$

$$N = 4 : \quad P = P_4^+ P_0^- P_0^+ + P_3^+ P_1^- P_1^+ + P_2^+ P_2^- P_2^+ + P_1^+ P_3^- P_3^+ + P_0^+ P_4^- P_4^+ = 7,09 \times 10^{-4}$$

$$N = 5 : \quad P = P_5^+ P_0^- P_0^+ + P_4^+ P_1^- P_1^+ + P_3^+ P_2^- P_2^+ + P_2^+ P_3^- P_3^+ + \\ + P_1^+ P_4^- P_4^+ + P_0^+ P_5^- P_5^+ = 5,76 \times 10^{-5}$$

$$N = 6 : \quad P = P_6^+ P_0^- P_0^+ + P_5^+ P_1^- P_1^+ + P_4^+ P_2^- P_2^+ + P_3^+ P_3^- P_3^+ + \\ + P_2^+ P_4^- P_4^+ + P_1^+ P_5^- P_5^+ + P_0^+ P_6^- P_6^+ = 3,89 \times 10^{-6}$$

$$N = 7 : \quad P = P_7^+ P_0^- P_0^+ + P_6^+ P_1^- P_1^+ + P_5^+ P_2^- P_2^+ + P_4^+ P_3^- P_3^+ + \\ + P_3^+ P_4^- P_4^+ + P_2^+ P_5^- P_5^+ + P_1^+ P_6^- P_6^+ + P_0^+ P_7^- P_7^+ = 2,26 \times 10^{-7}$$

$$\begin{aligned}
N=8: \quad P &= P_8^+ P_0^- P_0^+ + P_7^+ P_1^- P_1^+ + P_6^+ P_2^- P_2^+ + P_5^+ P_3^- P_3^+ + P_4^+ P_4^- P_4^+ + \\
&+ P_3^+ P_5^- P_5^+ + P_2^+ P_6^- P_6^+ + P_1^+ P_7^- P_7^+ + P_0^+ P_8^- P_8^+ = 1,14 \times 10^{-8} \\
N=9: \quad P &= P_9^+ P_0^- P_0^+ + P_8^+ P_1^- P_1^+ + P_7^+ P_2^- P_2^+ + P_6^+ P_3^- P_3^+ + P_5^+ P_4^- P_4^+ + \\
&+ P_4^+ P_5^- P_5^+ + P_3^+ P_6^- P_6^+ + P_2^+ P_7^- P_7^+ + P_1^+ P_8^- P_8^+ + P_0^+ P_9^- P_9^+ = 5,16 \times 10^{-10} \\
N=10: \quad P &= P_{10}^+ P_0^- P_0^+ + P_9^+ P_1^- P_1^+ + P_8^+ P_2^- P_2^+ + P_7^+ P_3^- P_3^+ + P_6^+ P_4^- P_4^+ + P_5^+ P_5^- P_5^+ + \\
&+ P_4^+ P_6^- P_6^+ + P_3^+ P_7^- P_7^+ + P_2^+ P_8^- P_8^+ + P_1^+ P_9^- P_9^+ + P_0^+ P_{10}^- P_{10}^+ = 2,09 \times 10^{-11} \\
N=11: \quad P &= P_{11}^+ P_0^- P_0^+ + P_{10}^+ P_1^- P_1^+ + P_9^+ P_2^- P_2^+ + P_8^+ P_3^- P_3^+ + P_7^+ P_4^- P_4^+ + P_6^+ P_5^- P_5^+ + \\
&+ P_5^+ P_6^- P_6^+ + P_4^+ P_7^- P_7^+ + P_3^+ P_8^- P_8^+ + P_2^+ P_9^- P_9^+ + P_1^+ P_{10}^- P_{10}^+ + P_0^+ P_{11}^- P_{11}^+ = 7,72 \times 10^{-13} \\
N=12: \quad P &= P_{12}^+ P_0^- P_0^+ + P_{11}^+ P_1^- P_1^+ + P_{10}^+ P_2^- P_2^+ + P_9^+ P_3^- P_3^+ + P_8^+ P_4^- P_4^+ + P_7^+ P_5^- P_5^+ + \\
&+ P_6^+ P_6^- P_6^+ + P_5^+ P_7^- P_7^+ + P_4^+ P_8^- P_8^+ + P_3^+ P_9^- P_9^+ + P_2^+ P_{10}^- P_{10}^+ + \\
&+ P_1^+ P_{11}^- P_{11}^+ + P_0^+ P_{12}^- P_{12}^+ = 2,61 \times 10^{-14} \\
N=13: \quad P &= P_{13}^+ P_0^- P_0^+ + P_{12}^+ P_1^- P_1^+ + P_{11}^+ P_2^- P_2^+ + P_{10}^+ P_3^- P_3^+ + P_9^+ P_4^- P_4^+ + P_8^+ P_5^- P_5^+ + \\
&+ P_7^+ P_6^- P_6^+ + P_6^+ P_7^- P_7^+ + P_5^+ P_8^- P_8^+ + P_4^+ P_9^- P_9^+ + P_3^+ P_{10}^- P_{10}^+ + P_2^+ P_{11}^- P_{11}^+ + \\
&+ P_1^+ P_{12}^- P_{12}^+ + P_0^+ P_{13}^- P_{13}^+ = 8,14 \times 10^{-16}
\end{aligned}$$

• Retro-transferência: $P = P_{(N-k)}^- P_k^+ P_k^-$

$$\begin{aligned}
N=0: \quad P &= P_0^- P_0^+ P_0^- = 1 \quad (\text{transferência ressonante}) \\
N=1: \quad P &= P_1^- P_0^+ P_0^- + P_0^- P_1^+ P_1^- = 8,45 \times 10^{-2} \\
N=2: \quad P &= P_2^- P_0^+ P_0^- + P_1^- P_1^+ P_1^- + P_0^- P_2^+ P_2^- = 3,96 \times 10^{-3} \\
N=3: \quad P &= P_3^- P_0^+ P_0^- + P_2^- P_1^+ P_1^- + P_1^- P_2^+ P_2^- + P_0^- P_3^+ P_3^- = 1,26 \times 10^{-4} \\
N=4: \quad P &= P_4^- P_0^+ P_0^- + P_3^- P_1^+ P_1^- + P_2^- P_2^+ P_2^- + P_1^- P_3^+ P_3^- + P_0^- P_4^+ P_4^- = 2,99 \times 10^{-6} \\
N=5: \quad P &= P_5^- P_0^+ P_0^- + P_4^- P_1^+ P_1^- + P_3^- P_2^+ P_2^- + P_2^- P_3^+ P_3^- + \\
&+ P_1^- P_4^+ P_4^- + P_0^- P_5^+ P_5^- = 5,69 \times 10^{-8} \\
N=6: \quad P &= P_6^- P_0^+ P_0^- + P_5^- P_1^+ P_1^- + P_4^- P_2^+ P_2^- + P_3^- P_3^+ P_3^- + \\
&+ P_2^- P_4^+ P_4^- + P_1^- P_5^+ P_5^- + P_0^- P_6^+ P_6^- = 8,97 \times 10^{-10} \\
N=7: \quad P &= P_7^- P_0^+ P_0^- + P_6^- P_1^+ P_1^- + P_5^- P_2^+ P_2^- + P_4^- P_3^+ P_3^- + \\
&+ P_3^- P_4^+ P_4^- + P_2^- P_5^+ P_5^- + P_1^- P_6^+ P_6^- + P_0^- P_7^+ P_7^- = 1,21 \times 10^{-11} \\
N=8: \quad P &= P_8^- P_0^+ P_0^- + P_7^- P_1^+ P_1^- + P_6^- P_2^+ P_2^- + P_5^- P_3^+ P_3^- + P_4^- P_4^+ P_4^- + \\
&+ P_3^- P_5^+ P_5^- + P_2^- P_6^+ P_6^- + P_1^- P_7^+ P_7^- + P_0^- P_8^+ P_8^- = 1,41 \times 10^{-13}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N = 9 : \quad P &= P_9^- P_0^+ P_0^- + P_8^- P_1^+ P_1^- + P_7^- P_2^+ P_2^- + P_6^- P_3^+ P_3^- + P_5^- P_4^+ P_4^- + \\
&+ P_4^- P_5^+ P_5^- + P_3^- P_6^+ P_6^- + P_2^- P_7^+ P_7^- + P_1^- P_8^+ P_8^- + P_0^- P_9^+ P_9^- = 1,47 \times 10^{-15} \\
N = 10 : \quad P &= P_{10}^- P_0^+ P_0^- + P_9^- P_1^+ P_1^- + P_8^- P_2^+ P_2^- + P_7^- P_3^+ P_3^- + P_6^- P_4^+ P_4^- + P_5^- P_5^+ P_5^- + \\
&+ P_4^- P_6^+ P_6^- + P_3^- P_7^+ P_7^- + P_2^- P_8^+ P_8^- + P_1^- P_9^+ P_9^- + P_0^- P_{10}^+ P_{10}^- = 1,36 \times 10^{-17} \\
N = 11 : \quad P &= P_{11}^- P_0^+ P_0^- + P_{10}^- P_1^+ P_1^- + P_9^- P_2^+ P_2^- + P_8^- P_3^+ P_3^- + P_7^- P_4^+ P_4^- + P_6^- P_5^+ P_5^- + \\
&+ P_5^- P_6^+ P_6^- + P_4^- P_7^+ P_7^- + P_3^- P_8^+ P_8^- + P_2^- P_9^+ P_9^- + P_1^- P_{10}^+ P_{10}^- + P_0^- P_{11}^+ P_{11}^- = 1,15 \times 10^{-19} \\
N = 12 : \quad P &= P_{12}^- P_0^+ P_0^- + P_{11}^- P_1^+ P_1^- + P_{10}^- P_2^+ P_2^- + P_9^- P_3^+ P_3^- + P_8^- P_4^+ P_4^- + P_7^- P_5^+ P_5^- + \\
&+ P_6^- P_6^+ P_6^- + P_5^- P_7^+ P_7^- + P_4^- P_8^+ P_8^- + P_3^- P_9^+ P_9^- + P_2^- P_{10}^+ P_{10}^- + \\
&+ P_1^- P_{11}^+ P_{11}^- + P_0^- P_{12}^+ P_{12}^- = 8,82 \times 10^{-22} \\
N = 13 : \quad P &= P_{13}^- P_0^+ P_0^- + P_{12}^- P_1^+ P_1^- + P_{11}^- P_2^+ P_2^- + P_{10}^- P_3^+ P_3^- + P_9^- P_4^+ P_4^- + P_8^- P_5^+ P_5^- + \\
&+ P_7^- P_6^+ P_6^- + P_6^- P_7^+ P_7^- + P_5^- P_8^+ P_8^- + P_4^- P_9^+ P_9^- + P_3^- P_{10}^+ P_{10}^- + P_2^- P_{11}^+ P_{11}^- + \\
&+ P_1^- P_{12}^+ P_{12}^- + P_0^- P_{13}^+ P_{13}^- = 6,24 \times 10^{-24}
\end{aligned}$$

De posse dos valores obtidos na TAB. 8.5 também foram obtidas as probabilidades para a geração de N fônons no vidro de ZBLAN, conforme estão apresentadas a seguir, sendo, primeiramente, para a transferência de energia direta ($D \rightarrow A$) e, posteriormente, para a retro-transferência ($A \rightarrow D$).

- Transferência direta: $P = P_{(N-k)}^+ P_k^- P_k^+$

$$\begin{aligned}
N = 0 : \quad P &= P_0^+ P_0^- P_0^+ = 1 \quad (\text{transferência ressonante}) \\
N = 1 : \quad P &= P_1^+ P_0^- P_0^+ + P_0^+ P_1^- P_1^+ = 0,26 \\
N = 2 : \quad P &= P_2^+ P_0^- P_0^+ + P_1^+ P_1^- P_1^+ + P_0^+ P_2^- P_2^+ = 5,17 \times 10^{-2} \\
N = 3 : \quad P &= P_3^+ P_0^- P_0^+ + P_2^+ P_1^- P_1^+ + P_1^+ P_2^- P_2^+ + P_0^+ P_3^- P_3^+ = 7,01 \times 10^{-3} \\
N = 4 : \quad P &= P_4^+ P_0^- P_0^+ + P_3^+ P_1^- P_1^+ + P_2^+ P_2^- P_2^+ + P_1^+ P_3^- P_3^+ + P_0^+ P_4^- P_4^+ = 7,13 \times 10^{-4} \\
N = 5 : \quad P &= P_5^+ P_0^- P_0^+ + P_4^+ P_1^- P_1^+ + P_3^+ P_2^- P_2^+ + P_2^+ P_3^- P_3^+ + P_1^+ P_4^- P_4^+ + P_0^+ P_5^- P_5^+ = 5,80 \times 10^{-5} \\
N = 6 : \quad P &= P_6^+ P_0^- P_0^+ + P_5^+ P_1^- P_1^+ + P_4^+ P_2^- P_2^+ + P_3^+ P_3^- P_3^+ + \\
&+ P_2^+ P_4^- P_4^+ + P_1^+ P_5^- P_5^+ + P_0^+ P_6^- P_6^+ = 3,93 \times 10^{-6} \\
N = 7 : \quad P &= P_7^+ P_0^- P_0^+ + P_6^+ P_1^- P_1^+ + P_5^+ P_2^- P_2^+ + P_4^+ P_3^- P_3^+ + \\
&+ P_3^+ P_4^- P_4^+ + P_2^+ P_5^- P_5^+ + P_1^+ P_6^- P_6^+ + P_0^+ P_7^- P_7^+ = 2,28 \times 10^{-7} \\
N = 8 : \quad P &= P_8^+ P_0^- P_0^+ + P_7^+ P_1^- P_1^+ + P_6^+ P_2^- P_2^+ + P_5^+ P_3^- P_3^+ + P_4^+ P_4^- P_4^+ + \\
&+ P_3^+ P_5^- P_5^+ + P_2^+ P_6^- P_6^+ + P_1^+ P_7^- P_7^+ + P_0^+ P_8^- P_8^+ = 1,16 \times 10^{-8}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N = 9 : \quad P &= P_9^+ P_0^- P_0^+ + P_8^+ P_1^- P_1^+ + P_7^+ P_2^- P_2^+ + P_6^+ P_3^- P_3^+ + P_5^+ P_4^- P_4^+ + \\
&+ P_4^+ P_5^- P_5^+ + P_3^+ P_6^- P_6^+ + P_2^+ P_7^- P_7^+ + P_1^+ P_8^- P_8^+ + P_0^+ P_9^- P_9^+ = 5,23 \times 10^{-10} \\
N = 10 : \quad P &= P_{10}^+ P_0^- P_0^+ + P_9^+ P_1^- P_1^+ + P_8^+ P_2^- P_2^+ + P_7^+ P_3^- P_3^+ + P_6^+ P_4^- P_4^+ + P_5^+ P_5^- P_5^+ + \\
&+ P_4^+ P_6^- P_6^+ + P_3^+ P_7^- P_7^+ + P_2^+ P_8^- P_8^+ + P_1^+ P_9^- P_9^+ + P_0^+ P_{10}^- P_{10}^+ = 2,13 \times 10^{-11} \\
N = 11 : \quad P &= P_{11}^+ P_0^- P_0^+ + P_{10}^+ P_1^- P_1^+ + P_9^+ P_2^- P_2^+ + P_8^+ P_3^- P_3^+ + P_7^+ P_4^- P_4^+ + P_6^+ P_5^- P_5^+ + \\
&+ P_5^+ P_6^- P_6^+ + P_4^+ P_7^- P_7^+ + P_3^+ P_8^- P_8^+ + P_2^+ P_9^- P_9^+ + P_1^+ P_{10}^- P_{10}^+ + P_0^+ P_{11}^- P_{11}^+ = 7,85 \times 10^{-13} \\
N = 12 : \quad P &= P_{12}^+ P_0^- P_0^+ + P_{11}^+ P_1^- P_1^+ + P_{10}^+ P_2^- P_2^+ + P_9^+ P_3^- P_3^+ + P_8^+ P_4^- P_4^+ + P_7^+ P_5^- P_5^+ + P_6^+ P_6^- P_6^+ + \\
&+ P_5^+ P_7^- P_7^+ + P_4^+ P_8^- P_8^+ + P_3^+ P_9^- P_9^+ + P_2^+ P_{10}^- P_{10}^+ + P_1^+ P_{11}^- P_{11}^+ + P_0^+ P_{12}^- P_{12}^+ = 2,66 \times 10^{-14} \\
N = 13 : \quad P &= P_{13}^+ P_0^- P_0^+ + P_{12}^+ P_1^- P_1^+ + P_{11}^+ P_2^- P_2^+ + P_{10}^+ P_3^- P_3^+ + P_9^+ P_4^- P_4^+ + P_8^+ P_5^- P_5^+ + \\
&+ P_7^+ P_6^- P_6^+ + P_6^+ P_7^- P_7^+ + P_5^+ P_8^- P_8^+ + P_4^+ P_9^- P_9^+ + P_3^+ P_{10}^- P_{10}^+ + P_2^+ P_{11}^- P_{11}^+ + \\
&+ P_1^+ P_{12}^- P_{12}^+ + P_0^+ P_{13}^- P_{13}^+ = 8,30 \times 10^{-16} \\
N = 14 : \quad P &= P_{14}^+ P_0^- P_0^+ + P_{13}^+ P_1^- P_1^+ + P_{12}^+ P_2^- P_2^+ + P_{11}^+ P_3^- P_3^+ + P_{10}^+ P_4^- P_4^+ + P_9^+ P_5^- P_5^+ + P_8^+ P_6^- P_6^+ + \\
&+ P_7^+ P_7^- P_7^+ + P_6^+ P_8^- P_8^+ + P_5^+ P_9^- P_9^+ + P_4^+ P_{10}^- P_{10}^+ + P_3^+ P_{11}^- P_{11}^+ + P_2^+ P_{12}^- P_{12}^+ + P_1^+ P_{13}^- P_{13}^+ + \\
&+ P_0^+ P_{14}^- P_{14}^+ = 2,41 \times 10^{-17} \\
N = 15 : \quad P &= P_{15}^+ P_0^- P_0^+ + P_{14}^+ P_1^- P_1^+ + P_{13}^+ P_2^- P_2^+ + P_{12}^+ P_3^- P_3^+ + P_{11}^+ P_4^- P_4^+ + P_{10}^+ P_5^- P_5^+ + P_9^+ P_6^- P_6^+ + \\
&+ P_8^+ P_7^- P_7^+ + P_7^+ P_8^- P_8^+ + P_6^+ P_9^- P_9^+ + P_5^+ P_{10}^- P_{10}^+ + P_4^+ P_{11}^- P_{11}^+ + P_3^+ P_{12}^- P_{12}^+ + P_2^+ P_{13}^- P_{13}^+ + \\
&+ P_1^+ P_{14}^- P_{14}^+ + P_0^+ P_{15}^- P_{15}^+ = 6,51 \times 10^{-19} \\
N = 16 : \quad P &= P_{16}^+ P_0^- P_0^+ + P_{15}^+ P_1^- P_1^+ + P_{14}^+ P_2^- P_2^+ + P_{13}^+ P_3^- P_3^+ + P_{12}^+ P_4^- P_4^+ + P_{11}^+ P_5^- P_5^+ + P_{10}^+ P_6^- P_6^+ + \\
&+ P_9^+ P_7^- P_7^+ + P_8^+ P_8^- P_8^+ + P_7^+ P_9^- P_9^+ + P_6^+ P_{10}^- P_{10}^+ + P_5^+ P_{11}^- P_{11}^+ + P_4^+ P_{12}^- P_{12}^+ + P_3^+ P_{13}^- P_{13}^+ + \\
&+ P_2^+ P_{14}^- P_{14}^+ + P_1^+ P_{15}^- P_{15}^+ + P_0^+ P_{16}^- P_{16}^+ = 1,65 \times 10^{-20} \\
N = 17 : \quad P &= P_{17}^+ P_0^- P_0^+ + P_{16}^+ P_1^- P_1^+ + P_{15}^+ P_2^- P_2^+ + P_{14}^+ P_3^- P_3^+ + P_{13}^+ P_4^- P_4^+ + P_{12}^+ P_5^- P_5^+ + P_{11}^+ P_6^- P_6^+ + \\
&+ P_{10}^+ P_7^- P_7^+ + P_9^+ P_8^- P_8^+ + P_8^+ P_9^- P_9^+ + P_7^+ P_{10}^- P_{10}^+ + P_6^+ P_{11}^- P_{11}^+ + P_5^+ P_{12}^- P_{12}^+ + P_4^+ P_{13}^- P_{13}^+ + \\
&+ P_3^+ P_{14}^- P_{14}^+ + P_2^+ P_{15}^- P_{15}^+ + P_1^+ P_{16}^- P_{16}^+ + P_0^+ P_{17}^- P_{17}^+ = 3,94 \times 10^{-22}
\end{aligned}$$

• Retro-transferência: $P = P_{(N-k)}^- P_k^+ P_k^-$

$$\begin{aligned}
N = 0 : \quad P &= P_0^- P_0^+ P_0^- = 1 \quad (\text{transferência ressonante}) \\
N = 1 : \quad P &= P_1^- P_0^+ P_0^- + P_0^- P_1^+ P_1^- = 8,50 \times 10^{-2} \\
N = 2 : \quad P &= P_2^- P_0^+ P_0^- + P_1^- P_1^+ P_1^- + P_0^- P_2^+ P_2^- = 4,01 \times 10^{-3} \\
N = 3 : \quad P &= P_3^- P_0^+ P_0^- + P_2^- P_1^+ P_1^- + P_1^- P_2^+ P_2^- + P_0^- P_3^+ P_3^- = 1,28 \times 10^{-4} \\
N = 4 : \quad P &= P_4^- P_0^+ P_0^- + P_3^- P_1^+ P_1^- + P_2^- P_2^+ P_2^- + P_1^- P_3^+ P_3^- + P_0^- P_4^+ P_4^- = 3,07 \times 10^{-6}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N=5: \quad P &= P_5^- P_0^+ P_0^- + P_4^- P_1^+ P_1^- + P_3^- P_2^+ P_2^- + P_2^- P_3^+ P_3^- + P_1^- P_4^+ P_4^- + P_0^- P_5^+ P_5^- = 5,88 \times 10^{-8} \\
N=6: \quad P &= P_6^- P_0^+ P_0^- + P_5^- P_1^+ P_1^- + P_4^- P_2^+ P_2^- + P_3^- P_3^+ P_3^- + \\
&+ P_2^- P_4^+ P_4^- + P_1^- P_5^+ P_5^- + P_0^- P_6^+ P_6^- = 9,33 \times 10^{-10} \\
N=7: \quad P &= P_7^- P_0^+ P_0^- + P_6^- P_1^+ P_1^- + P_5^- P_2^+ P_2^- + P_4^- P_3^+ P_3^- + \\
&+ P_3^- P_4^+ P_4^- + P_2^- P_5^+ P_5^- + P_1^- P_6^+ P_6^- + P_0^- P_7^+ P_7^- = 1,26 \times 10^{-11} \\
N=8: \quad P &= P_8^- P_0^+ P_0^- + P_7^- P_1^+ P_1^- + P_6^- P_2^+ P_2^- + P_5^- P_3^+ P_3^- + P_4^- P_4^+ P_4^- + \\
&+ P_3^- P_5^+ P_5^- + P_2^- P_6^+ P_6^- + P_1^- P_7^+ P_7^- + P_0^- P_8^+ P_8^- = 1,49 \times 10^{-13} \\
N=9: \quad P &= P_9^- P_0^+ P_0^- + P_8^- P_1^+ P_1^- + P_7^- P_2^+ P_2^- + P_6^- P_3^+ P_3^- + P_5^- P_4^+ P_4^- + \\
&+ P_4^- P_5^+ P_5^- + P_3^- P_6^+ P_6^- + P_2^- P_7^+ P_7^- + P_1^- P_8^+ P_8^- + P_0^- P_9^+ P_9^- = 1,56 \times 10^{-15} \\
N=10: \quad P &= P_{10}^- P_0^+ P_0^- + P_9^- P_1^+ P_1^- + P_8^- P_2^+ P_2^- + P_7^- P_3^+ P_3^- + P_6^- P_4^+ P_4^- + P_5^- P_5^+ P_5^- + \\
&+ P_4^- P_6^+ P_6^- + P_3^- P_7^+ P_7^- + P_2^- P_8^+ P_8^- + P_1^- P_9^+ P_9^- + P_0^- P_{10}^+ P_{10}^- = 1,46 \times 10^{-17} \\
N=11: \quad P &= P_{11}^- P_0^+ P_0^- + P_{10}^- P_1^+ P_1^- + P_9^- P_2^+ P_2^- + P_8^- P_3^+ P_3^- + P_7^- P_4^+ P_4^- + P_6^- P_5^+ P_5^- + \\
&+ P_5^- P_6^+ P_6^- + P_4^- P_7^+ P_7^- + P_3^- P_8^+ P_8^- + P_2^- P_9^+ P_9^- + P_1^- P_{10}^+ P_{10}^- + P_0^- P_{11}^+ P_{11}^- = 1,24 \times 10^{-19} \\
N=12: \quad P &= P_{12}^- P_0^+ P_0^- + P_{11}^- P_1^+ P_1^- + P_{10}^- P_2^+ P_2^- + P_9^- P_3^+ P_3^- + P_8^- P_4^+ P_4^- + P_7^- P_5^+ P_5^- + P_6^- P_6^+ P_6^- + \\
&+ P_5^- P_7^+ P_7^- + P_4^- P_8^+ P_8^- + P_3^- P_9^+ P_9^- + P_2^- P_{10}^+ P_{10}^- + P_1^- P_{11}^+ P_{11}^- + P_0^- P_{12}^+ P_{12}^- = 9,57 \times 10^{-22} \\
N=13: \quad P &= P_{13}^- P_0^+ P_0^- + P_{12}^- P_1^+ P_1^- + P_{11}^- P_2^+ P_2^- + P_{10}^- P_3^+ P_3^- + P_9^- P_4^+ P_4^- + P_8^- P_5^+ P_5^- + \\
&+ P_7^- P_6^+ P_6^- + P_6^- P_7^+ P_7^- + P_5^- P_8^+ P_8^- + P_4^- P_9^+ P_9^- + P_3^- P_{10}^+ P_{10}^- + P_2^- P_{11}^+ P_{11}^- + \\
&+ P_1^- P_{12}^+ P_{12}^- + P_0^- P_{13}^+ P_{13}^- = 6,81 \times 10^{-24} \\
N=14: \quad P &= P_{14}^- P_0^+ P_0^- + P_{13}^- P_1^+ P_1^- + P_{12}^- P_2^+ P_2^- + P_{11}^- P_3^+ P_3^- + P_{10}^- P_4^+ P_4^- + P_9^- P_5^+ P_5^- + P_8^- P_6^+ P_6^- + \\
&+ P_7^- P_7^+ P_7^- + P_6^- P_8^+ P_8^- + P_5^- P_9^+ P_9^- + P_4^- P_{10}^+ P_{10}^- + P_3^- P_{11}^+ P_{11}^- + P_2^- P_{12}^+ P_{12}^- + P_1^- P_{13}^+ P_{13}^- + \\
&+ P_0^- P_{14}^+ P_{14}^- = 4,49 \times 10^{-26} \\
N=15: \quad P &= P_{15}^- P_0^+ P_0^- + P_{14}^- P_1^+ P_1^- + P_{13}^- P_2^+ P_2^- + P_{12}^- P_3^+ P_3^- + P_{11}^- P_4^+ P_4^- + P_{10}^- P_5^+ P_5^- + P_9^- P_6^+ P_6^- + \\
&+ P_8^- P_7^+ P_7^- + P_7^- P_8^+ P_8^- + P_6^- P_9^+ P_9^- + P_5^- P_{10}^+ P_{10}^- + P_4^- P_{11}^+ P_{11}^- + P_3^- P_{12}^+ P_{12}^- + P_2^- P_{13}^+ P_{13}^- + \\
&+ P_1^- P_{14}^+ P_{14}^- + P_0^- P_{15}^+ P_{15}^- = 2,75 \times 10^{-28} \\
N=16: \quad P &= P_{16}^- P_0^+ P_0^- + P_{15}^- P_1^+ P_1^- + P_{14}^- P_2^+ P_2^- + P_{13}^- P_3^+ P_3^- + P_{12}^- P_4^+ P_4^- + P_{11}^- P_5^+ P_5^- + P_{10}^- P_6^+ P_6^- + \\
&+ P_9^- P_7^+ P_7^- + P_8^- P_8^+ P_8^- + P_7^- P_9^+ P_9^- + P_6^- P_{10}^+ P_{10}^- + P_5^- P_{11}^+ P_{11}^- + P_4^- P_{12}^+ P_{12}^- + P_3^- P_{13}^+ P_{13}^- + \\
&+ P_2^- P_{14}^+ P_{14}^- + P_1^- P_{15}^+ P_{15}^- + P_0^- P_{16}^+ P_{16}^- = 1,58 \times 10^{-30} \\
N=17: \quad P &= P_{17}^- P_0^+ P_0^- + P_{16}^- P_1^+ P_1^- + P_{15}^- P_2^+ P_2^- + P_{14}^- P_3^+ P_3^- + P_{13}^- P_4^+ P_4^- + P_{12}^- P_5^+ P_5^- + P_{11}^- P_6^+ P_6^- + \\
&+ P_{10}^- P_7^+ P_7^- + P_9^- P_8^+ P_8^- + P_8^- P_9^+ P_9^- + P_7^- P_{10}^+ P_{10}^- + P_6^- P_{11}^+ P_{11}^- + P_5^- P_{12}^+ P_{12}^- + P_4^- P_{13}^+ P_{13}^- + \\
&+ P_3^- P_{14}^+ P_{14}^- + P_2^- P_{15}^+ P_{15}^- + P_1^- P_{16}^+ P_{16}^- + P_0^- P_{17}^+ P_{17}^- = 8,49 \times 10^{-33}
\end{aligned}$$

D. Parâmetros utilizados nos cálculos das transferências de energia

Nas tabelas a seguir são apresentados os valores das integrais de sobreposição ($\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda$) e as probabilidades de geração de N fônons ($\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^+ P_K^- P_K^+$) os quais foram utilizados nos cálculos dos microparâmetros de interação, além disso, também são apresentadas as porcentagens dos processos de multifônons presentes nas transferências de energia entre os íons doador e aceitador.

Desativação do nível 5I_7 do Ho^{3+} no cristal de YLF

Sistema Ho:Nd:YLF:

Transição	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^+ P_K^- P_K^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^5I_7 \rightarrow ^4I_{13/2}$	+2 fônons	$5,18 \times 10^{-2}$	$1,56 \times 10^{-47}$	58,2
	+3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$8,22 \times 10^{-47}$	41,7
	+4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$2,79 \times 10^{-48}$	0,1

Sistema Ho:Tb:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^+ P_K^- P_K^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^5I_7 \rightarrow ^7F_0$	+1 fônon	$8,53 \times 10^{-2}$	$4,85 \times 10^{-48}$	93,2
	+2 fônons	$4,04 \times 10^{-3}$	$7,48 \times 10^{-48}$	6,8
$^5I_7 \rightarrow ^7F_1$	ressonante	1	$5,26 \times 10^{-48}$	76,8
	-1 fônon	$8,53 \times 10^{-2}$	$1,85 \times 10^{-47}$	23,2
$^5I_7 \rightarrow ^7F_2$	ressonante	1	$7,62 \times 10^{-48}$	94,1
	-1 fônon	$2,61 \times 10^{-1}$	$1,76 \times 10^{-48}$	5,9
$^5I_7 \rightarrow ^7F_3$	-1 fônon	$2,61 \times 10^{-1}$	$3,05 \times 10^{-48}$	60,1
	-2 fônons	$5,18 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-47}$	39,5
	-3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$6,41 \times 10^{-49}$	0,4
$^5I_7 \rightarrow ^7F_4$	-4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$9,93 \times 10^{-47}$	64,0
	-5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$6,84 \times 10^{-46}$	35,5
	-6 fônons	$3,89 \times 10^{-6}$	$1,58 \times 10^{-46}$	0,5
$^5I_7 \rightarrow ^7F_5$	-8 fônons	$1,14 \times 10^{-8}$	$7,84 \times 10^{-46}$	94,0
	-9 fônons	$5,16 \times 10^{-10}$	$1,11 \times 10^{-45}$	6,0
	-10 fônons	$2,09 \times 10^{-11}$	$6,72 \times 10^{-47}$	$\cong 0$

Sistema Ho:Eu:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^5I_7 \rightarrow ^7F_6$	ressonante	1	$1,44 \times 10^{-47}$	78,5
	-1 fônons	$2,61 \times 10^{-1}$	$1,45 \times 10^{-47}$	20,6
	-2 fônons	$5,18 \times 10^{-2}$	$3,49 \times 10^{-48}$	0,9
$^5I_7 \rightarrow ^7F_5$	-3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$5,80 \times 10^{-49}$	4,6
	-4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-46}$	92,5
	-5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$4,42 \times 10^{-47}$	2,9
$^5I_7 \rightarrow ^7F_4$	-6 fônons	$3,89 \times 10^{-6}$	$1,35 \times 10^{-45}$	97,3
	-7 fônons	$2,26 \times 10^{-7}$	$6,33 \times 10^{-46}$	2,6
	-8 fônons	$1,14 \times 10^{-8}$	$6,62 \times 10^{-47}$	0,1
$^5I_7 \rightarrow ^7F_3$	-9 fônons	$5,16 \times 10^{-10}$	$2,00 \times 10^{-46}$	98,4
	-10 fônons	$2,09 \times 10^{-11}$	$7,88 \times 10^{-47}$	1,6

Desativação do nível 5I_6 do Ho^{3+} no cristal de YLF

Sistema Ho:Nd:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^5I_6 \rightarrow ^4I_{15/2}$	+8 fônons	$1,41 \times 10^{-13}$	$5,11 \times 10^{-50}$	67,5
	+9 fônons	$1,47 \times 10^{-15}$	$2,37 \times 10^{-48}$	32,5
$^5I_6 \rightarrow ^4I_{13/2}$	+1 fônons	$8,45 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-52}$	$\cong 0$
	+2 fônons	$3,96 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-47}$	100

Sistema Ho:Tb:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^5I_6 \rightarrow ^7F_0$	+6 fônons	$8,97 \times 10^{-10}$	$9,24 \times 10^{-48}$	100
	+7 fônons	$1,21 \times 10^{-11}$	$2,36 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^5I_6 \rightarrow ^7F_1$	+5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$5,47 \times 10^{-48}$	96,7
	+6 fônons	$8,97 \times 10^{-10}$	$1,19 \times 10^{-47}$	3,3
$^5I_6 \rightarrow ^7F_2$	+4 fônons	$2,99 \times 10^{-6}$	$2,37 \times 10^{-48}$	89,5
	+5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$1,47 \times 10^{-47}$	10,5
$^5I_6 \rightarrow ^7F_3$	+2 fônons	$3,96 \times 10^{-3}$	$2,31 \times 10^{-49}$	18,5
	+3 fônons	$1,26 \times 10^{-4}$	$3,20 \times 10^{-47}$	81,5
	+4 fônons	$2,99 \times 10^{-6}$	$6,94 \times 10^{-55}$	$\cong 0$
$^5I_6 \rightarrow ^7F_4$	+1 fônons	$8,45 \times 10^{-2}$	$2,62 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
	ressonante	1	$8,09 \times 10^{-47}$	94,9
	-1 fônons	$2,61 \times 10^{-1}$	$1,65 \times 10^{-47}$	5,1
$^5I_6 \rightarrow ^7F_5$	-3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-47}$	32,3
	-4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$3,22 \times 10^{-46}$	67,6
	-5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$2,64 \times 10^{-48}$	0,1

Sistema Ho:Eu:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^5I_6 \rightarrow ^7F_6$	+3 fônons	$1,26 \times 10^{-4}$	$9,08 \times 10^{-48}$	97,1
	+4 fônons	$2,99 \times 10^{-6}$	$1,15 \times 10^{-47}$	2,9
	+5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$2,82 \times 10^{-48}$	$\cong 0$
$^5I_6 \rightarrow ^7F_5$	ressonante	1	$1,98 \times 10^{-48}$	82,6
	-1 fônons	$8,45 \times 10^{-2}$	$4,95 \times 10^{-47}$	17,4
$^5I_6 \rightarrow ^7F_4$	-1 fônons	$2,61 \times 10^{-1}$	$7,81 \times 10^{-48}$	77,8
	-2 fônons	$5,18 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-47}$	21,6
	-3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$2,40 \times 10^{-48}$	0,6
$^5I_6 \rightarrow ^7F_3$	-5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$4,97 \times 10^{-48}$	100

Desativação do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} no cristal de YLF

Sistema Er:Nd:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	ressonante	1	$1,84 \times 10^{-48}$	73,2
	-1 fônons	$2,61 \times 10^{-1}$	$2,58 \times 10^{-48}$	26,8
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	-6 fônons	$3,89 \times 10^{-6}$	$1,86 \times 10^{-49}$	12,9
	-7 fônons	$2,26 \times 10^{-7}$	$2,08 \times 10^{-47}$	84,0
	-8 fônons	$1,14 \times 10^{-8}$	$1,49 \times 10^{-47}$	3,1

Sistema Er:Tb:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_0$	-2 fônons	$5,18 \times 10^{-2}$	$8,42 \times 10^{-48}$	64,2
	-3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$3,47 \times 10^{-47}$	35,7
	-4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$4,01 \times 10^{-49}$	0,1
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_1$	-3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$3,82 \times 10^{-47}$	80,5
	-4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$9,07 \times 10^{-47}$	19,5
	-5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$4,48 \times 10^{-51}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_2$	-4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$2,65 \times 10^{-47}$	88,1
	-5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$4,42 \times 10^{-47}$	11,9
	-6 fônons	$3,89 \times 10^{-6}$	$2,62 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_3$	-5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$5,34 \times 10^{-49}$	23,9
	-6 fônons	$3,89 \times 10^{-6}$	$2,40 \times 10^{-47}$	72,7
	-7 fônons	$2,26 \times 10^{-7}$	$1,93 \times 10^{-47}$	3,4
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_4$	-8 fônons	$1,14 \times 10^{-8}$	$4,49 \times 10^{-48}$	48,2
	-9 fônons	$5,16 \times 10^{-10}$	$1,02 \times 10^{-46}$	49,2
	-10 fônons	$2,09 \times 10^{-11}$	$1,33 \times 10^{-46}$	2,6
	-11 fônons	$7,72 \times 10^{-13}$	$1,43 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_5$	-12 fônons	$2,61 \times 10^{-14}$	$1,07 \times 10^{-46}$	91,2
	-13 fônons	$8,14 \times 10^{-16}$	$3,30 \times 10^{-46}$	8,7
	-14 fônons	$2,35 \times 10^{-17}$	$1,23 \times 10^{-46}$	0,1

Sistema Er:Eu:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_6$	-3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-48}$	2,3
	-4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$3,63 \times 10^{-46}$	59,5
	-5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$2,76 \times 10^{-45}$	36,4
	-6 fônons	$3,89 \times 10^{-6}$	$1,98 \times 10^{-45}$	1,8
	-7 fônons	$2,26 \times 10^{-7}$	$4,96 \times 10^{-47}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_5$	-8 fônons	$1,14 \times 10^{-8}$	$2,47 \times 10^{-47}$	95,8
	-9 fônons	$5,16 \times 10^{-10}$	$2,43 \times 10^{-47}$	4,2
	-10 fônons	$2,09 \times 10^{-11}$	$6,66 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_4$	-10 fônons	$2,09 \times 10^{-11}$	$1,98 \times 10^{-46}$	94,7
	-11 fônons	$7,72 \times 10^{-13}$	$2,97 \times 10^{-46}$	5,2
	-12 fônons	$2,61 \times 10^{-14}$	$3,13 \times 10^{-47}$	$\approx 10^{-2}$
	-13 fônons	$8,14 \times 10^{-16}$	$4,33 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_3$	-13 fônons	$8,14 \times 10^{-16}$	$1,72 \times 10^{-47}$	90,6
	-14 fônons	$2,35 \times 10^{-17}$	$6,16 \times 10^{-47}$	9,4

Desativação do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} no cristal de YLF

Sistema Er:Nd:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	+8 fônons	$1,41 \times 10^{-13}$	$3,61 \times 10^{-48}$	99,9
	+9 fônons	$1,47 \times 10^{-15}$	$2,01 \times 10^{-49}$	0,1
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	+1 fônons	$8,45 \times 10^{-2}$	$2,58 \times 10^{-47}$	99,7
	+2 fônons	$3,96 \times 10^{-3}$	$1,64 \times 10^{-48}$	0,3

Sistema Er:Tb:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_0$	+5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$6,38 \times 10^{-49}$	78,7
	+6 fônons	$8,97 \times 10^{-10}$	$1,09 \times 10^{-47}$	21,3
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_1$	+4 fônons	$2,99 \times 10^{-6}$	$2,17 \times 10^{-51}$	0,3
	+5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$4,19 \times 10^{-47}$	99,7
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_2$	+3 fônons	$1,26 \times 10^{-4}$	$2,38 \times 10^{-49}$	30,7
	+4 fônons	$2,99 \times 10^{-6}$	$2,25 \times 10^{-47}$	69,3
	+5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$5,72 \times 10^{-51}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_3$	+2 fônons	$3,96 \times 10^{-3}$	$2,80 \times 10^{-47}$	99,6
	+3 fônons	$1,26 \times 10^{-4}$	$3,42 \times 10^{-48}$	0,4
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_4$	ressonante	1	$1,67 \times 10^{-47}$	57,3
	-1 fônons	$8,45 \times 10^{-2}$	$1,47 \times 10^{-46}$	42,7
	-2 fônons	$3,96 \times 10^{-3}$	$5,16 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_5$	-4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-46}$	90,9
	-5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$2,37 \times 10^{-46}$	9,1

Sistema Er:Eu:YLF:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_6$	+2 fônons	$3,96 \times 10^{-3}$	$2,76 \times 10^{-48}$	78,9
	+3 fônons	$1,26 \times 10^{-4}$	$2,26 \times 10^{-47}$	20,5
	+4 fônons	$3,00 \times 10^{-6}$	$2,73 \times 10^{-47}$	0,6
	+5 fônons	$5,69 \times 10^{-8}$	$7,14 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_5$	+1 fônnon ressonante	$8,45 \times 10^{-2}$ 1	$1,92 \times 10^{-49}$ $3,58 \times 10^{-47}$	$\cong 0$ 98,2
	-1 fônnon	$2,61 \times 10^{-1}$	$2,49 \times 10^{-48}$	1,8
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_4$	-2 fônons	$5,18 \times 10^{-2}$	$3,62 \times 10^{-46}$	98,4
	-3 fônons	$7,03 \times 10^{-3}$	$4,38 \times 10^{-47}$	1,6
	-4 fônons	$7,15 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^{-48}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_3$	-5 fônons	$5,76 \times 10^{-5}$	$4,77 \times 10^{-47}$	100

Desativação do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} no vidro ZBLAN

Sistema Er:Nd:ZBLAN:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	+2 fônons	$4,01 \times 10^{-3}$	$2,24 \times 10^{-50}$	$\cong 0$
	+1 fônnon ressonante	$8,50 \times 10^{-2}$ 1	$6,79 \times 10^{-49}$ $2,31 \times 10^{-48}$	1,6 63,3
	-1 fônnon	$2,60 \times 10^{-1}$	$4,17 \times 10^{-48}$	29,7
	-2 fônons	$5,17 \times 10^{-2}$	$3,71 \times 10^{-48}$	5,3
	-3 fônons	$7,01 \times 10^{-3}$	$3,12 \times 10^{-49}$	0,1
	-4 fônons	$7,13 \times 10^{-4}$	$6,37 \times 10^{-51}$	$\cong 0$
	-5 fônons	$5,80 \times 10^{-5}$	$8,80 \times 10^{-55}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	-2 fônons	$5,17 \times 10^{-2}$	$9,26 \times 10^{-50}$	32,6
	-3 fônons	$7,01 \times 10^{-3}$	$8,95 \times 10^{-49}$	42,7
	-4 fônons	$7,13 \times 10^{-4}$	$3,50 \times 10^{-48}$	17,0
	-5 fônons	$5,80 \times 10^{-5}$	$1,33 \times 10^{-47}$	5,2
	-6 fônons	$3,93 \times 10^{-6}$	$8,19 \times 10^{-47}$	2,2
	-7 fônons	$2,28 \times 10^{-7}$	$1,62 \times 10^{-46}$	0,3
	-8 fônons	$1,16 \times 10^{-8}$	$2,06 \times 10^{-46}$	$\cong 0$
	-9 fônons	$5,23 \times 10^{-10}$	$1,24 \times 10^{-46}$	$\cong 0$
	-10 fônons	$2,13 \times 10^{-11}$	$8,62 \times 10^{-47}$	$\cong 0$
	-11 fônons	$7,85 \times 10^{-13}$	$2,07 \times 10^{-47}$	$\cong 0$
	-12 fônons	$2,66 \times 10^{-14}$	$7,02 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
	-13 fônons	$8,30 \times 10^{-16}$	$1,40 \times 10^{-50}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	-11 fônons	$7,85 \times 10^{-13}$	$8,33 \times 10^{-48}$	50,8
	-12 fônons	$2,66 \times 10^{-14}$	$2,25 \times 10^{-46}$	46,4
	-13 fônons	$8,30 \times 10^{-16}$	$4,17 \times 10^{-46}$	2,7
	-14 fônons	$2,41 \times 10^{-17}$	$5,18 \times 10^{-46}$	0,1
	-15 fônons	$6,51 \times 10^{-19}$	$2,52 \times 10^{-47}$	$\cong 0$
	-16 fônons	$1,65 \times 10^{-20}$	$4,73 \times 10^{-49}$	$\cong 0$

Sistema Er:Tb:ZBLAN:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^7F_0$ $\rightarrow {}^7F_1$ $\rightarrow {}^7F_2$	ressonante	1	$1,60 \times 10^{-50}$	1,4
	-1 fônons	$2,60 \times 10^{-1}$	$2,15 \times 10^{-48}$	47,9
	-2 fônons	$5,17 \times 10^{-2}$	$8,26 \times 10^{-48}$	36,6
	-3 fônons	$7,01 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-47}$	12,7
	-4 fônons	$7,13 \times 10^{-4}$	$2,21 \times 10^{-47}$	1,4
	-5 fônons	$5,80 \times 10^{-5}$	$8,00 \times 10^{-48}$	$\cong 0$
	-6 fônons	$3,93 \times 10^{-6}$	$1,67 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
	-7 fônons	$2,28 \times 10^{-7}$	$1,55 \times 10^{-51}$	$\cong 0$
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^7F_3$	-4 fônons	$7,13 \times 10^{-4}$	$6,04 \times 10^{-48}$	66,7
	-5 fônons	$5,80 \times 10^{-5}$	$3,21 \times 10^{-47}$	28,9
	-6 fônons	$3,93 \times 10^{-6}$	$6,90 \times 10^{-47}$	4,2
	-7 fônons	$2,28 \times 10^{-7}$	$5,43 \times 10^{-47}$	0,2
	-8 fônons	$1,16 \times 10^{-8}$	$3,44 \times 10^{-48}$	$\cong 0$
	-9 fônons	$5,23 \times 10^{-10}$	$6,30 \times 10^{-50}$	$\cong 0$
	-10 fônons	$2,13 \times 10^{-11}$	$5,71 \times 10^{-57}$	$\cong 0$
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^7F_4$	-6 fônons	$3,93 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-49}$	10,4
	-7 fônons	$2,28 \times 10^{-7}$	$2,03 \times 10^{-47}$	70,6
	-8 fônons	$1,16 \times 10^{-8}$	$9,80 \times 10^{-47}$	17,3
	-9 fônons	$5,23 \times 10^{-10}$	$2,13 \times 10^{-46}$	1,7
	-10 fônons	$2,13 \times 10^{-11}$	$1,55 \times 10^{-46}$	$\cong 0$
	-11 fônons	$7,85 \times 10^{-13}$	$1,97 \times 10^{-47}$	$\cong 0$
	-12 fônons	$2,66 \times 10^{-14}$	$4,36 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
	-13 fônons	$8,30 \times 10^{-16}$	$5,50 \times 10^{-51}$	$\cong 0$
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^7F_5$	-10 fônons	$2,13 \times 10^{-11}$	$1,33 \times 10^{-51}$	0,1
	-11 fônons	$7,85 \times 10^{-13}$	$4,02 \times 10^{-47}$	89,4
	-12 fônons	$2,66 \times 10^{-14}$	$1,30 \times 10^{-46}$	9,8
	-13 fônons	$8,30 \times 10^{-16}$	$3,02 \times 10^{-46}$	0,7
	-14 fônons	$2,41 \times 10^{-17}$	$1,03 \times 10^{-46}$	$\cong 0$
	-15 fônons	$6,51 \times 10^{-19}$	$2,06 \times 10^{-48}$	$\cong 0$
	-16 fônons	$1,65 \times 10^{-20}$	$1,35 \times 10^{-50}$	$\cong 0$

Sistema Er:Eu:ZBLAN:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_6$	-2 fônons	$5,17 \times 10^{-2}$	$2,22 \times 10^{-48}$	28,5
	-3 fônons	$7,01 \times 10^{-3}$	$3,09 \times 10^{-47}$	53,9
	-4 fônons	$7,13 \times 10^{-4}$	$8,71 \times 10^{-47}$	15,5
	-5 fônons	$5,80 \times 10^{-5}$	$1,44 \times 10^{-46}$	2,1
	-6 fônons	$3,93 \times 10^{-6}$	$7,30 \times 10^{-47}$	$\cong 0$
	-7 fônons	$2,28 \times 10^{-7}$	$2,65 \times 10^{-48}$	$\cong 0$
	-8 fônons	$1,16 \times 10^{-8}$	$4,98 \times 10^{-50}$	$\cong 0$
	-9 fônons	$5,23 \times 10^{-10}$	$7,48 \times 10^{-62}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_5$	-5 fônons	$5,80 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-50}$	6,4
	-6 fônons	$3,93 \times 10^{-6}$	$3,50 \times 10^{-48}$	70,2
	-7 fônons	$2,28 \times 10^{-7}$	$1,70 \times 10^{-47}$	19,8
	-8 fônons	$1,16 \times 10^{-8}$	$5,65 \times 10^{-47}$	3,4
	-9 fônons	$5,23 \times 10^{-10}$	$8,71 \times 10^{-47}$	0,2
	-10 fônons	$2,13 \times 10^{-11}$	$3,58 \times 10^{-47}$	$\cong 0$
	-11 fônons	$7,85 \times 10^{-13}$	$7,64 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
	-12 fônons	$2,66 \times 10^{-14}$	$7,72 \times 10^{-51}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_4$	-9 fônons	$5,23 \times 10^{-10}$	$7,36 \times 10^{-47}$	93,1
	-10 fônons	$2,13 \times 10^{-11}$	$1,23 \times 10^{-46}$	6,3
	-11 fônons	$7,85 \times 10^{-13}$	$2,89 \times 10^{-46}$	0,6
	-12 fônons	$2,66 \times 10^{-14}$	$5,44 \times 10^{-47}$	$\cong 0$
	-13 fônons	$8,30 \times 10^{-16}$	$9,42 \times 10^{-48}$	$\cong 0$
	-14 fônons	$2,41 \times 10^{-17}$	$1,62 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
	-15 fônons	$6,51 \times 10^{-19}$	$3,75 \times 10^{-52}$	$\cong 0$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^7F_3$	-12 fônons	$2,66 \times 10^{-14}$	$1,99 \times 10^{-48}$	96,3
	-13 fônons	$8,30 \times 10^{-16}$	$2,28 \times 10^{-48}$	3,4
	-14 fônons	$2,41 \times 10^{-17}$	$5,46 \times 10^{-48}$	0,3
	-15 fônons	$6,51 \times 10^{-19}$	$1,21 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
	-16 fônons	$1,65 \times 10^{-20}$	$2,01 \times 10^{-51}$	$\cong 0$

Desativação do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} no vidro ZBLAN

Sistema Er:Nd: ZBLAN:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^+ P_K^- P_K^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	+9 fônons	$1,56 \times 10^{-15}$	$1,23 \times 10^{-49}$	91,4
	+8 fônons	$1,49 \times 10^{-13}$	$3,13 \times 10^{-48}$	8,6
	+7 fônons	$1,26 \times 10^{-11}$	$5,29 \times 10^{-48}$	$\cong 0$
	+6 fônons	$9,33 \times 10^{-10}$	$7,61 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	+5 fônons	$5,88 \times 10^{-8}$	$1,37 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
	+4 fônons	$3,07 \times 10^{-6}$	$9,46 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
	+3 fônons	$1,28 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-48}$	$\cong 0$
	+2 fônons	$4,01 \times 10^{-3}$	$1,16 \times 10^{-47}$	0,1
	+1 fônons	$8,50 \times 10^{-2}$	$7,95 \times 10^{-47}$	18,1
	ressonante	1	$1,96 \times 10^{-47}$	53,4
	-1 fônons	$2,60 \times 10^{-1}$	$3,89 \times 10^{-47}$	27,0
	-2 fônons	$5,17 \times 10^{-2}$	$9,75 \times 10^{-48}$	1,4
	-3 fônons	$7,01 \times 10^{-3}$	$2,44 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	-4 fônons	$7,13 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-47}$	36,4
	-5 fônons	$5,80 \times 10^{-5}$	$3,77 \times 10^{-46}$	63,4
	-6 fônons	$3,93 \times 10^{-6}$	$1,77 \times 10^{-47}$	0,2

Sistema Er:Tb:ZBLAN:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^+ P_K^- P_K^+$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^+) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_0$ $\rightarrow ^7F_1$ $\rightarrow ^7F_2$	+7 fônons	$1,26 \times 10^{-11}$	$1,54 \times 10^{-49}$	9,8
	+6 fônons	$9,33 \times 10^{-10}$	$1,71 \times 10^{-47}$	88,5
	+5 fônons	$5,88 \times 10^{-8}$	$3,48 \times 10^{-47}$	1,7
	+4 fônons	$3,07 \times 10^{-6}$	$3,39 \times 10^{-47}$	$\cong 0$
	+3 fônons	$1,28 \times 10^{-4}$	$9,02 \times 10^{-50}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_3$	+3 fônons	$1,28 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-47}$	60,8
	+2 fônons	$4,01 \times 10^{-3}$	$4,01 \times 10^{-47}$	38,8
	+1 fônons	$8,50 \times 10^{-2}$	$2,96 \times 10^{-48}$	0,4
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_4$	+1 fônons	$8,50 \times 10^{-2}$	$3,68 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
	ressonante	1	$3,82 \times 10^{-47}$	57,2
	-1 fônons	$2,60 \times 10^{-1}$	$1,07 \times 10^{-46}$	41,6
	-2 fônons	$5,17 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-47}$	1,2
	-3 fônons	$7,01 \times 10^{-3}$	$6,36 \times 10^{-50}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_5$	-3 fônons	$7,01 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-50}$	0,3
	-4 fônons	$7,13 \times 10^{-4}$	$7,85 \times 10^{-47}$	90,0
	-5 fônons	$5,80 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-46}$	9,7
	-6 fônons	$3,93 \times 10^{-6}$	$1,27 \times 10^{-49}$	$\cong 0$

Sistema Er:Eu:ZBLAN:

Transições	Processos	$\sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^{+} P_K^{-} P_K^{+}$	$\int \sigma_e^D(\lambda_N^{+}) \sigma_a^A(\lambda) d\lambda \text{ (cm}^5\text{)}$	%
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_6$	+5 fônons	$5,88 \times 10^{-8}$	$3,19 \times 10^{-48}$	50,3
	+4 fônons	$3,07 \times 10^{-6}$	$3,53 \times 10^{-47}$	48,4
	+3 fônons	$1,28 \times 10^{-4}$	$3,17 \times 10^{-47}$	1,3
	+2 fônons	$4,01 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-48}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_5$	+2 fônons	$4,01 \times 10^{-3}$	$6,65 \times 10^{-50}$	$\cong 0$
	+1 fônon	$8,50 \times 10^{-2}$	$9,14 \times 10^{-48}$	1,9
	ressonante	1	$2,73 \times 10^{-47}$	67,9
	-1 fônon	$2,60 \times 10^{-1}$	$4,67 \times 10^{-47}$	30,2
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_4$	-2 fônons	$5,17 \times 10^{-2}$	$1,26 \times 10^{-49}$	$\cong 0$
	-1 fônon	$2,60 \times 10^{-1}$	$2,24 \times 10^{-55}$	$\cong 0$
	-2 fônons	$5,17 \times 10^{-2}$	$2,04 \times 10^{-46}$	96,2
	-3 fônons	$7,01 \times 10^{-3}$	$5,91 \times 10^{-47}$	3,8
	-4 fônons	$7,13 \times 10^{-4}$	$1,47 \times 10^{-47}$	$\cong 0$
$^4I_{11/2} \rightarrow ^7F_3$	-5 fônons	$5,80 \times 10^{-5}$	$2,08 \times 10^{-51}$	$\cong 0$
	-6 fônons	$3,93 \times 10^{-6}$	$3,96 \times 10^{-48}$	100
			$1,78 \times 10^{-50}$	$\cong 0$

E. Métodos numéricos de solução de equações diferenciais

E.1. Método de Euler

O método de Euler é bastante intuitivo e parte da idéia de que, se não é possível determinarmos a solução $y(x)$ para todos os valores de x , então são determinadas as aproximações y_i da função $y(x)$ para uma seqüência de pontos x_i , $i = 1, \dots, n$ no intervalo, sendo que o espaçamento entre os pontos x_i é mantido constante ¹²⁷⁻¹³⁰.

Assim, pode-se escrever:

$$x_i = x_0 + ih, \quad \text{onde } i = 1, \dots, n \quad (8.5)$$

onde o valor h é denominado tamanho do passo.

Observa-se que o tamanho do passo é determinado da forma:

$$h = \frac{(b-a)}{n} \quad (8.6)$$

Considerando a série de Taylor para o valor $k = 1$, temos:

$$y_{i+1} = y_i + hy'_i \quad (8.7)$$

Essa equação pode ser reescrita da forma:

$$y_{i+1} = y_i + hf(x_i, y_i) \quad (8.8)$$

onde utiliza-se $y' = f(x_i, y_i)$.

A equação 8.8 é recursiva, podendo ser utilizada para estimar $y_1, y_2, \dots, y_n$, partindo-se da condição inicial $y_0 = y(x_0)$.

Assim, a expressão 8.8 é denominada de método de Euler para solução do problema do valor inicial, observando que, na recursão de Euler, não há a necessidade de ser realizada qualquer derivação.

Portanto, verifica-se que o método de Euler é uma aproximação linear do método da série de Taylor, sendo que suas principais vantagens com relação ao método da série de Taylor para ordens mais elevadas são: a) não há necessidades de cálculos de derivadas e b) é um método muito fácil de ser implementado computacionalmente.

Embora seja bastante simples, o método de Euler é pouco utilizado para a solução numérica do problema do valor inicial, já que há outros métodos, como serão descritos adiante, que possuem uma melhor eficiência e acurácia, entretanto, esses outros métodos são mais complicados, porém computacionalmente melhores.

E.2. Métodos de Runge-Kutta

E.2.1. Método de Heun

O princípio dessa nova técnica está no método de Euler sendo que, ao invés de ser considerada a derivada progressiva, utiliza-se a média das direções tangentes para os pontos (x_n, y_n) e $(x_{n+1}, y_{n+1}^{(e)})$, onde (e) representa o resultado determinado para $x = x_{n+1}$ pelo método de Euler.

A inclinação das retas tangentes é determinada por:

$$\begin{aligned}y'(x_n, y_n) &= f(x_n, y_n) \\ y'(x_{n+1}, y_{n+1}^{(e)}) &= f(x_{n+1}, y_{n+1}^{(e)})\end{aligned}$$

Se forem definidos os termos:

$$\begin{aligned}k_1 &= hf(x_n, y_n) \\ k_2 &= hf(x_{n+1}, y_{n+1}^{(e)}) = hf(x_n + h, y_n + k_1)\end{aligned}$$

então, pode-se dar um passo h , a partir de (x_n, y_n) na direção da média das retas tangentes, tornando:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{2}(k_1 + k_2) \quad (8.9)$$

Observa-se que, pelo método de Euler, se obtém: $y_{n+1}^{(e)} = y_n + hf(x_n, y_n)$.

A aproximação do problema do valor inicial via a fórmula 8.9 é denominada método de Heun.

O método de Heun possui um erro de truncamento da ordem de $O(h^2)$. No entanto, podemos verificar que, se diminuirmos o tamanho do passo de h para $h/2$, o erro será reduzido de um fator $\frac{1}{4}$, e assim sucessivamente.

E.2.2. Método clássico de Runge-Kutta

O método clássico de Runge-Kutta permite reduzir o erro de truncamento para h^4 . Da mesma forma que os demais, o intervalo $[x_0, b]$ é dividido em n partes de comprimento h .

Se for calculada a função $f(x, y)$ quatro vezes em vez de apenas duas, como no método de Heun, chega-se ao método de Runge-Kutta a seguir:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (8.10)$$

onde

$$\begin{aligned} k_1 &= hf(x_n, y_n) \\ k_2 &= hf\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_1}{2}\right) \\ k_3 &= hf\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_2}{2}\right) \\ k_4 &= hf(x_n + h, y_n + k_3) \end{aligned}$$

Em virtude da ordem do erro de truncamento deste método ser $O(h^4)$, o método de Runge-Kutta dado pela equação em 8.10 é também conhecido como Runge-Kutta de 4ª ordem. Desse modo, o método de Heun é denominado Runge-Kutta de 2ª ordem e o método de Euler como Runge-Kutta de 1ª ordem.

Todos esses métodos operam com base na informação de um passo apenas, ou seja, para computar (x_1, y_1) , precisa-se apenas do ponto inicial (x_0, y_0) , e assim sucessivamente.

Por essa razão, todos os métodos demonstrados pertencem à classe dos métodos de passo simples e cuja vantagem principal está na sua auto-inicialização, já que a condição inicial é um dado do problema do valor inicial.

Capítulo

9

Referências bibliográficas

9.1. Referências bibliográficas

1. M.G.C. Caldas; *Laser: perspectivas tecnológicas e de mercado*, PROMOCET, São Paulo (1986).
2. H.M. Nussenzveig; *Introdução à teoria do laser*, Universidade de São Paulo, São Paulo (1968).
3. M.J. Weber; *Handbook of laser wavelengths*, CRC, New York (1999).
4. A.A. Kaminskii; *Laser crystals*, Springer, Berlin (1981).
5. N.D. Vieira Jr., I.M. Ranieri, L.V.G. Tarelho, N.U. Wetter, S.L. Baldochi, L. Gomes, P.S.F. de Matos, W. de Rossi, G.E.C. Nogueira, L.C. Courrol, E.A. Barbosa, E.P. Maldonado e S.P. Morato; *Laser development of rare-earth doped crystals*, Journal of Alloys and Compounds, **344**, 1-2, 231-239 (2002).
6. L.C. Courrol, I.M. Ranieri, L.V.G. Tarelho, S.L. Baldochi, L. Gomes e N.D. Vieira Jr.; *Enhancement of blue upconversion mechanism in $YLiF_4:Yb:Tm:Nd$ crystals*, Journal of Applied Physics, **98**, 113504 (2005).
7. Y. Chen e F. Auzel; *Investigation of multiphonon assisted side band absorptions in rare-earth-doped halide glasses and crystals*, Journal of Non-Crystalline Solids, **184**, 278-281 (1999).
8. L.B. Shaw, B. Cole, P.A. Thielen, J.S. Sanghera e I.D. Aggarwal; *Mid-wave IR and long-wave IR laser potential of rare-earth doped chalcogenide glass fiber*, IEEE Journal of Quantum Electronics, **48**, 9, 1127-1137 (2001).
9. X. Zou e T. Izumitani; *Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer up conversion for Er^{3+} -doped glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **162**, 68-80 (1993).
10. M. Kwasny, Z. Mierczyk, R. Stepień e K. Jedrzejewski; *Nd^{3+} -, Er^{3+} - and Pr^{3+} -doped fluoride glasses for laser applications*, Journal of Alloys and Compounds, **300-301**, 341-347 (2000).
11. V. Lavin, F. Lahoz, I.R. Martins, U.R. Rodriguez-Mendoza e J.M. Caceres; *Infrared-to-visible photon avalanche upconversion dynamics in Ho^{3+} -doped fluorozirconate glasses at room temperature*, Optical Materials, **27**, 11, 1754-1761 (2005).
12. J. Lucas; *Infrared glasses*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, **4**, 181-187 (1999).

13. M.A. Dubinskii, A.C. Cefalas, E. Sarantopoulou, S.M. Spyrou, C.A. Nicolaides, R.Y. Abdulsabirov, S.L. Korableva e V.V. Semashko; *Efficient $\text{La}_3\text{Nd}^{3+}$ -based vacuum-ultraviolet laser at 172nm*, Journal of the Optical Society of America B - Optical Physics, **9**, 7, 1148-1150 (1992).
14. S.R. Bowman, L.B. Shaw, B.J. Feldman e J. Ganem; *A 7- μm praseodymium-based solid-state laser*, IEEE Journal of Quantum Electronics, **32**, 4, 646-649 (1996).
15. A.A. Kaminskii; *Crystalline lasers: physical processes and operating schemes*, CRC, New York (1996).
16. D.S. Funk, J.W. Carlson e J.G. Eden; *Ultraviolet (381nm) room temperature laser in neodymium-doped fluorozirconate fibre*, Electronics Letters, **30**, 22, 1859-1860 (1994).
17. J. Schneider; *Fluoride fiber laser operating at 3.9 μm* , Electronics Letters, **31**, 15, 1250-1251 (1995).
18. P. Moulton, E. Adamkiewicz e S. Wright; *Holmium laser cuts into medical applications*, Laser Focus World, **28**, 3, 65-69 (1992).
19. B. Struve e G. Huber; *Properties and medical applications of near-IR solid state lasers*, Journal de Physique IV, **1**, C7-3 (1991).
20. M.I. Hafez, R.R.H. Coombs, S. Zhou e I.D. McCarthy; *Ablation of bone, cartilage, and facet joint capsule using Ho : YAG laser*, Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery, **20**, 5, 251-255 (2002).
21. T. Sumiyoshi, H. Sekita, T. Arai, S. Sato, M. Ishihara e M. Kikuchi; *High-power continuous-wave 3- and 2- μm cascade $\text{Ho}^{3+}:\text{ZBLAN}$ fiber laser and its medical applications*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, **5**, 4, 936-943 (1999).
22. D.N. Dederich e R.D. Bushick; *Lasers in dentistry - Separating science from hype*, Journal of the American Dental Association, **135**, 2, 204-212 (2004).
23. R.M. Pick; *Using lasers in clinical dental practice*, Journal of the American Dental Association, **124**, 2, 37-47 (1993).
24. V.K.M. Kutsch; *Lasers in Dentistry - comparing wavelengths*, Journal of the American Dental Association, **124**, 2, 49-54 (1993).
25. J.F. Liu, Y.Y. Liu e H.C.Y. Stephen; *Optimal Er : YAG laser energy for preventing enamel demineralization*, Journal of Dentistry, **34**, 1, 62-66 N (2006).
26. M. Pollnau, T. Graf, J.E. Balmer, W. Lüthy e H.P. Weber; *Explanation of the cw operation of the Er^{3+} 3 μm crystals*, Physical Review A, **49**, 5, 3990-3996 (1994).

27. M. Pollnau, R. Spring, S. Wittwer, W. Lüthy e H.P. Weber; *Investigations on the slope efficiency of a pulsed 2.8 μ m Er³⁺:LiYF₄ laser*, Journal of the Optical Society of America B - Optical Physics, **14**, 4, 974-978 (1997).
28. Y. Kaliski e R. Reisfeld; *Improved pulse operation of Ho³⁺ in YAG and YLF codoped by Tm³⁺ and Er³⁺*, Journal of the Less-Common Metals, **148**, 1-2, 227-231 (1989).
29. L. Esterowitz, R.C. Eckardt e R.E. Allen; *Long-wavelength stimulated emission via cascade laser action in Ho:YLF*, Applied Physics Letters, **35**, 3, 236-239 (1979).
30. P.J. Morris, W. Lüthy, H.P. Weber, S.Y. Rusanov, A.I. Zagumenyi, I.A. Shcherbakov e A.F. Umyskov; *Is a cw 3 μ m holmium laser possible? A spectroscopic study*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **52**, 5, 545-554 (1994).
31. F.H. Jagosich; *Estudos espectroscópicos para o desenvolvimento dos meios laser ativos de Ho³⁺ e Er³⁺ no YLF que operam na região de 3 microns*, Dissertação (Mestrado) – IPEN, São Paulo (2000).
32. M. Ajroud, M. Haouari, H. Ben Ouada, H. Maaref, A. Brenier e B. Champagnon; *Energy transfer processes in (Er³⁺-Yb³⁺)-codoped germanate glasses for mid-infrared and up-conversion applications*, Materials Science & Engineering C – Biomimetic and Supramolecular Systems, **26**, 2-3, 523-529 (2006).
33. A.M. Tkachuk, S.E. Ivanova, M.F. Joubert e Y. Guyot; *Spectroscopic study of double sodium-yttrium fluoride crystals doped with erbium Na_{0.4}Y_{0.6}F_{2.2} : Er³⁺: II. Luminescence self-quenching and microparameters and macrorates of energy transfer*, Optics and Spectroscopy, **99**, 6, 932-949 (2005).
34. N.F. Zhuang, X.L. Hu, S.K. Gao, B. Zhao, J.L. Chen e J.Z. Chen; *Spectral properties and energy transfer of Yb,Er : GdVO₄ crystal*, Applied Physics B – Lasers and Optics, **82**, 4, 607-613 (2006).
35. L.V.G. Tarelho; *Estudos espectroscópicos dos processos de transferência de energia relevantes para obtenção de ação laser do hólmio no cristal Er:Tm:Ho:YLF*, Dissertação (Mestrado) – IPEN, São Paulo (1995).
36. L.V.G. Tarelho; *Caracterização espectroscópica e dinâmica temporal dos processos de transferência de energia entre os íons Tm³⁺-Ho³⁺ e Yb³⁺-Tm³⁺ em cristais de LiYF₄ e LiLuF₄*, Tese (Doutorado) – IPEN, São Paulo (2001).
37. A. Einstein; *Zur Quantem Theorie de Sthralung*, Physik Z, **18**, 121 (1917).
38. J.P. Gordon, H.J. Zeiger e C.H. Townes; *The maser: new type of microwave amplifier, frequency standard and spectrometer*, Physical Review, **99**, 4, 1264-1274 (1955).

39. A.L. Schawlow e C.H. Townes; *Infrared and optical maser*, Physical Review, **112**, 6, 1940-1949 (1958).
40. T.H. Maiman; *Stimulated optical radiation in rubi*, Nature, **187**, 4736, 493-494 (1960).
41. E. Hecht e A. Zajac; *Optics*, Addison-Wesley, Massachusetts (1974).
42. P.P. Sorokin e M.J. Stevenson; *Advances in Quantum Electronics*, Columbia University, New York (1961).
43. L.F. Johnson, G.D. Boyd, K. Nassau e R.R. Soden; *Continuous operation of $\text{CaWO}_4\text{-Nd}^{3+}$ optical maser*, Proceedings of the Institute of Radio Engineers, **50**, 2, 213 (1961).
44. A. Katzir; *Lasers and optical fibers in medicine*, Academic Press, New York (1993).
45. H. Jelinkova, T. Dostalova, M. Nemec, P. Koranda, P. Simunek, M. Miyagi, Y.W. Shi e Y. Matura; *Laser and ultrasound selective preparation of hard dental tissues*, Laser Physics Letters, **3**, 1, 43-48 (2006).
46. T.M. Marraccini, L. Bachmann, H.A. Wigdor, J.T. Walsh, M.L. Turbino, A. Stabholtz e D.M. Zezell; *Enamel and dentin irradiation with $9.6\mu\text{m}$ CO_2 and $2.94\mu\text{m}$ Er:YAG lasers: bond strength evaluation*, Laser Physics Letters, **3**, 2, 96-101 (2006).
47. L. Bachmann e D.M. Zezell; *Estrutura e composição do esmalte e da dentina – Tratamento térmico e irradiação laser*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2005).
48. *Nomenclature of Inorganic Chemistry – Definitive Rules for Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Journal of the American Chemical Society, **82**, 21, 5523-5544 (1960).
49. A. Abrão; *Química e tecnologia das terras-raras*, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro (1994).
50. T.S. Martins e P.C. Isolani; *Terras raras: aplicações industriais e biológicas*, Química Nova, **28**, 1, 111-117 (2005).
51. T. Moeller; *The chemistry of the lanthanides*, Pergamon, Oxford (1975).
52. B.G. Wybourne; *Spectroscopic properties of rare earths*, Wiley-Interscience, New York (1965).
53. R.M. Stern, M. Blume e R.F. Peierls; *Shielding of crystal fields at rare-earth ions*, Physical Review, **173**, 2, 376-389 (1968).
54. G.H. Dieke; *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Wiley-Interscience, New York (1968).
55. W.M. Yen e P.M. Selzer; *Laser spectroscopic of solids*, Springer, Berlin (1986).
56. B.R. Judd; *Operator techniques in atomic spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1963).

57. E.U. Condon e G.H. Shortley; *The theory of atomic spectra*, University, Cambridge (1935).
58. B.R. Judd; *Optical absorption intensities of rare-earth ions*, Physical Review, **127**, 3, 750-760 (1962).
59. G.S. Ofelt; *Intensities of crystal spectra of rare-earth ions*, Journal of Chemical Physics, **37**, 3, 511-520 (1962).
60. P. Blanchfield, T. Hailing, A.J. Miller, G.A. Saunders e B. Chapman; *Vibrational anharmonicity of oxide and fluoride scheelites*, Journal of Physics C – Solid State Physics, **16**, 20, 3851-3859 (1983).
61. S.A. Miller, H.E. Rast e H.H. Caspers; *Lattice vibration of LiYF_4* , Journal of Chemical Physics, **52**, 8, 4172-4175 (1970).
62. Chemical Rubber; *Handbook of chemistry and physics*, 53 ed., Ohio (1972).
63. R.E. Thoma, C.F. Weaver, H.A. Friedman, H. Insley, H.A. Harris e H.A. Yakel Jr.; *Phase equilibria in the system LiY-YF_3* , Journal of Physical Chemistry, **65**, 1096-1099 (1961).
64. I.M. Ranieri; *Crescimento de cristais de $\text{LiY}_{(1-x)}\text{TR}_x\text{F}_4\cdot\text{Nd}$ ($\text{TR}=\text{Lu}$ ou Gd) para aplicações ópticas*, Tese (Doutorado) – IPEN, São Paulo (2001).
65. M. Poulain, J. Lucas e P. Brun; *Fluorated glass from zirconium tetrafluoride – Optical properties of a doped glass in Nd^{3+}* , Materials Research Bulletin, **10**, 4, 243-246 (1975).
66. M. Poulain; *New trends in halide glass compositions*, Journal of Non-Crystalline Solids, **184**, 103-108 (1995).
67. J. Lucas, F. Smektala e J. Adam; *Fluorine in optics*, Journal of Fluorine Chemistry, **114**, 2, 113-118 (2002).
68. J. Adam; *Non-oxide glasses and their applications in optics*, Journal of Non-Crystalline Solids, **287**, 401-404 (2001).
69. J. Adam; in *Advances Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Applications*, T. Nakajima, B. Zemva e A. Tressaud, Elsevier, Amsterdam (2000).
70. V.D. Rodriguez, V. Lavin, U.R. Rodríguez-Mendoza e I.R. Martín; *Spectroscopy of rare earth ions in fluoride glasses for laser applications*, Optical Materials, **13**, 1, 1-7 (1999).
71. R. Caspary; *Applied rare-earth spectroscopy for fiber laser optimization*, Tese (Doutorado) – Braunschweig University (2002).
72. R. Reisfeld e C.K. Jorgensen; *Laser and excited states of rare earth*, Inorganic Chemistry Concepts 1, Springer-Verlag, Berlim (1977).

73. F. Auzel; *Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion-activated solids, exemplified by minilaser materials*, Centre National d'Etudes des Télécommunications, Paris (1992).
74. F. Auzel; in *Advances in nonradiative processes in solids*, B. Di Bartolo, Plenum, New York (1991).
75. G.M. Renfro, J.C. Windscheif, W.A. Sibley e R.F. Belt; *Optical-transition of Pr^{3+} and Er^{3+} ions in $LiYF_4$* , Journal of Luminescence, **22**, 1, 51-68 (1980).
76. F. Auzel; *Up-conversion and excited state absorption in laser crystals and glasses: advantages and disadvantages*, France Telecom, Paris (1992).
77. F. Auzel; in *Radiationless Processes*, B. Di Bartolo, Plenum, New York (1980).
78. T. Förster; Zeitschrift fur Naturforschung Section A – Journal of Physical Sciences, **4**, 5, 321-327 (1949).
79. D.L. Dexter; *A theory of sensitized luminescence in solids*, Journal of Chemical Physics, **21**, 5, 836-850 (1953).
80. D.L. Dexter; *Possibility of luminescent quantum yields greater than unity*, Physical Review, **108**, 3, 630-633 (1957).
81. D.L. Dexter; *Cooperative optical absorption in solids*, Physical Review, **126**, 6, 1962-1967 (1962).
82. M. Altarelli e D.L. Dexter; *Simultaneous energy-transfer and optical-absorption in condensed matter*, Physical Review B, **7**, 12, 5335-5344 (1973).
83. T. Kushida; *Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials*, Journal of the Physical Society of Japan, **34**, 5, 1318-1326 (1973).
84. S.A. Payne, L.K. Smith, W.L. Kway, J.B. Tassano e W.F. Krupke; *The mechanism of Tm-Ho energy transfer in $LiYF_4$* , Journal of Physics Condensed Matter, **4**, 44, 8525-8542 (1992).
85. R. Orbach; in *Optical properties of ions in crystals*, H.M. Crosswhite and H.W. Moos, Interscience, New York (1977).
86. R. Orbach; in *Optical properties of ions in solids*, B. Di Bartolo, Plenum, New York (1975).
87. T. Miyakawa e D.L. Dexter; *Cooperative and stepwise excitation of luminescence: trivalent rare-earth ions in Yb^{3+} -sensitized crystals*, Physical Review B, **1**, 1, 70-81 (1970).
88. A.M. Tkachuk, A.V. Khilko e M.V. Petrov; *Probabilities of intracenter spontaneous radiative and non-radiative intermultiplet transitions in the Ho^{3+} ions in an $LiYF_4$ crystals*, Optika I Spektroskopiya, **58**, 1, 91-97 (1985).

89. B. Di Bartolo; *Optical properties of ions in solids*, Plenum Press, New York (1975).
90. B. Di Bartolo; *Advances in nonradiative processes in solids*, Plenum Press, New York (1991).
91. B. Di Bartolo; *Luminescence of inorganic solids*, Plenum Press, New York (1978).
92. B. Di Bartolo; *Spectroscopy of solid-state laser-type materials*, Plenum Press, New York (1987).
93. L.V.G. Tarelho, L. Gomes e I.M. Ranieri; *Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes in rare-earth-doped crystals*, Physical Review B, **56**, 22, 14344-14351 (1997).
94. F. Auzel; *Emission stimulee de Er^{3+} dans un verre fluorophosphate*, Comptes Rendus Herdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie B, **263**, 13, 765 (1966).
95. R. Bonneville e F. Auzel; *2nd harmonic-generation in rare-earth ion doped nonlinear crystal*, Optics Communications, **18**, 1, 51-52 (1976).
96. M.F. Joubert; *Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials*, Optical Materials, **11**, 181-203 (1999).
97. R. Scheps; *Up-conversion laser processes*, Progress in Quantum Electronics, **20**, 4, 271-358 (1996).
98. R.K. Watts; in *Optical properties of ion in solids*, B. Di Bartolo, Plenum, New York (1975).
99. M. Inokuti e H. Hirayama; *Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence*, Journal of Chemical Physics, **43**, 6, 1978-1989 (1965).
100. M. Yokota e O. Tanimoto; *Effects of diffusion on energy by resonance*, Journal of the Physical Society of Japan, **22**, 3, 779-784 (1967).
101. A.I. Burshtein; *Hopping mechanism of energy transfer*, Soviet Physics JETP, **35**, 5, 882-885 (1972).
102. Y.K. Voronko, T.G. Momedov, V.V. Osiko, V.P. Sakun e I.A. Shcherbakov; *Nature of nonradiative excitation-energy relaxation in condensed media with high activator concentrations*, Soviet Physics JETP, **44**, 2, 251-261 (1976).
103. I.A. Bondar, A.I. Burshtein, A.V. Krutikov, L.P. Mezentseva, V.V. Osiko, V.P. Sakun, V.A. Smirnov e I.A. Shcherbakov; *Investigation of the process of relation of electron excitation in crystals for arbitrary relationships between interaction microparameters and concentrations of energy donor and acceptors*, Soviet Physics JETP, **54**, 1, 45-54 (1981).

104. A.I. Burshtein; *Concentration self-quenching*, Soviet Physics JETP, **57**, 6, 1165-1171 (1983).
105. J.A. Caird, A.J. Ramponi e P.R. Staver; *Quantum efficiency and excited-state relaxation dynamics in neodymium-doped phosphate laser glasses*, Journal of the Optical Society of America B – Optical Physics, **8**, 7, 1391-1403 (1991).
106. R.C. Powell; *Physics of solid-state laser materials*, AIP Press, New York (1998).
107. D.L. Huber; *Fluorescence in the presence of trap*, Physical Review B, **20**, 6, 2307-2314 (1979).
108. D.L. Huber; *Donor fluorescence at high trap concentration*, Physical Review B, **20**, 12, 5333-5338 (1979).
109. J. Czochralski, Z. Physikal Chemie 92 (1918).
110. B.N. Roy; *Crystal growth from melts: applications to growth of groups 1 and 2 crystals*, John Wiley & Sons (1992).
111. Sellmeier coefficients for materials in Database Laser of AESD - NASA.
112. C. Yi, Y. Guiot, C. Linares, R. Moncorge e M.F. Joubert; *Radiative transition probabilities of trivalent rare-earth ions in LiYF₄*, OSA Proceeding Advanced Solid State Lasers, **15**, 91-95 (1993).
113. S. Hubert, D. Meichenin, B.W. Zhou e F. Auzel; *Emission properties strengths and laser parameters of Er³⁺ in LiYF₄ at 2.7μm*, Journal of Luminescence, **50**, 7-15 (1991).
114. A.M. Tkachuk, I.K. Razumova, A.A. Mirzaeva, A.V. Malyshev e V.P. Gapontsev; *Up-conversion and population of excited erbium levels in LiY_{1-x}Er_xF₄ (x=0.003-1) crystals under cw InGaAs laser diode pumping*, Optics and Spectroscopy, **92**, 1, 67-82 (2002).
115. B.W. Walsh, N.P. Barnes e B. Di Bartolo; *Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: application to Tm³⁺ and Ho³⁺ ions in LiYF₄*, Journal of Applied Physics, **83**, 5, 2772-2787 (1998).
116. J.H. Song e J. Heo; *1.48-μm emission properties and energy transfer between Tm³⁺ and Ho³⁺/Tb³⁺ in Ge-Ga-As-S-CsBr glasses*, Journal of Applied Physics, **97**, 083542 (2005).
117. F.H. Jagosich, L. Gomes, L.V.G. Tarelho, L.C. Courrol e I.M. Ranieri; *Deactivation effects of the lowest excited states of Er³⁺ and Ho³⁺ introduced by Nd³⁺ ions in LiYF₄ crystals*, Journal of Applied Physics, **91**, 2, 624-632 (2002).
118. L.D. da Vila, L. Gomes, L.V.G. Tarelho, S.J.L. Ribeiro e Y. Messadeq; *Dynamics of Tm-Ho energy transfer and deactivation of the ³F₄ low level of thulium in fluorozirconate glasses*, Journal of Applied Physics, **95**, 10, 5451-5463 (2004).

119. L.D. da Vila, L. Gomes, C.R. Eyzaguirre, E. Rodriguez, C.L. Cesar e L.C. Barbosa; *Time resolved luminescence in (Tm : Ho) doped tellurite glass*, Optical Materials, **27**, 8, 1333-1339 (2005).
120. Y. Mita, T. Ide, M. Togashi e H. Yamamoto, *Energy transfer processes in Yb³⁺ and Tm³⁺ ion-doped fluoride crystals*, Journal of Applied Physics, **85**, 8, 4160-4164 (1999).
121. A. Braud, S. Girard, J.L. Doualan e R. Moncorgé; *Spectroscopy and fluorescence dynamics of (Tm³⁺, Tb³⁺) and (Tm³⁺, Eu³⁺) doped LiYF₄ single crystals for 1.5μm laser operation*, IEEE Journal of Quantum Electronics, **34**, 11, 2246-2255 (1998).
122. A. Braud, S. Girard, J.L. Doualan, M. Thuau, R. Moncorgé e A.M. Tkachuk; *Energy-transfer processes in Yb:Tm –doped KY₃F₁₀, LiYF₄, and BaY₂F₈ single crystals for laser operation at 1.5 and 2.3μm*, Physical Review B, **61**, 8, 5280-5292 (2000).
123. M. Pollnau, W. Lüthy e H.P. Weber; *Population mechanisms of the green Er³⁺:LiYF₄ laser*, Journal of Applied Physics, **77**, 12, 6128-6134 (1995).
124. J. Koetke e G. Huber; *Infrared excited-state absorption and stimulated-emission cross sections of Er³⁺ -doped crystals*, Applied Physics B – Laser and Optics, **61**, 151-158 (1995).
125. M. Pollnau, W. Lüthy, H.P. Weber, K. Krämer, H.U. Güdel e R.A. McFarlane; *Excited-state absorption in Er:BaY₂F₈ and Cs₃Er₂Br₉ and comparison with Er:LiYF₄*, Applied Physics B – Laser and Optics , **62**, 339-344 (1996).
126. C. Labbé, J.L. Doualan, S. Girard, R. Moncorgé e M. Thuau; *Absolute excited state absorption cross section measurements in Er³⁺:LiYF₄ for laser applications around 2.8μm and 551nm*, Journal of Physics Condensed Matter, **12**, 6943-6957 (2000).
127. W. L. Roque; *Introdução ao cálculo numérico: um texto integrado com DERIVE*, Atlas, São Paulo (2000).
128. A.F.P.C. Humes, I.S.H. de Melo, L.K. Yoshida e W.T. Martins; *Noções de cálculo numérico*, McGraw-Hill, São Paulo (1984).
129. M.A.G. Ruggiero e V.L.R. Lopes; *Cálculo numérico: aspectos teóricos e computacionais*, McGraw-Hill, São Paulo (1988).
130. W.S. Dorn e D.D. McCracken; *Cálculo numérico com estudos de casos em FORTRAN IV*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo (1981).
131. T. Jensen, A. Dening e G. Huber; *Investigation of diode-pumped 2.8-μm Er:LiYF₄ laser with various doping levels*, Optical Letters, **21**, 8, 585-587 (1996).

132. D.E. McCumber; *Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra*, Physical Review, **136**, 4A, 954-957 (1964).
133. S.A. Payne, L.L. Smith, W.L. Kway e W.F. Krupke; *Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+}* , IEEE Journal of Quantum Electronics, **28**, 11, 2619-2630 (1992).
134. M.E. Storm; *Holmium YLF amplifier performance and the prospects for multi-Joule energies using diode-laser pumping*, IEEE Journal of Quantum Electronics, **29**, 2, 440-451 (1993).
135. Y.D. Huang, M. Mortier e F. Auzel; *Stark levels analysis for Er^{3+} -doped ZBLAN glass*, Optical Materials, **17**, 501-511 (2001).
136. W. Koechner; *Solid state laser engineering*, Springer, New York (1986).
137. B.F. Aull e H.P. Jenssen; *Vibronic interactions in Nd:YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated emission cross sections*, IEEE Journal of Quantum Electronics, **18**, 5, 925-930 (1982).