

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ESPECTROSCOPIA DE DOIS FOTONS DO ION Gd^{+3}
EM ESTRUTURAS PEROVSKITAS

LUIZ ANTONIO DE OLIVEIRA NUNES

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

OK



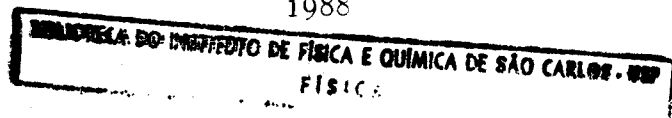
Orientador:

Prof.Dr. Jarbas Caiado de Castro Neto

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

São Carlos

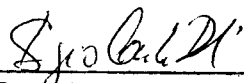
1988




MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____
Luiz Antonio de Oliveira Nunes _____ APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,
EM 15 DE abril DE 1988

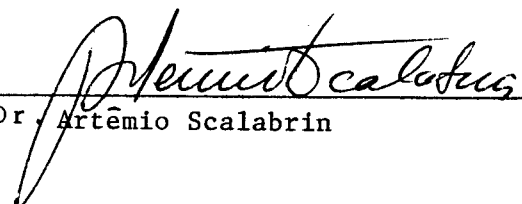
Comissão Julgadora:


Prof. Dr. Jarbas Caiado de Castro Neto (orientador)


Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio


Prof. Dr. Maria Cristina Ferrile


Prof. Dr. Luiz Davidovich


Prof. Dr. Artêmio Scalabrín

INDICE

	página
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO	
1.0. Introdução	001
CAPITULO 2 - PROPRIEDADES DOS IONS TERRAS RARAS	
2.0. Introdução	003
2.1. Histórico	004
2.2. Ions terras raras	006
2.3. Ions terras raras em sólidos	008
2.4. Ion Gadolínio	016
2.5. Sais de Gadolínio	019
2.6. $\text{LaCl}_3:\text{Gd}^{+3}$	021
2.7. Aluminato de Gadolínio	022
CAPITULO 3 - TEORIA DA ESPECTROSCOPIA DE UM E DOIS FOTONS EM DEFEITOS CRISTALINOS DE SIMETRIA C_{∞}	
3.0. Introdução	028
3.1. Interação da radiação com a matéria ...	029
3.2. Redutibilidade de uma representação ...	037
3.3. Regras de seleção	042
CAPITULO 4 - TECNICAS EXPERIMENTAIS	
4.0. Introdução	046
4.1. Técnica de absorção ótica de um fóton	047
4.2. Técnica de excitação e luminescência	047
4.3. Técnica de excitação de dois fótons com laser pulsado	047

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
 FÍSICA

4.4. Técnica de excitação de dois fótons com laser contínuo	052
CAPITULO 5 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
5.0. Introdução	077
5.1. Espectroscopia de absorção de um fóton	078
5.2. Espectroscopia de luminescência	084
5.3. Espectroscopia de Excitação	091
5.4. Espectroscopia de dois fótons em GdAlO ₃	097
CAPITULO 6 - CONCLUSÕES	
6.0. Introdução	111
6.1. Espectroscopia de absorção de um fóton	111
6.2. Espectroscopia de luminescência	111
6.3. Espectroscopia de excitação	112
6.4. Espectroscopia de absorção de dois fótons	112
APENDICE I - Ação laser na região do ultra-violeta a partir da absorção de dois fótons em rodamina 6G	113
APENDICE II - Outros trabalhos realizados no mesmo período	115
REFERENCIAS	135

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura 01: Diagrama dos níveis de energia dos íons terras raras	011
Figura 02: Espectro de absorção dos íons terras raras divalentes em CaF_2	014
Figura 03: Diagrama de níveis de energia do $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{+2}$	015
Figura 04: Diagrama de energia dos íons divalentes	015
Figura 05: Diagrama de energia do íon Gd^{+3}	017
Figura 06: Efeito da temperatura sobre a posição relativa das linhas de absorção do Gd^{+3}	020
Figura 07: Estrutura do GdAlO_3	023
Figura 08: Espectro de difração de neutrons	024
Figura 09: Espectros de absorção de uma amostra de GdAlO_3 submetida à diferentes tratamentos térmicos	026
Figura 10: Diagrama de energia do íon Gd^{+3} submetido a simetria C_s	041
Figura 11: Montagem utilizada no experimento de absorção de dois fótons com laser pulsado	049
Figura 12: Oscilador do laser de corante pulsado	050
Figura 13: Eletrônica de detecção síncrona por integração de "gate"	051
Figura 14: Laser de corante de onda contínua em diversas configurações	052
Figura 15: Laser comercial com cavidade em anel	054
Figura 16: Diagrama do laser com cavidade em anel construído	055
Figura 17: Princípio de funcionamento do diodo ótico	057

Figura 18: Configuração de espelhos utilizados para rodar a polarização da luz	058
Figura 19: Filtro de Lyot	061
Figura 20: Espectro de transmissão do filtro de Lyot	061
Figura 21: Espectro de transmissão dos Fabry Perot	062
Figura 22: Fabry Perot grosso	064
Figura 23: Lâminas planas e paralelas	065
Figura 24: Diagrama de posicionamento do jato de corante ...	066
Figura 25: Diagrama de posicionamento dos espelhos esféricos	068
Figura 26: Superposição de modos dos componentes intracavidade	069
Figura 27: Diagrama de bloco da eletrônica de estabilização	070
Figura 28: Diagrama da eletrônica de estabilização	072
Figura 29: Métodos de comparação da estabilidade de intensidade e frequência do laser	073
Figura 30: Detalhes do amplificador de alta tensão	073
Figura 31: Diagrama de bloco do módulo de estabilização síncrona	075
Figura 32: Diagrama de energia do íon Gd^{+3} em $GdAlO_3$	079
Figura 33: Espectro de absorção de um fóton da amostra de $GdAlO_3$ (1)	080
Figura 34: Espectro de absorção de um fóton da amostra de $GdAlO_3$ (2)	081
Figura 35: Espectro de absorção do Gd^{+3} em GGG	083
Figura 36: Diagrama de energia do $GdAlO_3$ (1)	085
Figura 37: Espectro de luminescência de $GdAlO_3$ contendo Centro F	086
Figura 38: Diagrama de energia do $GdAlO_3$ (2)	088
Figura 39: Espectro de luminescência do $GdAlO_3$ (2)	089

Figura 40: Espectro de luminescência do $GdAlO_3$ (2) 090

Figura 41: Espectro de excitação do Gd^{+3} em $GdAlO_3$ 093

Figura 42: Espectro de excitação do Gd^{+3} em $GdAlO_3$ 094

Figura 43: Espectro de excitação do Gd^{+3} em $GdAlO_3$ 095

Figura 44: Espectro de excitação do Gd^{+3} em GGG 096

Figura 45: Raiz quadrada do sinal de absorção de dois
fótons como função da intensidade do laser 098

Figura 46: Espectro de absorção de dois fótons em $GdAlO_3$... 099

Figura 47: Espectro de absorção de dois fótons em $GdAlO_3$... 100

Figura 48: Espectro de absorção de dois fótons em $GdAlO_3$... 101

Figura 49: Espectro de absorção de dois fótons em $GdAlO_3$... 102

Figura 50: Espectro de absorção de dois fótons em $GdAlO_3$... 103

Figura 51: Espectro de absorção de dois fótons em $GdAlO_3$... 104

Figura 52: Espectro de absorção de dois fótons com laser
contínuo 106

Figura 53: Espectro de absorção de dois fótons com laser
contínuo 107

Figura 54: Espectro de absorção de dois fótons com laser
contínuo 108

Figura 55: Espectro de excitação da amostra de $GdAlO_3$ 114

LISTA DE TABELAS

página

Tabela 01: Propriedades dos terras raras trivalentes	006
Tabela 02: Configuração dos diferentes estados de oxidação dos terras raras	008
Tabela 03: Degenerescência dos níveis de energia em diferentes campos cristalinos	009
Tabela 04: Posição de cada átomo na rede do $GdAlO_3$	024
Tabela 05: Bandas de energia de íons metálicos em cristais de $GdAlO_3$	027
Tabela 06: Tabela de caráter do grupo C_s	037
Tabela 07: Tabela de correlação dos diferentes estados $D^{(J)}$ no grupo C_s	039
Tabela 08: Tabela produto das representações do grupo C_s	042
Tabela 09: Perdas por reflexão intra-cavidade	059
Tabela 10: Comparação entre as larguras de linhas observadas com laser contínuo e laser pulsado ...	114

RESUMO

Através da absorção de um e de dois fótons estudamos as diferentes transições do íon Gd^{+3} em amostras de $GdAlO_3$ e GGG. Utilizando técnicas espectroscópicas com laser pulsado e laser contínuo, analisamos a influência do campo cristalino sobre o íon. Estes resultados estão em concordância com as previsões advindas da teoria de grupo.

A partir da análise dos espectros de luminescência das amostras de $GdAlO_3$, conseguimos detectar pequenos traços de impurezas nas mesmas.

Não conseguimos detectar nenhuma anomalia nos espectros obtidos, de modo a não acreditarmos na existência de alguma interação Gadolfinio - Gadolfinio, acima da temperatura de transição de fase.

Laser de corante contínuo de alta resolução, laser de corante pulsado foram construídos para a realização dos experimentos. Também desenvolvemos os equipamentos eletrônicos envolvidos.

ABSTRACT

The different transitions of Gd^{+3} ion in samples of $GdAlO_3$ and GGG were studied by means of the absorption of one and two photons.

The crystalline field influence on the ion was studied by using spectroscopic techniques with pulsed laser as well as continuous laser. These results are in agreement with the group theory prediction.

From the luminescence spectrum of this sample little impurities aspects in the $GdAlO_3$ sample were detected.

No anomaly was detected in the spectra obtained so that we believed there is no $Gd^{+3} - Gd^{+3}$ interaction above the phase transition temperature.

High resolution continuous dye laser and pulsed dye laser were built up to carry out the experiments. The electronic equipment used in the experiment was developed by us.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

Com a formulação da mecânica quântica tornou-se evidente, que a interação da radiação eletromagnética com a matéria pode incluir o processo de absorção ou emissão de vários fótons. Neste trabalho descrevemos a absorção de um e dois fótons pelo íon Gd^{+3} em amostras de $GdAlO_3$ e GGG. Sendo esta a primeira observação de linhas estreitas de um íon da própria rede mediante a absorção de dois fótons. O íon Gd^{+3} não apresenta níveis de absorção na região do infravermelho e visível, devido a esta característica fomos obrigados a lançar mão da técnica de absorção de dois fótons. Através desta técnica podemos excitar níveis na região do ultra-violeta a partir de fontes visíveis. Em ambas as amostras analisadas o íon Gd^{+3} está sujeito a uma simetria C_2 , devido o mesmo interagir fracamente com a rede as suas linhas de absorção são muito estreitas, mesmo à temperatura ambiente. Outra vantagem de utilizarmos a técnica de espectroscopia de dois fótons é que conseguimos eliminar a banda excitônica nos espectros obtidos.

No segundo capítulo fazemos uma breve discussão sobre as principais propriedades dos íons terras raras em sólidos, na parte final deste capítulo nos detemos inteiramente ao estudo do íon Gd^{+3} em algumas redes cristalinas.

No terceiro capítulo desenvolvemos o tratamento teórico do fenômeno de absorção de um e de dois fótons. Utilizamos o tratamento perturbativo da interação da luz com a matéria, assim obtemos a expressão da probabilidade de transição para os distintos fenômenos. Neste mesmo capítulo analisamos qualitativamente a perturbação do campo cristalino sobre os níveis eletrônicos do íon em estudo, para tal utilizamos as

técnicas de teoria de grupo.

No quarto capítulo fazemos uma descrição das montagens e das técnicas experimentais utilizadas na realização deste trabalho. Os espectros de absorção de um fóton foram obtidos utilizando-se fontes de radiação convencionais (lâmpada de xenônio). Para obtenção dos espectros de absorção de dois fótons utilizamos as técnicas de laser pulsado e de laser contínuo. No desenvolvimento deste trabalho construímos lasers de corante pulsados, sistema de aquisição de dados controlados por microcomputador e ainda um laser de corante contínuo com cavidade em anel.

No quinto capítulo encontram-se sumarizados os resultados experimentais obtidos. Estes resultados encontram-se em perfeita concordância com as previsões advindas da teoria de grupo. A partir da análise dos espectros de luminescência conseguimos detectar a presença de traços de contaminação nas amostras de $GdAlO_3$. Podemos também observar o acoplamento entre os íons Gd^{+3} e as impurezas detectadas (Centro F e Eu^{+3}). Através da espectroscopia de dois fótons com laser pulsado podemos observar os detalhes no grupo de linhas localizadas na região de 36000 cm^{-1} .

Na parte final deste capítulo analisamos os espectros de absorção de dois fótons obtidos com laser contínuo, assim pudemos precisar corretamente a largura de linha no espectro de absorção pertencente ao grupo $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$. A largura de linha do laser era pelo menos mil vezes mais estreita do que as linhas observadas (30 MHz).

CAPITULO 2

PROPRIEDADES DOS IONS TERRAS RARAS

2.0. INTRODUÇÃO

Devido à utilização dos ions terras raras como meio ativo para lasers, os mesmos tornaram-se um interessante objeto de estudo, quer como defeito ou como parte da rede cristalina.

Neste capítulo faremos uma breve descrição histórica do desenvolvimento da análise espectroscópica destes materiais. Comentamos as diferentes configurações destes ions e suas principais propriedades. Nosso objeto de estudo é o Gd^{+3} , na parte final do capítulo descrevemos as propriedades deste ion em $GdAlO_3$.

2.1. HISTÓRICO

Os íons terras raras possuem propriedades químicas análogas entre si, e a separação destes íons sob forma razoavelmente pura só foi conseguida muito tempo depois de terem sido descobertos.

Os primeiros pesquisadores a realizarem estudos espectroscópicos destes íons foram J. Becquerel e H. Becquerel⁽¹⁾. Devido a grande taxa de contaminação destas amostras e a falta de uma teoria satisfatória capaz de explicar os fenômenos observados, os mesmos não obtiveram grande êxito.

Em 1906 Becquerel observou algumas linhas de absorção ótica devido a íons terras raras, em 1907⁽²⁾ realizou a mesma experiência a diferentes temperaturas. Esta foi a primeira observação de linhas muito finas em sólidos, estas linhas eram tão finas quanto as observadas em gases. A segunda descoberta de Becquerel⁽³⁾ foi a observação do Efeito Zeeman em íons de terras raras. Em 1929 Becquerel publicou um trabalho contendo um estudo detalhado dos espectros dos íons terras raras, apoiado na teoria de Bohr e na Mecânica Quântica.

O grande passo para o entendimento dos íons terras raras em sólidos foi dado por Bethe⁽⁴⁾. Bethe explicou como ocorria a separação das linhas devido ao campo cristalino, conectando assim à Mecânica Quântica o conceito de simetria do campo cristalino.

Spedding⁽⁵⁾ e Freed⁽⁶⁾ realizaram alguns estudos espectroscópicos com amostras de composição mais definida. Devido à existência ainda de alguma contaminação, os melhores resultados foram obtidos através da técnica de absorção ótica.

K. H. Hellwelje⁽⁷⁾ realizou os mesmos experimentos com alta resolução e a diferentes temperaturas, observando assim o acoplamento dos íons terras raras com vibrações da rede.

Bleaney e Steven, Bowers e Owen (1955) realizaram

estudos através da absorção de microonda entre o estado fundamental e seus subníveis Zeeman. A partir desta época, devido ao acúmulo de dados experimentais, Judd⁽⁸⁾ e outros concentraram esforços em formular uma teoria mais geral dos íons terras raras em sólidos. Esta teoria leva em conta a interação do spin do íon com o campo cristalino e com o campo magnético externo.

Atualmente as propriedades dos íons terras raras são bem conhecidas, e os químicos tentam obter o máximo de pureza nos compostos separados. Hoje os íons de terras raras são largamente utilizados na confecção de meio ativo para laser de alta potência⁽⁹⁾.

2.2. IONS TERRAS RARAS

Os terras raras formam um grupo de elementos com propriedades químicas semelhantes, possuindo geralmente a camada 4f semi-cheia⁽¹⁰⁾. Todos os trivalentes são como o Xenônio, possuem 54 elétrons e mais N elétrons na camada 4f, onde N pode variar de zero a 14 (Tabela 1). O raio dos íons trivalentes diminuem regularmente, à medida que percorremos o grupo, desde 1.11 Å para o Cério até 0.94 Å para a o Itérbio⁽¹⁰⁾. As suas propriedades magnéticas são fascinantes⁽¹¹⁾, o que distingue o comportamento magnético de uma espécie iônica de outra é o número de elétrons 4f. Eles possuem fortes propriedades paramagnéticas e em alguns casos ferromagnéticas ou anti-ferromagnéticas a baixa temperatura⁽¹²⁾.

Z		N	I		E.F.*	2J _g	R(Å ³)
57	La	0	7/2	2,76	¹ S ₀	0	1,061
58	Ce	1			² F _{5/2}	4,28	1,034
59	Pr	2	5/2	3,9	³ H ₄	6,4	1,013
60	Nd	3	7/2	-1,03	⁴ I _{9/2}	6,54	0,995
61	Pm	4			⁵ I ₄	4,8	0,979
62	Sm	5	7/2	-0,83	⁶ H _{5/2}	1,43	0,964
63	Eu	6	5/2	1,6	⁷ F ₀	0	0,950
64	Gd	7	7/2	-0,32	⁸ S _{7/2}	14	0,938
65	To	8	3/2	1,5	⁷ F ₆	18	0,923
66	Dy	9	7/2	-0,53	⁶ H _{15/2}	20	0,908
67	Ho	10	7/2	3,3	⁵ I ₈	20	0,894
68	Er	11	7/2	-0,42	⁴ I _{15/2}	18	0,881
69	Tm	12	1/2		³ H ₆	14	0,869
70	Yb	13	5/2	-0,6	² F _{7/2}	8	0,858
71	Lu	14	7/2	2,9	¹ S ₀	0	0,848

* E.F. = Estado Fundamental

TABELA 1: Propriedades dos terras raras trivalentes

Existem treze fons terras raras no sentido mais rigoroso possível (Ce ao Yb). Todos possuem a camada 4f parcialmente preenchidas. Os mesmos apresentam propriedades químicas análogas, e a separação dos mesmos sob forma razoavelmente pura só foi conseguida muito tempo após a sua descoberta. Através de novos métodos de purificação, hoje torna-se possível obter-se tais compostos com alta pureza e baixo custo.

Não é fácil estimar a pureza de tais compostos. Os sais comerciais geralmente apresentam uma pureza de 99,9 %, e em alguns casos 99,999 %. Os métodos mais sensíveis para se detectar a presença de impurezas são a fluorescência e as técnicas de ressonância paramagnética.

Todos os terras raras com exceção do Promethium⁽¹⁰⁾ (Fm) podem ser obtidos comercialmente na forma de óxido, na forma metálica ou na forma de sais. O Promethium é um elemento artificial e altamente radioativo.

Os sais de terras raras apresentam linhas de absorção óptica bastante finas, e em alguns casos linhas bem definidas de fluorescência. Amostras de terras raras divalentes podem ser obtidas através do bombardeamento de Raio X, ou através de processos químicos⁽¹²⁾.

2.3. IONS TERRAS RARAS EM SOLIDOS

Para os ions terras raras o campo cristalino pode ser considerado fraco⁽¹³⁾, devido às camadas oticamente ativas ($4f^n$) estarem blindadas pelas camadas eletrônicas 5s e 5p. A degenerescência levantada pelo campo cristalino é da ordem de 100 cm^{-1} .

É normal acontecer a oxidação nos compostos de terras raras, geralmente o átomo neutro perde 3 elétrons, isto faz com que o nível eletrônico de transição pertença a uma dada configuração $4f^n$. O Gd^{+2} possui configuração $4f^8$ e o Gd^{+3} possui configuração $4f^7$. Mostramos na Tabela 2 a configuração dos diferentes estados de oxidação dos ions terras raras. O mecanismo de oxidação é bem entendido para CaF_2 ⁽¹⁴⁾.

	N	CONFIGURACAO DO ESTADO DE OXIDACAO
La	57	(La ⁺² , 4f ¹) (La ⁺³ , 4f ⁰)
Ce	58	(Ce ⁺² , 4f ²) (Ce ⁺³ , 4f ¹) (Ce ⁺⁴ , 4f ⁰)
Pr	59	(Pr ⁺² , 4f ³) (Pr ⁺³ , 4f ²) (Pr ⁺⁴ , 4f ¹)
Nd	60	(Nd ⁺² , 4f ⁴) (Nd ⁺³ , 4f ³)
Pm	61	(Pm ⁺³ , 4f ⁴)
Sm	62	(Sm ⁺² , 4f ⁶) (Sm ⁺³ , 4f ⁵)
Eu	63	(Eu ⁺² , 4f ⁷) (Eu ⁺³ , 4f ⁶)
Gd	64	(Gd ⁺² , 4f ⁸) (Gd ⁺³ , 4f ⁷)
Tb	65	(Tb ⁺² , 4f ⁹) (Tb ⁺³ , 4f ⁸) (Tb ⁺⁴ , 4f ⁷)
Dy	66	(Dy ⁺² , 4f ¹⁰) (Dy ⁺³ , 4f ⁹)
Ho	67	(Ho ⁺² , 4f ¹¹) (Ho ⁺³ , 4f ¹⁰)
Er	68	(Er ⁺² , 4f ¹²) (Er ⁺³ , 4f ¹¹)
Tm	69	(Tm ⁺² , 4f ¹³) (Tm ⁺³ , 4f ¹²)
Yb	70	(Yb ⁺² , 4f ¹⁴) (Yb ⁺³ , 4f ¹³)
Lu	71	(Lu ⁺³ , 4f ¹⁴)

TABELA 2: Configuração dos diferentes estados de oxidação dos terras raras

Mostramos na Tabela 3 como os íons terras raras têm a degenerescência de seus níveis de energia levantada, devido às diversas simetrias do campo cristalino.

SIMETRIA:	MOMENTO ANGULAR (J)														
	0	1	2	3	4	5	6	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	
CUBICA	1	1	2	3	4	5	6	1	1	2	3	3	4	5	
HEXA- GONAL	1	2	3	5	6	7	9	1	2	3	4	5	6	7	
TRI- GONAL	1	2	3	5	6	7	9	1	2	3	4	5	6	7	
TETRA- GONAL	1	2	4	5	7	8	10	1	2	3	4	5	6	7	
ORTOR- ROMBICA	1	3	5	7	9	11	13	1	2	3	4	5	6	7	
MONO- CLINICA	1	3	5	7	9	11	13	1	2	3	4	5	6	7	

TABELA 3: Degenerescência dos níveis de energia em diferentes campos cristalinos

2.3.1. IONS TERRAS RARAS TRIVALENTES EM SÓLIDOS

Devido à blindagem eletrônica dos íons trivalentes o campo cristalino pode ser considerado fraco, os níveis eletrônicos dos íons trivalentes são bastante próximos do íon livre. Muitos trabalhos têm sido realizados nesta área, Dieke⁽¹⁴⁾ obteve alguns meios ativos para laser com esses materiais. O diagrama da figura 1 mostra a posição dos níveis de energia dos íons terras raras trivalentes. A separação devido ao Efeito Stark é representada pela espessura das diferentes barras, os níveis assinalados por um semi-círculo são os que fluorescem.

Neste caso poderemos descrever o íon através do acoplamento L.S, a influência do campo cristalino é pequena e podemos considerar o íon como sendo livre. Contudo, a separação devido ao Efeito Stark é diferente de cristal para cristal.

Como os níveis envolvidos na transição pertencem a configuração 4f, estas transições não deveriam ser observadas via um processo de dipolo elétrico, a menos que a simetria local na posição dos íons não possua centro de inversão.

Judd e Olfet⁽¹⁵⁾, trabalhando independentemente, formularam uma teoria que descreve perfeitamente as transições observadas via dipolo elétrico para estados da configuração $4f^n$ em sólidos de alta simetria.

A probabilidade de transição entre dois estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ de uma configuração $4f^n$ é:

$$S_{ED}(ab) = \sum_{a,b} |\langle b|D|a\rangle|^2$$

Admitindo que o campo cristalino possua simetria de inversão, isto é, possua paridade ímpar, podemos introduzir no hamiltoniano um termo que seria responsável pela mistura dos níveis de mesma paridade, o que tornaria o processo permitido via dipolo elétrico.

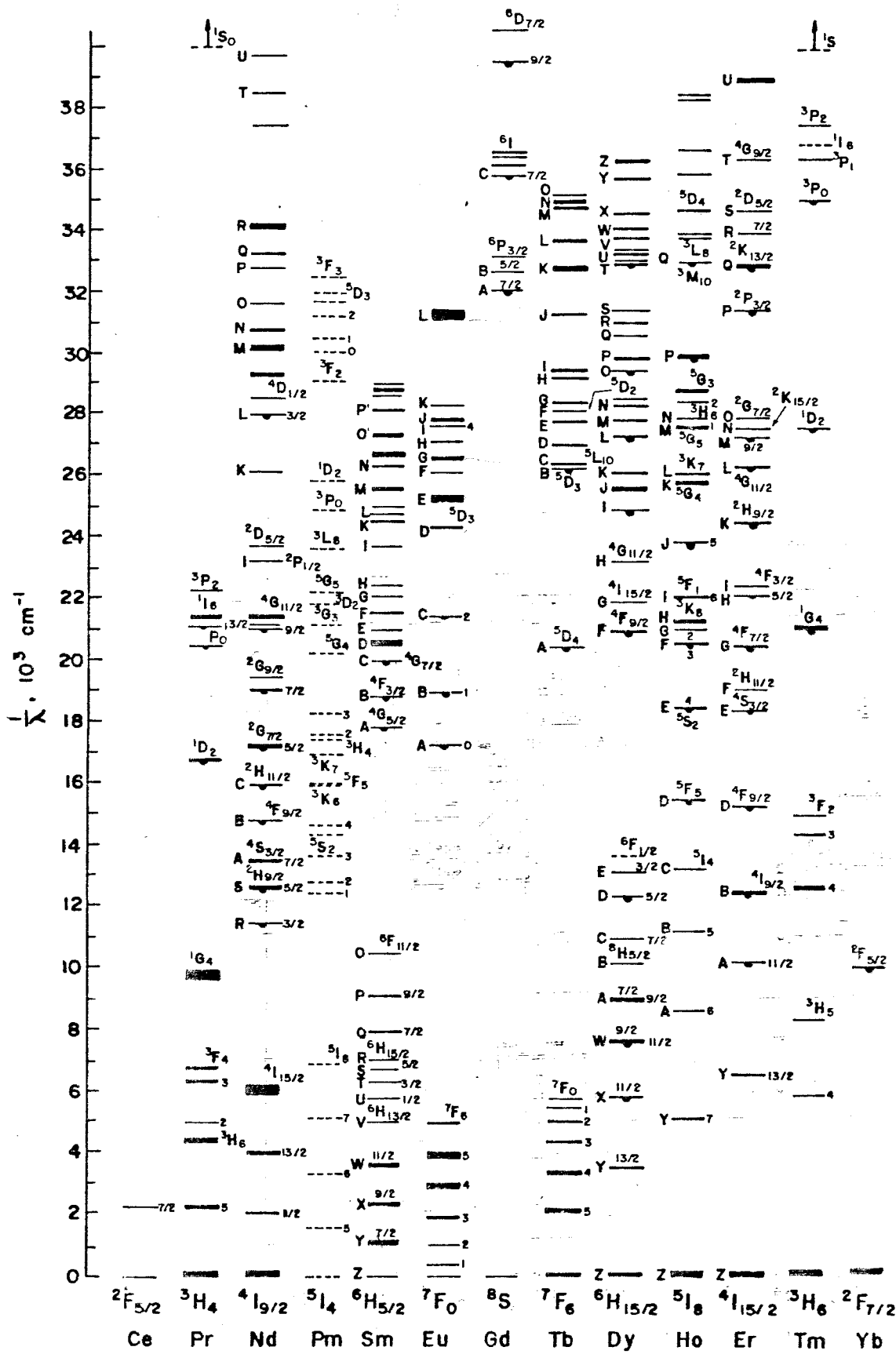


FIGURA 1: Diagrama dos níveis de energia dos íons terras raras

Este processo de mistura pode ser descrito pelo seguinte elemento de matriz:

$$\sum_{\beta} \frac{\langle b | H_I | \beta \rangle \langle \beta | D | a \rangle}{E_b - E_{\beta}} + c.c.$$

No qual $\langle \beta |$ representa os estados de paridade par misturados por H_I (campo cristalino). Nós não conhecemos suficientemente acerca da natureza e da energia destes estados, para realizarmos um cálculo exato do problema.

Judd e Olfet⁽¹⁵⁾ atribuíram apenas alguns valores possíveis de energia para estes estados. Assim puderam escrever um operador par capaz de descrever o processo via dipolo elétrico para níveis de configuração $4f^n$:

$$S_{ED}(ab) = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t | \langle f^N \gamma_b S_b L_b J_b | U^{(t)} | f^N \gamma_a S_a L_a J_a \rangle |^2$$

Ω_t é força do oscilador de Judd⁽¹⁶⁾, o mesmo reflete a intensidade e a natureza do campo de paridade ímpar. $U^{(t)}$ é o operador tensorial de transição $4f^n$ via absorção de um único fóton, o mesmo encontra-se tabelado para todos os íons terras raras em diversas redes^(17,18).

Aproximações introduzidas no modelo de Judd e Olfet permite-nos obter algumas regras de seleção para transições via dipolo elétrico de íons terras raras.

a) $\Delta J < 6$

b) Para terras raras com um número par de elétrons:

b.1) $J = 0 \rightarrow J' = 0$ proibida

b.2) $J = 0 \rightarrow J'$ se J' for ímpar a transição

é fraca

b.3) $J = 0 \rightarrow J' = 2, 4, 6$ a transição pode ser forte

b.4) $J = 1 \rightarrow J' = 2$ apenas é permitida com

polarização circular.

2.3.2. IONS TERRAS RARAS DIVALENTES EM SÓLIDOS

Os íons divalentes são semelhantes aos íons trivalentes, suas camadas incompletas também são 4f. Os íons divalentes são isoeletrônicos aos trivalentes, por exemplo, o Gd^{+3} é isoeletrônico ao Eu^{+2} , isto é eles possuem a mesma configuração. Contudo os íons divalentes apresentam uma pequena interação com elétrons 5d, isto faz com que a configuração camada 4f5d esteja localizada na região do visível ou infravermelho⁽¹⁴⁾.

Os íons divalentes são geralmente defeitos substitucionais em fluoreto de cálcio, fluoreto de bário e fluoreto de estrôncio. O íon divalente substitui o Ca em fluoreto de cálcio, e o defeito apresenta-se sob a influência de uma simetria local perfeitamente cúbica⁽¹⁴⁾, apresentando assim um simples espectro devido as transições eletrônicas $4f^7 \rightarrow 4f^7$.

De acordo com os estudos realizados por Kiss e D. S. Mc Clure⁽¹⁴⁾, mostramos na figura 2 os diversos espectros de absorção dos terras raras divalentes em CaF_2 .

O Sm^{+2} foi extensivamente estudado, apresentamos na figura 3 o diagrama de energia quando o mesmo encontra-se sob a influência de uma simetria cúbica⁽²¹⁾.

Os íons divalentes são excelentes materiais para laser⁽¹⁴⁾, pois os mesmos apresentam uma banda de absorção muito forte ($4f^6 5d$) para o bombeio e finas linhas ($4f \rightarrow 4f$) para a operação laser (figura 4).

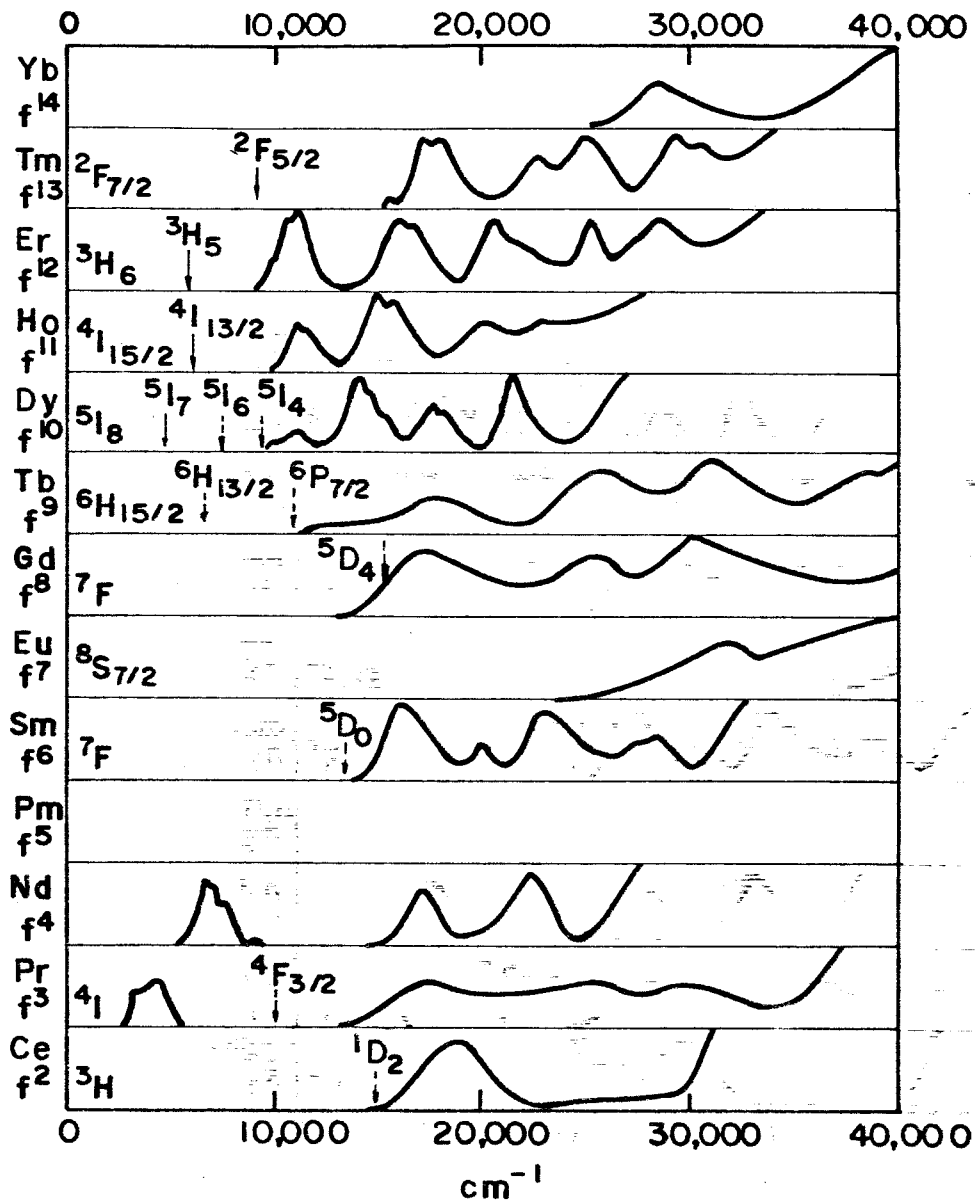


FIGURA 2: Espectros de absorção dos íons terras raras divalentes em CaF_2 .

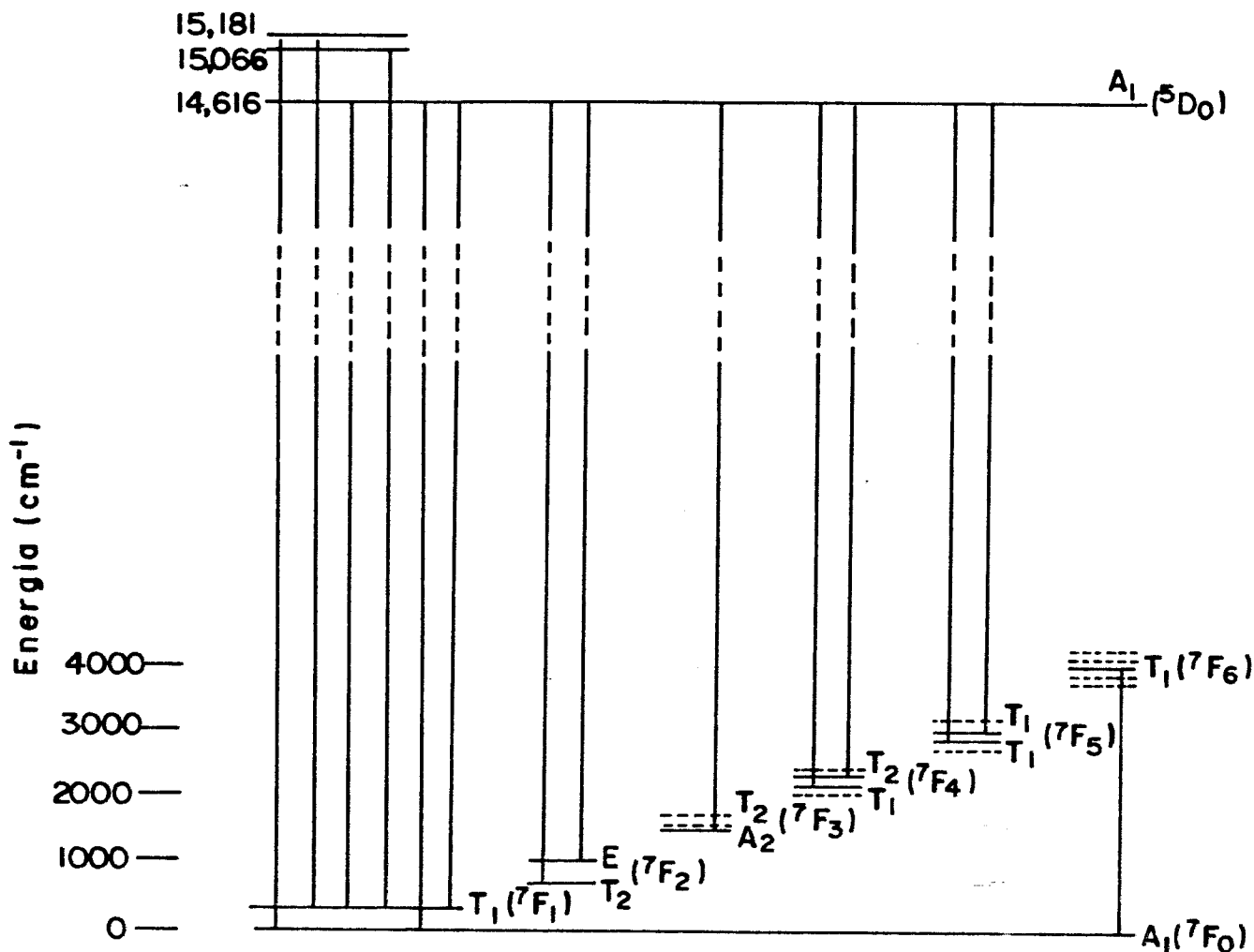


FIGURA 3: Diagrama de níveis de energia do Sm^{+2} em CaF_2

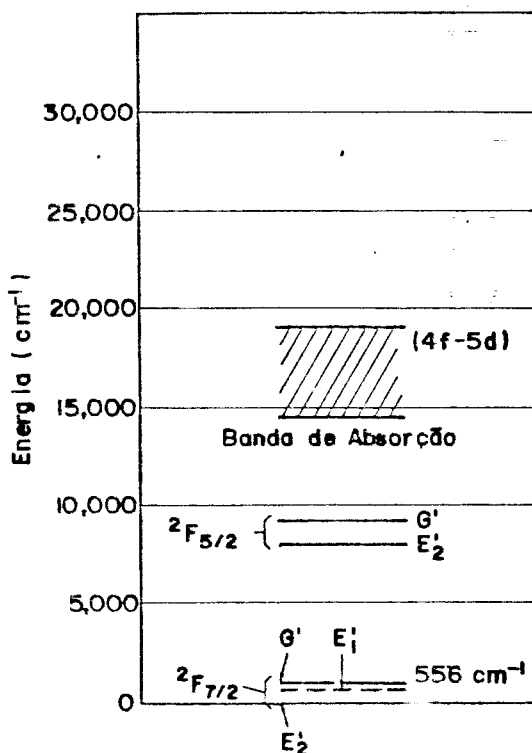


FIGURA 4: Diagrama de energia dos íons divalentes

2.4. ION GADOLINIO

2.4.1. $Gd^{+3} (4f^7)$

O gadolínio trivalente possui uma posição singular entre os íons terras raras, o mesmo não apresenta níveis de absorção ou fluorescência no infravermelho ou no visível, como pode ser observado na figura 1. O grupo de linhas de menor energia encontra-se localizado a 32.250 cm^{-1} . O estado fundamental do gadolínio é $^8S_{7/2}$, e em primeira aproximação este estado não interage com o campo cristalino. Isto é, o mesmo é degenerado para resoluções maiores que $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

O Gd^{+3} apresenta um fraco acoplamento com a rede cristalina, é o mais fraco acoplamento observado. Não existe nenhuma estrutura vibrônica no seu espectro de absorção ou de fluorescência (13).

Mostramos na figura 5, o diagrama de energia do íon Gd^{+3} livre.

O tempo de relaxação do estado $^6P_{7/2}$ é de aproximadamente 8 msec (12), uma ordem de grandeza maior do que nos sistemas em que o defeito acopla com a rede (13). Outra característica desta fraca interação é que as linhas de absorção são muito finas a alta temperatura. Nestes íons o alargamento das linhas de absorção é praticamente mensurável, mas consegue-se medir o deslocamento das mesmas.

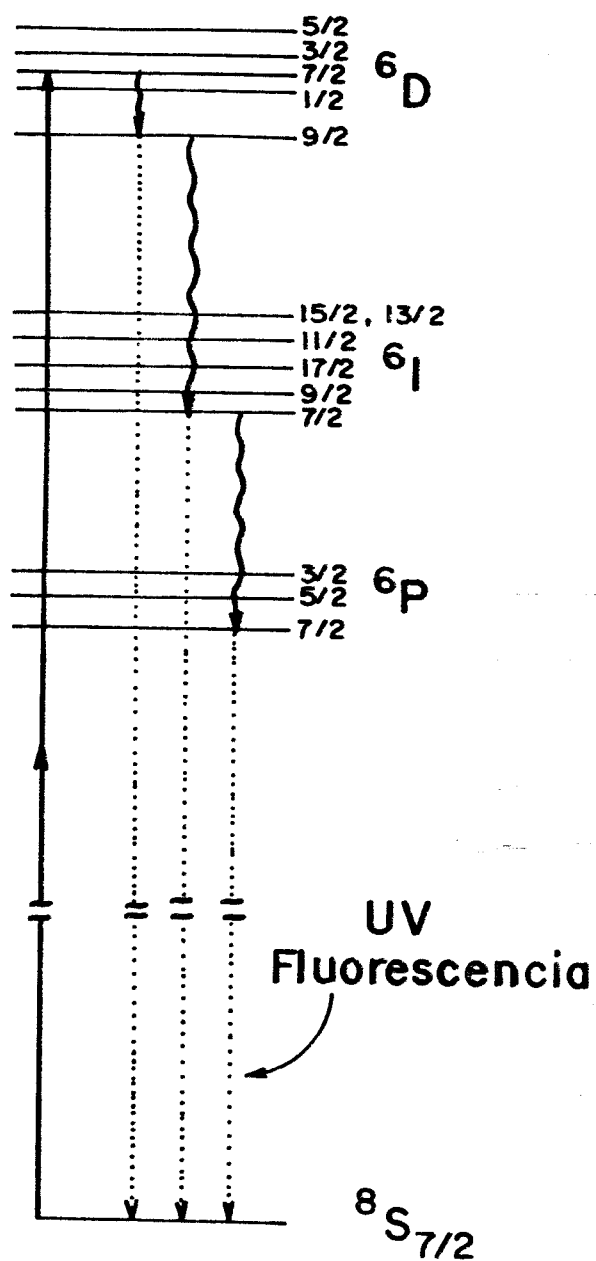


FIGURA 5: Diagrama de energia do íon Gd^{3+} livre

2.4.2. Gd^{+2} ($4f^7 5d$)

O gadolínio divalente é isoeletrônico ao Tb^{+3} . O mesmo apresenta uma grande semelhança com os outros íons divalentes, isto é, apresenta uma forte banda de absorção na região do visível e ultravioleta (figura 2). Albertson^(13.1) e Kiss^(20.1) realizaram um estudo deste íon como defeito em CaF_2 .

2.5. SAIS DE GADOLINIO

O espectro dos sais de gadolínio foram bem estudados por Freed e Sedding⁽²²⁾, através destas observações estabeleceram se importantes detalhes acerca dos níveis de energia do Gd^{+3} . Os sulfatos e os bromatos são sais que apresentam as linhas mais estreitas.

Os estados excitados apresentam uma separação devido ao campo cristalino com $(J + 1/2)$ componentes, e cada componente resulta em duas componentes degeneradas, que podem ter esta degenerescência levantada através do Efeito Zeeman⁽²³⁾.

2.5.1. $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ - $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

O cloreto de gadolínio e o etylsulfeto de gadolínio foram extensivamente estudados por Dieke e Leopold⁽²³⁾, nestes sais foram observados cinco grupos de linhas:

- Grupo A - quatro linhas próximas a 3115 \AA^0
- Grupo B - três linhas próximas a 3057 \AA^0
- Grupo C - (duas linhas próximas a 3020 \AA^0)
- Grupo D - quatro linhas próximas a 2790 \AA^0
- Grupo E - dezesseis linhas próximas a 2760 \AA^0
- Grupo F - vinte linhas próximas a 2730 \AA^0

Dieke e Leopold realizaram um estudo espectroscópico destes sais como função da temperatura e do campo magnético. Contudo não conseguiram observar as linhas do grupo C, estas linhas foram mais tarde observadas por Cook⁽²⁴⁾. Este observou que todos os estados excitados decaem via o primeiro estado, e que os níveis de absorção são sensíveis à polarização, observou também que existia um deslocamento destes níveis em função da temperatura. Mostramos na figura 6, a dependência relativa da posição das linhas de absorção do grupo A, como função da temperatura.

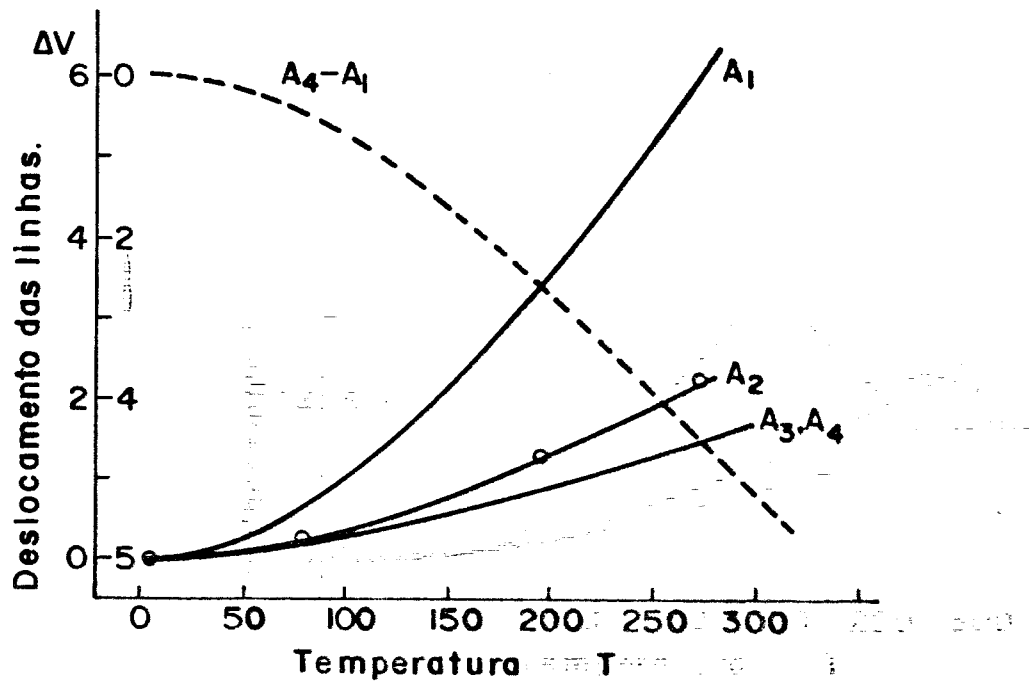


FIGURA 6: Efeito da temperatura sobre a posição relativa das linhas de absorção do Gd^{+3}

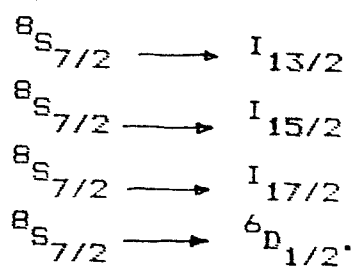
2.6. $\text{LaCl}_3:\text{Gd}^{+3}$

O cloreto de lântanio foi extensivamente estudado por Píksis⁽²⁵⁾ através de técnicas espectroscópicas. Este problema é de grande interesse, devido o mesmo não obedecer algumas regras de seleção calculadas através da teoria de perturbação.

Em particular este experimento viola as seguintes regras de seleção:

a) Conservação do momento angular: $J < 2$

Contudo observa-se as seguintes transições:



b) Tais transições não obedecem as regras de intensidade calculadas através da teoria de perturbação.

c) Tais transições não obedecem as regras de seleção imposta pela anisotropia do campo cristalino.

2.7. ALUMINATO DE GADOLÍNIO

2.7.1. ESTRUTURA

O aluminato de gadolínio pertence a uma classe de substâncias cuja fórmula geral é dada por ABO_3 , onde o raio iônico do cátion A é muito maior do que o do cátion B. O $GdAlO_3$ possui estrutura perovskita distorcida, pertencendo ao grupo espacial D_{2h}^{16} , na qual o íon Gd^{+3} está submetido a uma simetria local C_s (26). Mostramos na figura 7 a estrutura deste aluminato.

Os parâmetros da rede ortorrômbica são $a = 5,251 \text{ \AA}$, $b = 5,301 \text{ \AA}$, $c = 7,444 \text{ \AA}$. Podemos considerar a célula como sendo uma célula pseudo-cúbica ($a = b = 0,707c = 5,264$) (27).

O gadolínio está localizado em quatro redes de Bravais, definidas por:

$$\begin{aligned} r_1 &= (x, y, 1/4) \\ r_2 &= (x, y, 3/4) \\ r_3 &= (1/2+x, 1/2-y, 3/4) \\ r_4 &= (1/2-x, 1/2+y, 1/4) \end{aligned}$$

A localização mais definida de cada átomo é obtida através da difração de neutrons a uma temperatura de 1,5 K, estas posições encontram-se na tabela 4.

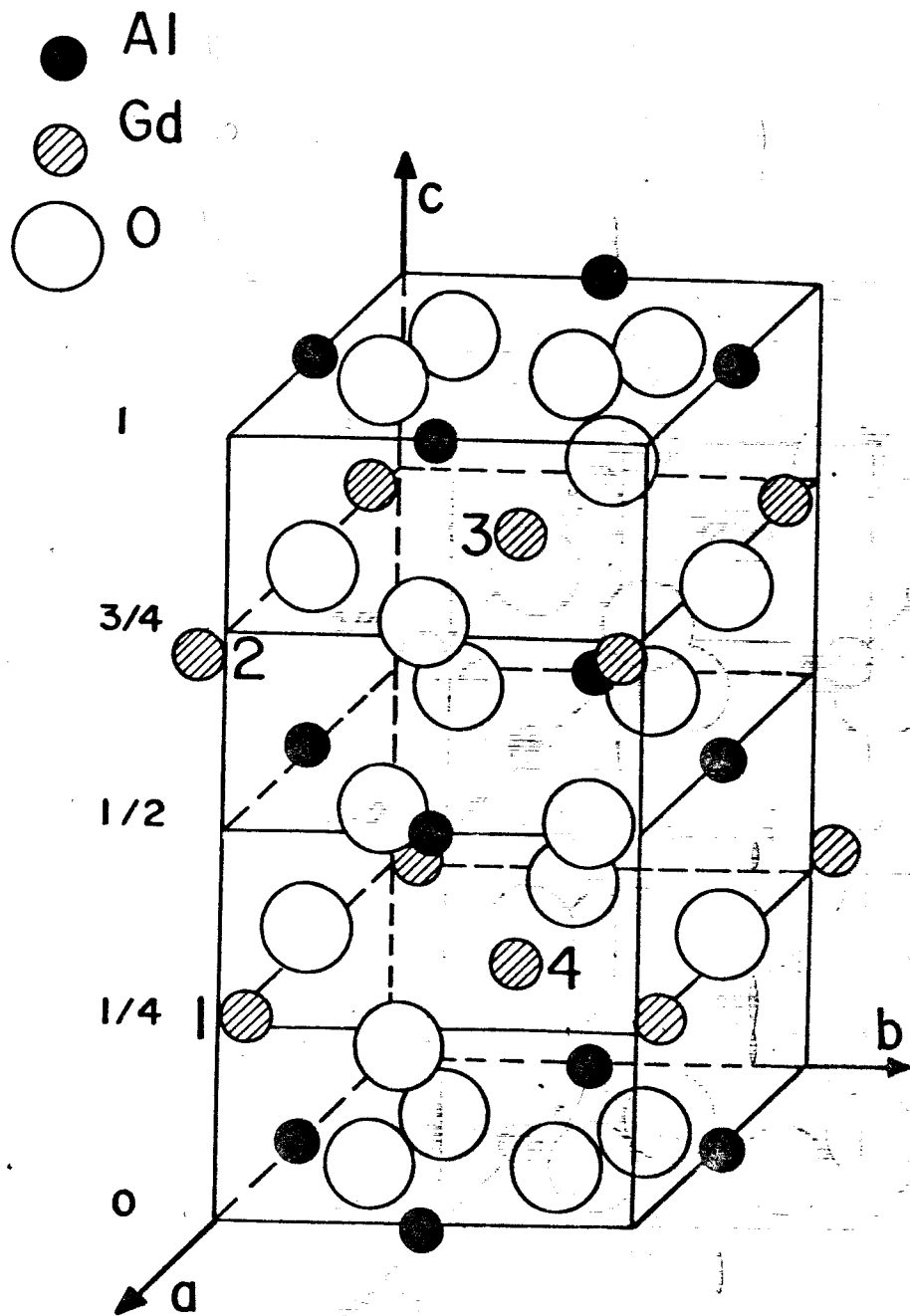


FIGURA 7: Estrutura do aluminato de gadolfinio

	Gd	Al	O _I	O _{II}
x	-0,017 (1)	0,5	0,0775 (25)	-0,3225 (75)
y	0,04325 (75)	0,0	0,5125 (25)	0,290 (25)
z	0,25	0,0	0,25	0,030 (25)

TABELA 4: Posição de cada átomo na rede do $GdAlO_3$

2.7.2. PROPRIEDADES MAGNETICAS

É bem conhecido que o $GdAlO_3$, possui alinhamento anti-ferromagnético à temperaturas menores que 3,87 K. Estudos de magnetização⁽²⁸⁾ mostram que o alinhamento anti-ferromagnético ocorre ao longo do eixo cristalográfico a. Mostramos na figura 8, um espectro de difração de neutrons e observamos a existência de um novo pico de difração nesta nova fase.

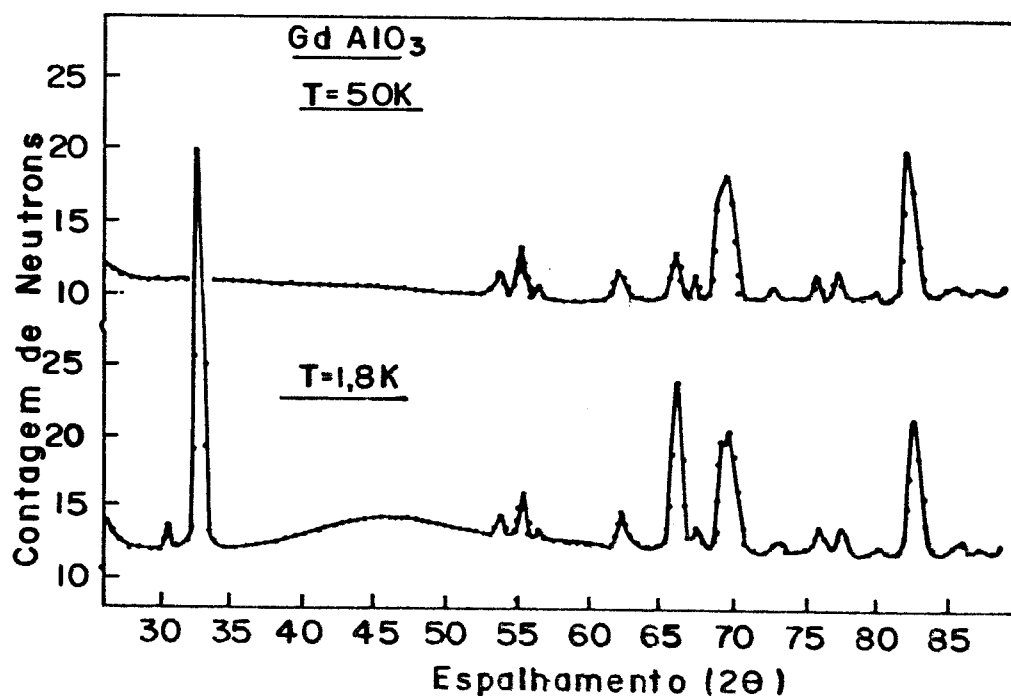


FIGURA 8: Espectro de difração de neutrons

2.7.3. PROPRIEDADES ÓTICAS

O aluminato de gadolínio é um cristal biaxial com índices de refração iguais a ⁽²⁹⁾:

$$n_i = 2,151$$

$$n_j = 2,004$$

$$n_k = 1,991$$

onde n_i , n_j , n_k representam os tensores do eixo ótico principais.

2.7.4. TÉCNICAS DE CRESCIMENTO

Muitos dos óxidos de alumínio e de terras raras de estrutura perovskita são crescidos pela método de solução. Ultimamente foram crescidas amostras de $GdAlO_3$ pelo método de Czochralski ⁽³⁰⁾. O óxido de gadolínio e o óxido de alumínio com pureza 99,999 % são misturados e fundidos a uma temperatura de aproximadamente 2070 °C, imersos em uma atmosfera de PbF_3 ⁽³¹⁾. Devido ao cristal apresentar fortes tendências a tensões, o mesmo deve ser resfriado muito lentamente após o crescimento. Atualmente não se consegue crescer cristais de aluminato de gadolínio com qualidade ótica maiores que um centímetro quadrado.

2.7.5. DEFEITOS PONTUAIS EM $GdAlO_3$:

A matriz do aluminato de gadolínio possui grande sensibilidade ao tratamento térmico ⁽³²⁾. Este tratamento deve ser realizado após o crescimento da amostra e as propriedades óticas do cristal dependem drasticamente como o mesmo é realizado.

Através de um tratamento térmico podemos formar diversos centros que são responsáveis por algumas bandas de absorção. No aluminato de gadolínio estas bandas se localizam em 410, 490, 570, 620 nm.

Mostramos na figura 9 o espectro de absorção de uma amostra do cristal submetido a diferentes tratamentos térmicos, o melhor resultado foi obtido fazendo-se um recozimento da amostra

a vácuo, com as seguintes características: $P_1 = 10^{-4}$ Torr
 $T_1 = 900^\circ\text{C}$ e $t_1 = 3.600$ seg.

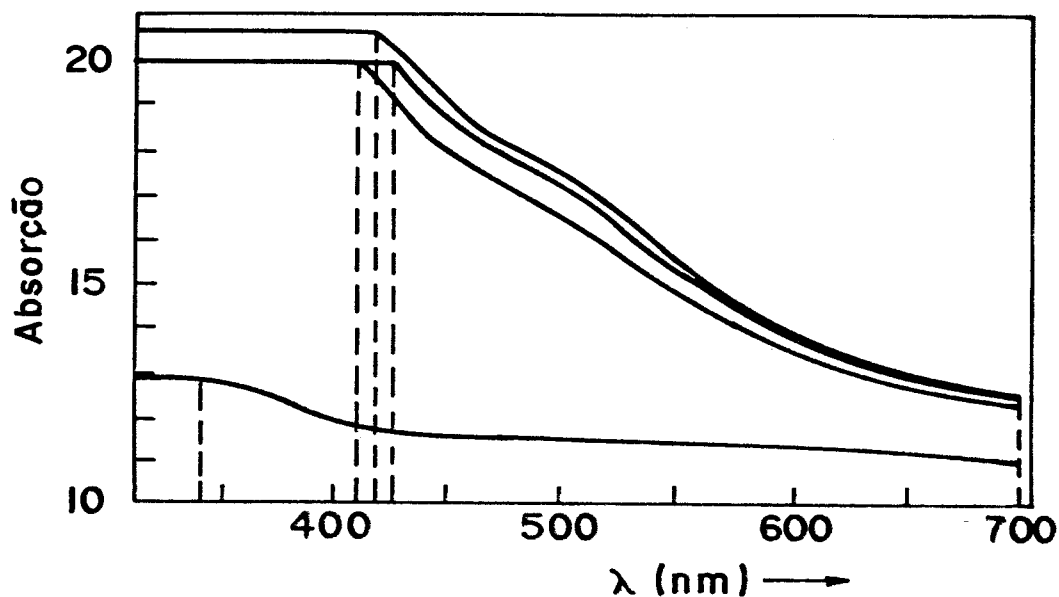


FIGURA 9: Espectros de absorção de uma amostra submetida a diferentes tratamentos térmicos

Podemos formar alguns centros através da incidência de radiação ultravioleta na amostra. Utilizando-se uma lâmpada de flash, após o disparo de 500 flashes o cristal apresenta uma enorme banda de absorção no amarelo.

O tratamento térmico nos aluminatos devem ser realizados corretamente, para termos um exemplo, o aluminato de ytrio dopado com Nd^{+3} apresenta uma banda de absorção no azul,

dependendo do tratamento térmico podemos deslocar facilmente esta banda para o vermelho.

A cinética da formação desses defeitos é bem entendida, assim sendo podemos crescer amostras livres dos mesmos⁽³²⁾.

2.7.6. BANDAS DE ENERGIA DEVIDO A IONS METALICOS DE TRANSIÇÃO EM CRISTAIS DE $GdAlO_3$

Podemos escrever a composição destes cristais da forma $GdAl_{0.97}Me_{0.03}O_3$, onde Me é o íon do grupo metálico⁽³³⁾. Mostramos na tabela 5 a posição das bandas de energia destes íons e o valor estimado da energia de tais transições⁽³³⁾.

ION	TRANSIÇÃO	EXP.	TEOR.
Ti ⁺³	d ¹	2F ₂ 2E	22990
			32260
Ti ⁺²	d ²	3F ₁ 3F ₁	20000
		3F ₁ 3F ₂	14300
		3F ₁ 1E ₂	6470
V ⁺³	d ²	3F ₁ 1F ₂	6110
		3F ₁ E ₂	6650
		3F ₁ 3F ₂	14150
		3F ₁ 1A ₂	14490
		3F ₁ 3F ₁	20000
		3F ₁ 3A ₂	29820
Cr ⁺³	d ³	4A ₂ 4F ₂	18550
		4A ₂ 4F ₁	25600
		4A ₂ 4D ₁	41100
Mn ⁺³	d ⁴	5E 1F ₂	13450
		5E 1E ₂	14700
Mn ⁺²	d ⁵	6A ₁ 2F ₂	8830
		6A ₁ 4F ₂	15300
		6A ₄ 4F ₁	16400
Fe ⁺²	d ⁶	5E 5F ₂	8033

TABELA 5: Bandas de energia de íons metálicos em cristais de $GdAlO_3$.

CAPITULO 3

TEORIA DA ESPECTROSCOPIA DE UM E DOIS FOTONS EM
DEFEITOS CRISTALINOS DE SIMETRIA C_5 3.0. INTRODUÇÃO

Nosso objetivo consiste em interpretar níveis de energia de íons ligados a uma estrutura cristalina, mais propriamente níveis de configuração 4f. O íon em estudo é Gd^{+3} , o qual faz parte da rede cristalina ($GdAlO_3$). Devido a simetria local a qual está submetido o íon ser C_5 ⁽³⁰⁾, podemos observar que as transições entre os diferentes J são permitidos pelos dois processos.

Neste capítulo, faremos um relato formal dos processos envolvidos. Inicialmente faremos uma análise da interação da radiação com a matéria, calculando sua hamiltoniana de interação, em seguida utilizaremos a teoria de perturbação usual para calcularmos a probabilidade de ocorrência, tanto no processo de absorção de um único fóton ⁽³⁴⁾, como no processo onde ocorre a absorção de dois fótons ⁽³⁵⁾. Faremos uso da teoria de grupo aplicada a Mecânica Quântica ⁽³⁶⁾ para estudarmos as regras de seleção entre os diferentes níveis.

3.1. INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATERIA: PROCESSOS QUE ENVOLVEM A ABSORÇÃO DE UM E DOIS FÓTONS

A interação de elétrons com o campo eletromagnético de radiação pode ser analisado através da teoria de perturbação. Esta circunstância está ligado a relativa debilidade das interações eletromagnéticas⁽³⁴⁾. A constante de estrutura fina ($\alpha = e^2/hc$) estabelece a proporção desta interação.

Inicialmente estamos interessados na forma do operador de interação. Admitindo que o potencial elétrico seja nulo, podemos descrever este potencial através de um único potencial vetor \vec{A} do campo eletromagnético, que pode ser escrito como uma expansão de Fourier:

$$\vec{A}_{kn}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}_{kn} \{ A_{kn}^0 e^{i(kr - \omega_k t)} + A_{kn}^{0*} e^{-i(kr - \omega_k t)} \} \quad (3.1)$$

A_{kn}^0 e A_{kn}^{0*} representam os operadores de criação e aniquilação de fótons com vetor de onda k , \vec{E}_{kn} indica o vetor polarização do campo.

O Hamiltoniano que descreve a interação de um elétron com um campo eletromagnético⁽³⁴⁾ é dado por:

$$H = \frac{|p + \frac{e}{c} A(r, t)|^2}{2m} + V(r) \quad (3.2)$$

Escrevendo $H = H_0 + H_I$, onde $H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r)$ é o hamiltoniano do átomo na ausência do campo eletromagnético. Substituindo (3.1) em (3.2) podemos escrever o hamiltoniano de interação da forma:

$$H_I = \sum_k (u_k e^{-i\omega_k t} + u_k^* e^{i\omega_k t}) + \sum_{kq} v_{kq} e^{-i(\omega_k + \omega_q)t} + \sum_{kq} v_{kq}^* e^{i(\omega_k + \omega_q)t} + \sum_{kq} w_{kq} e^{-i(\omega_k - \omega_q)t} \quad (3.3)$$

onde:

$$\begin{aligned} v_k &= (e^2/2mc) A_k^0 p \vec{E}_k e^{ikr} \\ v_{kq} &= (e^2/mc^2) A_k^0 A_q^0 \vec{E}_k \vec{E}_q e^{i(k+q)r} \\ v_{kq} &= (e^2/mc^2) A_k^0 A_q^0 \vec{E}_k \vec{E}_q e^{i(k-q)r} \end{aligned}$$

Como estamos interessados apenas em descrever fenômenos que envolvam a absorção de um e dois fótons, reescreveremos o seguinte hamiltoniano de interação:

$$H_I = -\frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{k}} p \hat{A}_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{q}} p \hat{A}_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{q}}t)} + \frac{e^2}{mc^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \hat{A}_{\mathbf{k}} \hat{A}_{\mathbf{q}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} e^{-i(\omega_{\mathbf{k}}+\omega_{\mathbf{q}})t} \quad (3.4)$$

Os dois primeiros termos descrevem a absorção de um único fóton⁽³⁴⁾. O terceiro termo descreve a absorção de dois fótons⁽³⁵⁾, um de frequência $\omega_{\mathbf{k}}$ e outro de frequência $\omega_{\mathbf{q}}$.

A probabilidade de transição via um desses processos é dada⁽³⁴⁾:

$$\omega = \frac{2\pi}{h} |M_{ab}|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \quad (3.5)$$

$$M_{ab}(t) = \frac{i}{2\pi} A_{ab}(t)$$

Onde $A_{ab}(t)$ é a amplitude da probabilidade de transição entre os estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ que pode ser calculada através da teoria de perturbação.

3.1.1. PROCESSO DE ABSORÇÃO DE UM FOTON ⁽³⁴⁾

Agora iremos calcular a probabilidade de absorção de um único fóton de frequência ω_k . Consideraremos a hamiltoniana de interação para este processo da seguinte forma:

$$H_I = \frac{e}{2mc} A_k^0 \vec{p} \cdot \vec{E}_k e^{i(kr - \omega_k t)} \quad (3.6)$$

A amplitude da probabilidade de transição para este processo é dada por:

$$A_{ba}(t) = \frac{\alpha}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i(E_a - E_b)t'/\hbar} \langle \phi_a | H_I | \phi_b \rangle \quad (3.7)$$

Substituindo (3.6) em (3.7), podemos escrever a amplitude de probabilidade da forma:

$$A_{ba}(t) = \frac{e^2}{2imc\hbar} A_k^0 \alpha \langle \phi_a | e^{-ikr} \cdot \vec{E}_k \cdot \vec{p} | \phi_b \rangle \cdot \delta(E_a - E_b - \hbar\omega_k) \quad (3.8)$$

Substituindo a equação (3.8) em (3.5), podemos escrever a probabilidade de transição via este processo de absorção de um fóton da seguinte forma:

$$\omega = \frac{e^4 \alpha^2 A_k^0{}^2}{4m^2 c^2 \hbar^2} \left| \langle \phi_a | e^{ikr} \cdot \vec{E}_k \cdot \vec{p} | \phi_b \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_a - E_b - \hbar\omega_k) \quad (3.9)$$

É conveniente escrever a equação acima no espaço das coordenadas ⁽³⁸⁾, para isto usaremos do seguinte artifício:

$$[H_0, \chi_i] = \frac{\hbar}{im} P_i \quad (3.10)$$

$$\langle \phi_a | e^{ikr} \cdot \vec{E}_k \cdot \vec{p} | \phi_b \rangle = m \langle \phi_a | e^{ikr} \cdot \vec{E}_k \cdot \vec{r} | \phi_b \rangle \quad (3.11)$$

Substituindo (3.10) em (3.11), temos:

$$\langle \phi_a | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\hat{e}}_k \cdot \vec{p} | \phi_b \rangle = \frac{m}{\hbar} (E_b - E_a) \langle \phi_a | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{E}_k \cdot \vec{r} | \phi_b \rangle \quad (3.12)$$

Substituindo (3.12) em (3.9), podemos escrever a probabilidade de transição via um processo de absorção de um fóton no espaço das coordenadas:

$$\omega = \frac{e^4 \alpha^2 A_k^2 \omega_k^2}{4c^2 \hbar^4} |\langle \phi_a | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{E}_k \cdot \vec{r} | \phi_b \rangle|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar \omega_k) \quad (3.13)$$

Como o comprimento de onda da luz de bombeio é muito maior que as dimensões atômicas ($\lambda_k \gg a_0$) podemos tomar em boa aproximação:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1 \quad (3.14)$$

Esta aproximação é conhecida como aproximação de dipolo elétrico⁽³⁸⁾. Utilizando as equações de Maxwell, observamos que a probabilidade de absorção de um fóton possui uma dependência linear com a intensidade do campo de radiação:

$$\hat{A}_k \rightarrow E \quad \therefore \quad \omega \propto E^2 \quad \therefore \quad \omega \propto I \quad (3.15)$$

Assim podemos escrever a equação (3.13) da seguinte forma:

$$\omega \propto E^2 |\langle \phi_b | \vec{E}_k \cdot \vec{r} | \phi_a \rangle|^2 \quad (3.16)$$

Futuramente necessitaremos escrever a equação (3.16) em função das representações irredutíveis do grupo cristalográfico⁽³⁶⁾ desejado, para isto iremos escrever a mesma em função das coordenadas x , y e z :

$$\langle \phi_b | \vec{E}_k \cdot \vec{r} | \phi_a \rangle = \langle \phi_b | T^{(0)} | \phi_a \rangle$$

$$T^{(0)} = (\ell_k \ m_k \ n_k) \begin{pmatrix} C_1 A_x \\ C_2 A_y \\ C_3 A_z \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

$$\omega = \frac{e^4 \alpha^2 A_k^2 \omega_k^2}{4c^2 \hbar^4} \left| \langle \phi_b | C_1 \ell_k A_x + C_2 m_k A_y + C_3 n_k A_z | \phi_a \rangle \right|^2 \quad (3.18)$$

3.1.2. PROCESSO DE ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS ⁽³⁵⁾

Calcularemos a probabilidade de absorção para um processo aonde são envolvidos dois fótons, de frequências ω_k e ω_q respectivamente. Consideraremos agora o seguinte hamiltoniano:

$$H_I(t) = -\frac{e}{mc} \sum_k p A_k^0 \epsilon_k e^{i(kr - \omega t)} - \frac{e}{mc} \sum_q p A_q^0 e^{i(qr - \omega_q t)} + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{kq} A_k^0 A_q^0 \epsilon_k \epsilon_q e^{i(k+q)r} e^{-i(\omega_k + \omega_q)t}. \quad (3.19)$$

Os dois primeiros termos descrevem a absorção de um único fóton, um de frequência ω_k e outro de frequência ω_q . O terceiro termo descreve a absorção simultânea de dois fótons, de frequências ω_k e ω_q respectivamente.

A probabilidade de ocorrência deste processo é calculado através da equação (3.5), e sua amplitude ⁽³⁵⁾ é dada por:

$$A_{ba}^{(2)}(t) = \delta_{ab} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H_I(t) e^{i(\omega_b - \omega_a)t} dt + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_n \int_{t_0}^t H_I(t) e^{i(\omega_b - \omega_n)t} dt \cdot \int_{t_0}^t H_I(t) e^{i(\omega_n - \omega_a)t} dt. \quad (3.20)$$

Como consideramos a constante de estrutura fina como parâmetro de expansão, devemos calcular contribuições da hamiltoniana de interação em primeira ordem nos termos que contém A_k^2 e contribuições até segunda ordem nos termos que contém A_k . Substituindo (3.19) em (3.20), temos que:

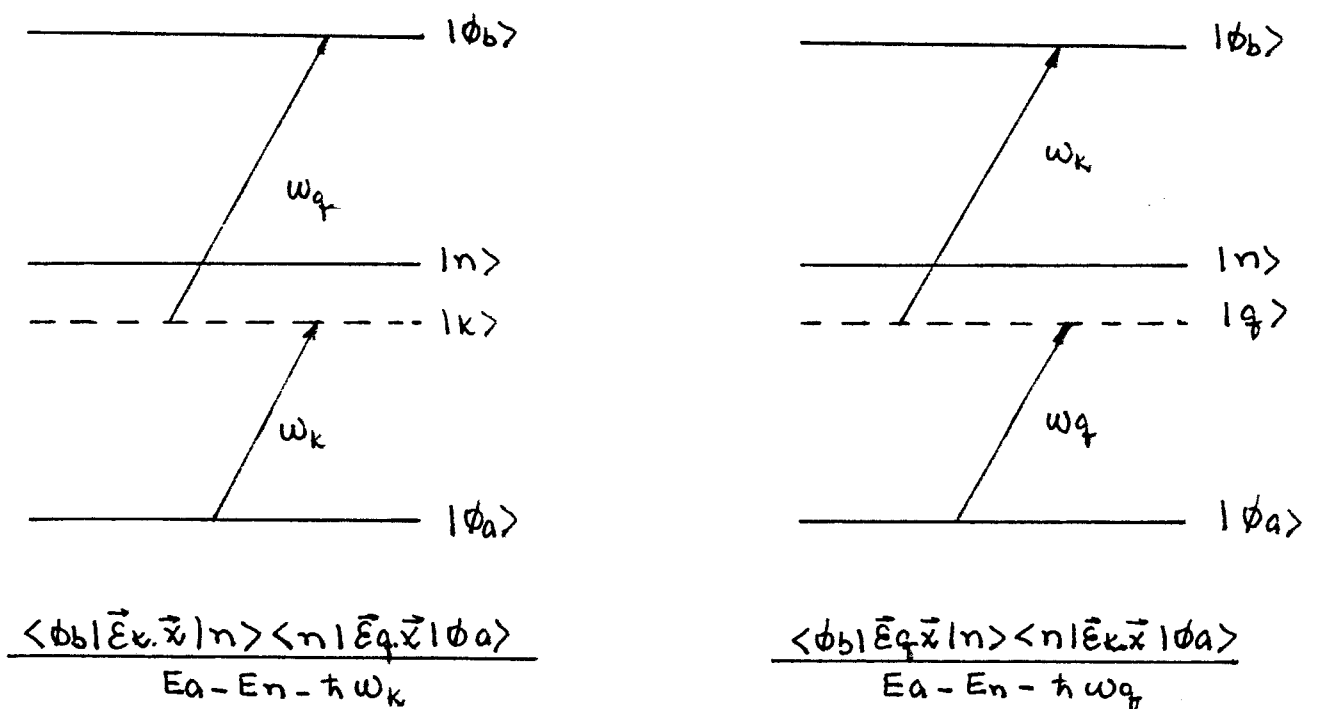
$$A_{ba}(t) = -2\pi i S(E_b - E_a - \hbar\omega_k - \hbar\omega_q) \langle \phi_b | \sqrt{kq} | \phi_a \rangle + 2\pi i S(E_b - E_a - \hbar\omega_k - \hbar\omega_q) \sum_n \frac{\langle \phi_b | \sqrt{k} | n \rangle \langle n | \sqrt{q} | \phi_a \rangle}{E_a - \hbar\omega_k - E_n} + \frac{\langle \phi_b | \sqrt{q} | n \rangle \langle n | \sqrt{k} | \phi_a \rangle}{E_a - \hbar\omega_q - E_n}. \quad (3.21)$$

Substituindo (3.11) em (3.5), fazendo-se a aproximação de dipolo e utilizando-se a equação (3.10), podemos escrever a equação no espaço das coordenadas. Temos assim a probabilidade de ocorrência

de um processo de absorção de dois fótons de frequências ω_k e ω_q respectivamente:

$$W^{(2)} = \frac{2\pi}{h} \frac{e^4 \omega_k^2 \omega_q^2 A_k^2 A_q^2}{c^4} \sum_n \frac{\langle \phi_b | \vec{E}_k \cdot \vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{E}_q \cdot \vec{x} | \phi_a \rangle}{E_a - E_n - \hbar \omega_k} + \frac{\langle \phi_b | \vec{E}_q \cdot \vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{E}_k \cdot \vec{x} | \phi_a \rangle}{E_a - E_n - \hbar \omega_q} \quad (3.22)$$

Apresentamos a seguir os diagramas da probabilidade de absorção de dois fótons⁽³⁵⁾. Nestes cálculos admitiu-se que o estado intermediário não é ressonante com as frequências ω_k e ω_q . Outra restrição é quanto às fontes de radiação, as mesmas devem ser estatisticamente dependentes⁽³⁹⁾.



Agora iremos definir o operador de probabilidade de absorção de dois fótons. Este operador possui as mesmas propriedades de um tensor de segunda ordem⁽⁴⁰⁾.

$$T^{(2)} = \frac{\vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{x}}{E_a - E_n - \hbar \omega_k} + \frac{\vec{x} | n \rangle \langle n | \vec{x}}{E_a - E_n - \hbar \omega_q} \quad (3.23)$$

Assim podemos escrever (3.20) da seguinte forma:

$$\omega^{(2)} \propto \bar{E}_k^2 \bar{E}_q^2 \left| \sum \langle \phi_b | \vec{E}_k \cdot \mathbb{T}^{(2)} \cdot \vec{E}_q | \phi_a \rangle \right|^2 \quad (3.24)$$

Podemos escrever o produto escalar $\vec{E}_k \cdot \mathbb{T}^{(2)} \cdot \vec{E}_q$ no espaço de coordenadas, para isto faremos a decomposição do operador $\mathbb{T}^{(2)}$ em sua parte simétrica e anti-simétrica. Fazemos isto com a finalidade de futuramente escrevermos a equação (3.22) como função das representações irredutíveis do grupo cristalográfico⁽⁴⁰⁾ apropriado.

$$\vec{E}_k \cdot \mathbb{T}^{(2)} \cdot \vec{E}_q = \begin{pmatrix} l_k m_k n_k \end{pmatrix} \begin{vmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{vmatrix} \begin{pmatrix} l_q \\ m_q \\ n_q \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} l_k m_k n_k \end{pmatrix} \begin{vmatrix} 0 & B_z & -B_y \\ -B_z & 0 & B_x \\ B_y & -B_x & 0 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} l_q \\ m_q \\ n_q \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_k \cdot \mathbb{T}^{(2)} \cdot \vec{E}_q = & l_k l_q A_{xx} + m_k m_q A_{yy} + n_k n_q A_{zz} + \\ & + (l_k m_q + l_q m_k) A_{xy} + (n_k l_q + n_q l_k) A_{yz} + \\ & + (m_k n_q + m_q m_k) A_{yz} + (l_k m_q + l_q m_k) B_z + \\ & + (n_k n_q + n_q l_k) B_y + (m_k n_q - m_q - n_k) B_x. \end{aligned}$$

A parte escalar⁽³⁵⁾ difere de zero unicamente para $\Delta J = 0$ e a parte de quadrupolo⁽³⁵⁾ difere de zero para $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$. A parte anti-simétrica⁽³⁵⁾ desaparece a menos que $\Delta J = 0, \pm 1$.

Substituindo (3.25) em (3.24) temos a probabilidade de absorção de dois fótons no espaço de coordenadas cartesianas.

3.2. REDUTIBILIDADE DE UMA REPRESENTAÇÃO

Agora precisaremos escrever ambas as probabilidades calculadas, e os estados envolvidos na transição em função das representações irredutíveis do grupo pontual adequado. Sabemos que o íon em estudo está sob influência de uma simetria local C_s , logo precisaremos reescrever as equações (3.18) e (3.24) como funções das representações irredutíveis deste grupo. Isto é, iremos reduzir o número de operações de simetria para as quais as equações (3.18) e (3.24) são invariantes.

3.2.1. REDUTIBILIDADE DA PROBABILIDADE DE ABSORÇÃO DE UM FOTON^(41,42)

Utilizando a tabela 6, observamos que a coordenada A_x , A_y transformam-se com a representação A^1 do grupo C_s e que a coordenada A_y transforma-se como A'' .

C_s	E	E			vetor	tensor de 2a. ordem
A^1	1	1	1	1	A_x, A_z	$A_{xx}, A_{yy}, A_{zz}, A_{xy}, B_z$
A''	1	1	-1	-1	A_y	A_{xz}, A_{yz}, B_x, B_y
B^1	1	-1	i	-i		
B''	1	-1	-i	i		

TABELA 6: Tabela de caracter do grupo C_s

Assim podemos escrever a equação (3.18) como função das bases geradoras de um espaço tridimensional do grupo de simetria C_s . Os diversos C_i são constantes a ajustar a partir de dados experimentais, os l_k, m_k, n_k são os versores do vetor polarização⁽⁴³⁾.

$$W^{(2)} = \frac{e^2 \alpha^2 A_k^0 \omega_k^2}{4c^2 \hbar^4} \left| \langle \phi_b | C_1 l_k A' + C_2 m_k A'' + C_3 n_k A' | \phi_a \rangle \right|^2 \quad (3.26)$$

3.2.2. REDUTIBILIDADE DA PROBABILIDADE DE ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS ⁽⁴⁰⁾

Combinando as equações (3.25) e (3.24) podemos reescrever a probabilidade de absorção de dois fótons da seguinte forma:

$$W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^4 \omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} \sum \left| \langle \phi_b | \{ (l_k l_q A_{xx} + m_k m_q A_{yy} + n_k n_q A_{zz}) + (l_k m_q + l_q m_k) A_{xy} + (l_k m_q - l_q m_k) B_z + (n_q l_k + n_k l_q) A_{xz} + (n_k l_q - n_q l_k) B_y + (m_k m_q + m_q m_k) A_{yz} + (m_k n_q - n_q m_k) B_x \} | \phi_a \rangle \right|^2 \quad (3.27)$$

Utilizando a tabela 6, podemos reescrever a equação (3.27) como função das bases geradoras do referido grupo ⁽⁴⁰⁾:

$$W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^4 \omega_k^2 \omega_q^2}{c^4} A_k^0 A_q^0 \sum \left| \langle \phi_b | \{ C_0 (l_k l_q + m_k m_q + n_k n_q) + C_1 (l_k m_q + l_q m_k) + C_2 (l_k m_q - l_q m_k) \} A' + \{ C_3 (n_k l_q + n_q l_k) + C_4 (n_k l_q - n_q l_k) + C_5 (m_k n_q + m_q m_k) + C_6 (m_k n_q - n_q m_k) \} A'' | \phi_a \rangle \right|^2 \quad (3.28)$$

Os diversos C_i são constantes a ajustar a partir de dados experimentais e os l_i, m_i, n_i , são os versores das diferentes direções do vetor de polarização ⁽⁴³⁾.

3.2.3. REDUTIBILIDADE DOS AUTO-ESTADOS ^(41,42)

Nosso problema consiste em descrever os níveis de um íon sujeito a um campo cristalino de simetria C_s . Faremos a decomposição da representação angular de cada nível $D^J = D^{(15/2)}, D^{(11/2)}, D^{(9/2)}, D^{(7/2)}, D^{(5/2)}, D^{(3/2)}, D^{(1/2)}$; nas

representações irredutíveis do grupo cristalino. Cada nível desdobrado, é caracterizado por uma representação $\Gamma(i)$ de C_s , possuindo uma degenerescência l_r igual a dimensão de $\Gamma(i)$. As funções de onda de cada nível transformam-se de acordo com as representações de $\Gamma(i)$.

Utilizaremos aqui o método da correlação, este método nos permite decompor um grupo mais simétrico em um grupo de menor simetria. A tabela 7 mostra a correlação entre o grupo dos harmônicos esféricos e o grupo de simetria D_h e conseqüentemente com o grupo de simetria C_s .

$D^{(J)}$	D_h	C_s
$D^{1/2}$	Γ_6	$B^+ + B^{++}$
$D^{3/2}$	Γ_8	$2B^+ + 2B^{++}$
$D^{5/2}$	$\Gamma_7 \oplus \Gamma_8$	$3B^+ + 3B^{++}$
$D^{7/2}$	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$	$4B^+ + 4B^{++}$
$D^{9/2}$	$\Gamma_6 \oplus 2\Gamma_8$	$5B^+ + 5B^{++}$
$D^{11/2}$	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$	$6B^+ + 6B^{++}$
$D^{13/2}$	$\Gamma_6 \oplus 2\Gamma_7 \oplus 2\Gamma_8$	$7B^+ + 7B^{++}$

TABELA 7: Tabela de correlação dos diferentes estados $D^{(J)}$ no grupo C_s

Degenerescência de Kramer:

Os níveis eletrônicos de um sistema que apresenta um número ímpar de elétrons, é pelo menos duplamente degenerado. Esta degenerescência não pode ser levantada através da aplicação de campo elétrico, apenas de campo magnético.

Esta degenerescência é conhecida como degenerescência de Kramer ⁽³⁴⁾.

	Degenerescência levantada	
	Efeito Stark	Efeito Zeeman
J = inteiro	(2J + 1)	
J = semi- inteiro	J + 1/2	J + 1/2

Mostraremos na figura 10 como os diferentes níveis D^J têm sua degenerescência levantada, quando o íon é submetido a uma simetria C_s .

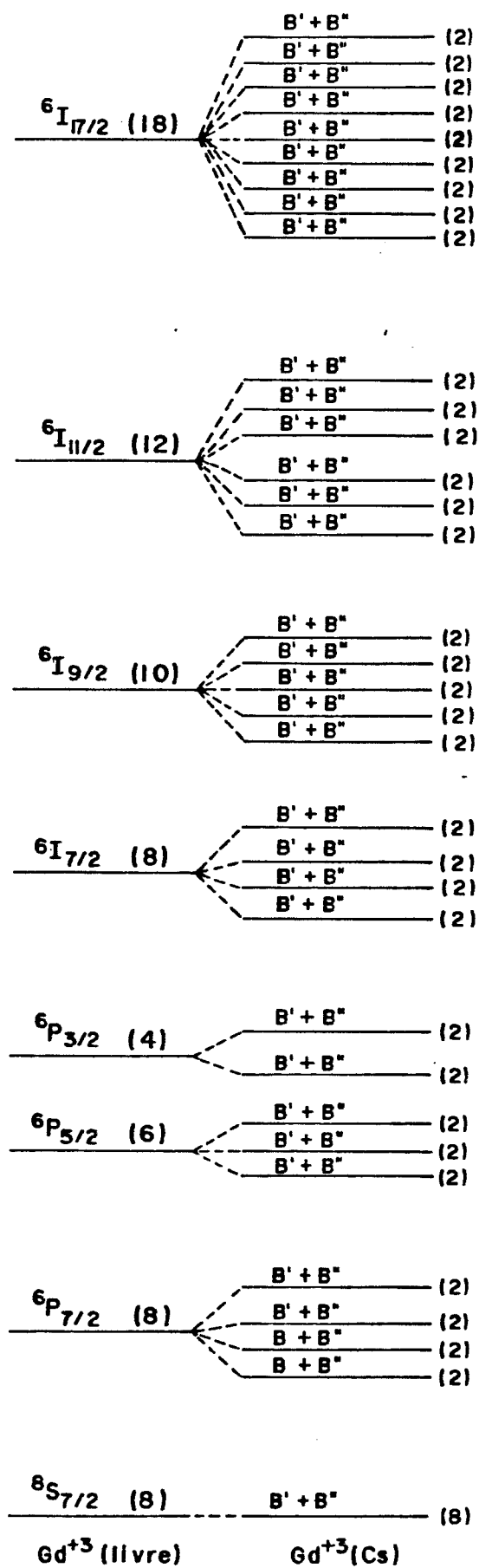


FIGURA 10: Diagrama dos diferentes níveis $D^{(J)}$ em um campo de simetria C_s

3.3. REGRAS DE SELEÇÃO ⁽⁴⁴⁾

Regras de seleção são todas as condições impostas a um sistema de modo que o elemento de matriz que governa a probabilidade de transição seja diferente de zero.

Em teoria de grupo, a única restrição é que os estados envolvidos possuam a mesma base geradora: o elemento de matriz $\langle \Gamma_f | \rho | \Gamma_i \rangle$ difere de zero se a representação Γ_f estiver contida nas representações do produto entre Γ e Γ_i . Calcularemos agora de que maneira os termos das equações (3.26) e (3.28) contribuem em cada transição ⁽⁴²⁾. Para tal utilizaremos a tabela 8:

C_S	A^+	A^{2+}	B^+	B^{2+}
A^+	A^+	A^{2+}	B^+	B^{2+}
A^{2+}		A^+	B^{2+}	B^+
B^+			A^{2+}	A^+
B^{2+}				A^+

TABELA 8: Tabela produto das representações do grupo

C_S

3.3.1. REGRA DE SELEÇÃO PARA O PROCESSO DE ABSORÇÃO DE UM FOTON

Partiremos da equação (3.26):

$$\omega = \beta | \langle \phi_b | C_1 l_q A' + C_2 m_q A'' + C_3 n_q A' | \phi_a \rangle |^2$$

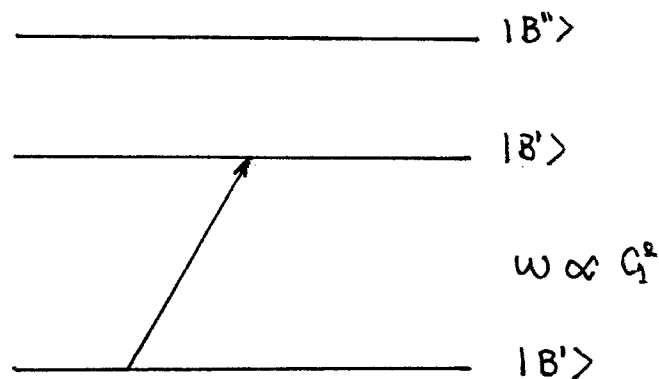
a) Consideremos inicialmente que a luz possui polarização na direção x, isto é: $l_k = 1$, $m_k = 0$, $n_k = 0$; e que o estado inicial possui representação B' . Utilizando a tabela B veremos qual o estado que podemos atingir a partir do estado B' com o referido estado de polarização da luz:

$$\omega = \beta | \langle \phi_b | C_1 A' | B' \rangle |^2$$

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

$$|\phi_b\rangle = B'$$

Tomando como estado fundamental um estado que possua a representação B' , e excitando a amostra com luz linearmente polarizada, podemos atingir unicamente outro estado B' , e a intensidade desta transição é proporcional a C_1^2 :



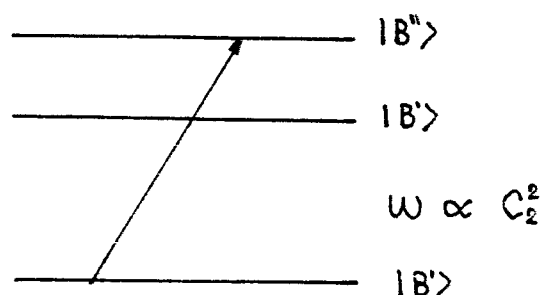
Se o estado inicial possui representação B'' , o estado excitado deverá possuir a mesma representação e a intensidade da transição também será proporcional a C_1^2 .

b) Considerando que a radiação incidente está linearmente polarizada na direção y , teremos que $l_k = 0$, $m_k = 1$, $n_k = 0$.

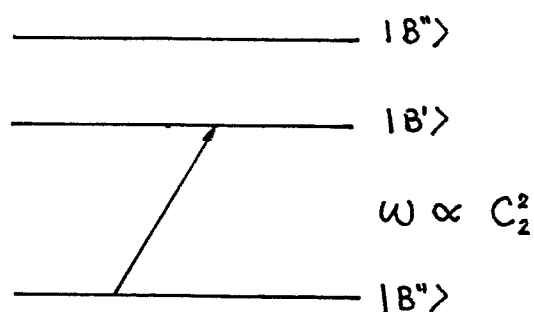
$$\omega = \beta |\langle \phi_b | C_2 A'' | B' \rangle|^2$$

$$|\phi_b\rangle = B''$$

Se o estado inicial possui representação B' , e a radiação é polarizada na direção y , o estado excitado deverá possuir representação B'' , e a intensidade da transição será proporcional a C_2^2 .



Se o estado inicial possui representação B'' , o estado excitado deverá possuir representação B' , e a intensidade da transição também será proporcional a C_2^2 .



Como B' e B'' são degenerados (devido a degenerescência de Kramer), o sistema torna-se totalmente insensível à polarização do campo de radiação, isto é, a intensidade das linhas de absorção devem ser as mesmas independentes da direção de excitação, e todos os níveis podem ser atingidos independentemente do estado de polarização da radiação incidente.

3.3.2. REGRAS DE SELEÇÃO PARA O PROCESSO DE ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS ⁽⁴⁰⁾

Partiremos da equação (3.28):

$$\omega^{(2)} = \delta \sum | \langle \phi_b | C_0 (l_x l_q + m_x m_q + n_x n_q) A' | \phi_a \rangle |^2$$

Em nosso experimento os dois fótons absorvidos pelo sistema são idênticos, isto é, possuem a mesma frequência e o mesmo estado de polarização. Como utilizamos luz linearmente polarizada nas direções x, y e z, apenas o primeiro termo da equação acima difere de zero:

Como os estados B' e B'' são degenerados, e o operador probabilidade de transição transforma-se segundo A' , concluímos que todos os estados podem ser atingidos independentemente do estado de polarização linear da luz e que as transições terão sempre a mesma intensidade:

$$\omega \propto C_0^2$$

Tanto no processo de absorção de um fóton como no processo de dois fótons, a probabilidade de transição não é afetada pela polarização da radiação incidente, isto ocorre devido ao íon estar submetido a uma simetria muito baixa.

CAPITULO 4

TECNICAS EXPERIMENTAIS

4.0. INTRODUÇÃO

Neste capítulo fazemos uma descrição das técnicas experimentais utilizados em nosso experimento.

Na primeira seção encontra-se uma breve discussão sobre a montagem experimental utilizando laser pulsado, inicialmente fazemos uma descrição sobre o laser de alta potência e em seguida comentamos sobre a eletrônica de detecção.

Na segunda seção encontra-se uma descrição do laser contínuo com cavidade em anel. O laser de corante descrito neste trabalho foi totalmente construído por nós, baseado no projeto desenvolvido pelo professor François Birraben da L'École Normale Supérieure (Paris). Fazemos uma descrição detalhada de todo o sistema ótico, e de sua eletrônica de estabilização.

Todas as partes mecânicas, óticas e eletrônicas foram totalmente desenvolvidas nas oficinas do IFQSC-USP.

4.1. TECNICA DE ABSORÇÃO ÓTICA DE UM FOTON

As medidas de absorção ótica foram realizadas no espectrofotômetro Cary 17. Este equipamento possui duplo feixe e correção automática da linha de base, e opera em uma faixa que pode variar de 5.000 até 50.000 cm^{-1} .

4.2 TECNICAS DE EXCITAÇÃO E LUMINESCENCIA

Para a medida dos espectros de excitação e luminescência utilizamos uma lâmpada de xenônio de 150 W, dois monocromadores Jarrell-Ash e uma fotomultiplicadora IFW-130. Na detecção utilizamos um amplificador síncrono modelo PAR-124A.

4.3. TECNICAS DE EXCITAÇÃO DE DOIS FOTONS COM LASER PULSADO

Para a observação de fenômenos óticos não lineares como absorção multifotônica, efeito Raman estimulado e outros, necessitamos de alta intensidade radiação. A partir de 1966, com o advento dos lasers sintonizáveis de alta potência, a observação destes fenômenos tornaram-se viáveis. Em nosso experimento utilizamos como fonte de radiação primária, o segundo harmônico (532 nm) de um laser de YAG:Nd, e como fonte de radiação secundária um laser de corante de fabricação própria. Nesta classe de experimentos utiliza-se a detecção síncrona por integração de "gate".

A montagem experimental para a realização da espectroscopia de dois fótons é mostrada na figura 11.

4.3.1. LASER SINTONIZAVEL DE ALTA POTENCIA

O laser de corante pulsado utilizado em nosso experimento foi totalmente desenvolvido em nosso laboratório⁽⁴⁵⁾. O laser é constituído de um oscilador, seguido de um estágio amplificador.

O feixe de bombeio (532 nm) é dividido em duas partes. O oscilador é bombeado com intensidade perto do limiar (4,5 MW), e o amplificador com o restante da potência (70%). A concentração do corante utilizado era de $1,5 \cdot 10^{-4}$ molar, e utilizamos metanol como solvente. De modo a evitar a fotodissociação o corante era forçado a circular através das cubetas do laser.

Utilizamos como elemento de sintonia um sistema duplo de redes de difração, estando uma na configuração de Littrow. Como a resolução deste sistema depende do número de linhas iluminadas, expandimos o feixe através de um sistema formado por quatro prismas⁽⁴⁵⁾.

Mostramos na figura 12 detalhes do estágio do oscilador do referido laser.

Características do laser operando na região de 600 nm:

resolução: $0,1 \text{ cm}^{-1}$

polarização: vertical

potência: 300 KW

largura de pulso: 7 nseg.

4.3.2. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

No experimento de absorção de dois fótons o sinal é bastante fraco, sendo necessário um grande número de médias para obter-se um bom espectro. Para flexibilizar este processo desenvolvemos um sistema de aquisição de dados controlado por um microcomputador Apple.

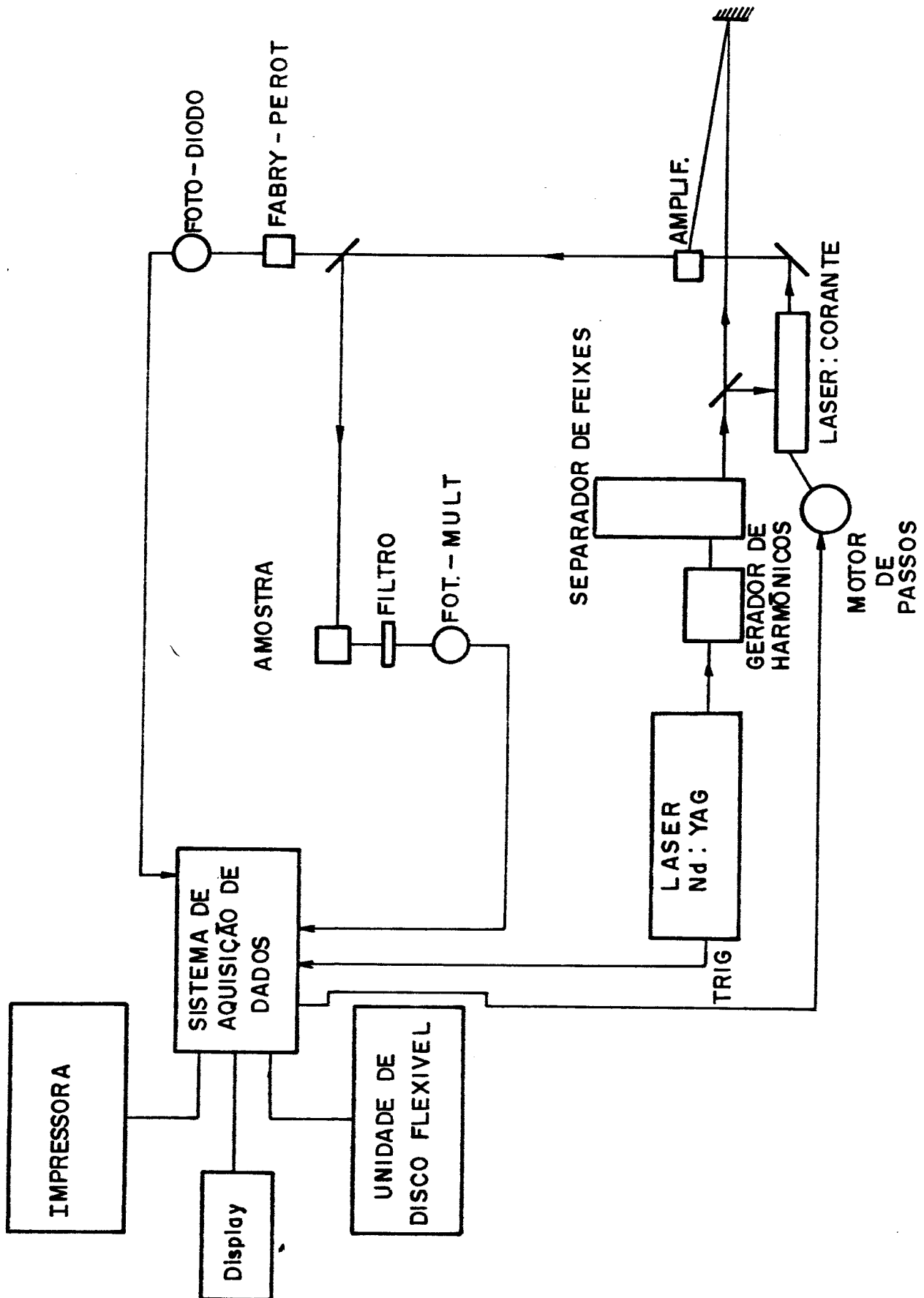


FIGURA 11: Montagem utilizada no experimento de absorção de dois fótons com laser pulsado.

A interface contém um conversor analógico digital com quatro entradas multiplexadas. Um conversor digital analógico (que controla a janela de integração). Duas entradas/saídas paralelas de dados programáveis. E ainda toda a eletrônica de sincronismo e decodificação.

Para transformar o sinal pulsado do experimento em um sinal contínuo, que possa ser coletado pelo microcomputador sem problemas de sincronismo temporal, utilizamos um integrador de "gate" (Evans Associated model 4130). Este integrador consiste em uma placa de circuitos integrados, que quando montado convenientemente substitui um Box-car (figura 13).

Após o término da aquisição, os dados coletados podem ser tratados, graficados e armazenados em discos flexíveis.

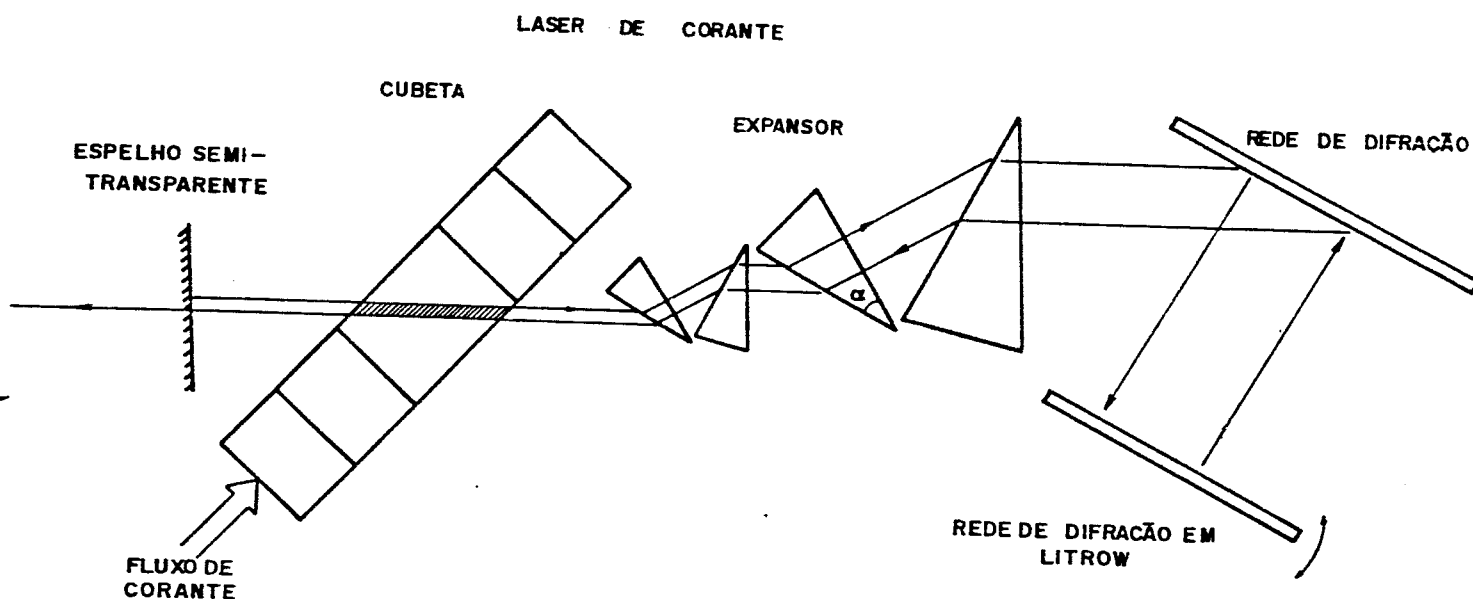


FIGURA 12: Oscilador do laser de corante pulsado.

O bombeio se faz na direção perpendicular à página.

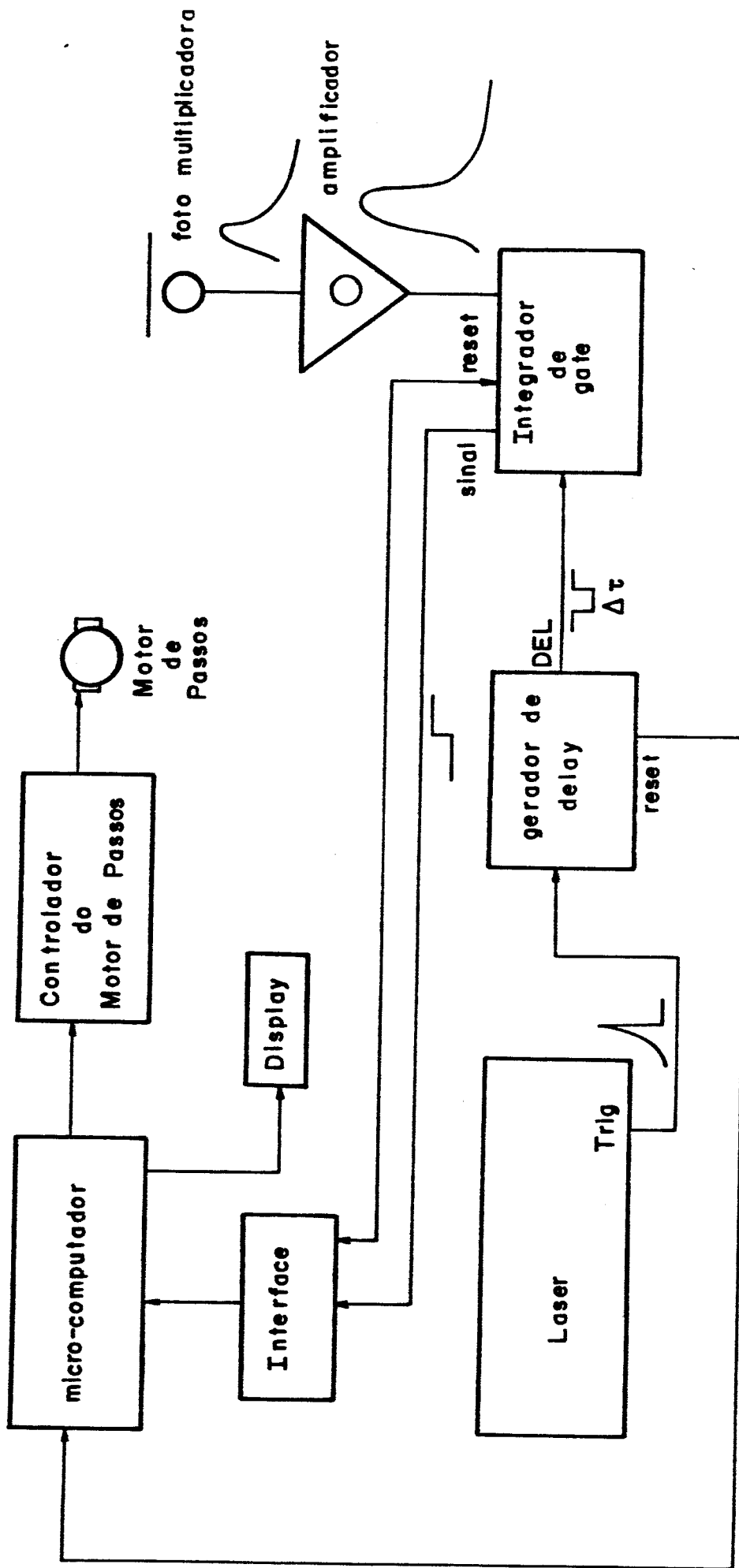


FIGURA 13: Eletrônica de detecção síncrona por integração de "gate"

4.4. TECNICAS DE EXCITAÇÃO DE DOIS FOTONS COM LASER CONTINUO

Em 1970 G. Peterson e Benjamin Snavely da Eastman Kodak Research Laboratories construíram o primeiro laser de corante sintonizável de onda contínua. Na figura 14 ilustramos algumas configurações de ressonadores de onda contínua. A zona ativa de corante possui aproximadamente 10 microns, e a eficiência deste modelo de cavidade é de aproximadamente 30%. Utilizando-se Rodamina 6G consegue-se que o laser opere com boa estabilidade numa faixa de aproximadamente 70 nm.

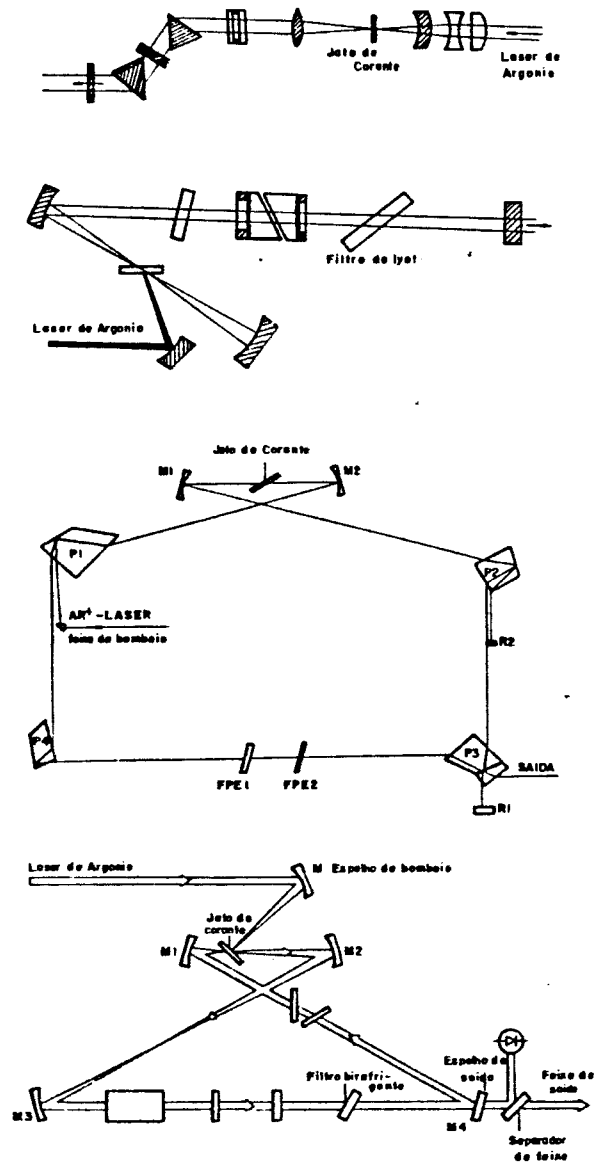


FIGURA 14: Laser de corante de onda contínua em diversas configurações.

Severas desvantagens são impostas aos ressonadores lineares na operação de modo simples de frequência, uma delas é o "hole burning spacial"⁽⁴⁶⁾, a outra é quanto a zona ativa do corante⁽⁴⁷⁾.

A operação em modo simples de frequência torna-se prática nos lasers com cavidade em anel, e não é exigida tanta qualidade ótica nos elementos que formam a cavidade. O desenho e o alinhamento do ressonador são muito mais sofisticados do que nos lasers lineares.

Mostramos na figura 15 a configuração de um laser com cavidade em anel, o mesmo pode operar com uma potência de 1 a 6 Watts em modo simples de frequência. Uma característica adicional desta configuração é que a mesma possui três espelhos esféricos, definindo assim duas regiões de focalização. Na primeira encontra-se o jato de corante, na outra pode se inserir um dobrador de frequência (ADA) e obter-se assim radiação na região do ultravioleta.

Fazendo-se espectroscopia intra-cavidade de um Fabry-Perot locado na frequência do laser, consegue-se alta densidade de energia para o estudo de fenômenos não lineares⁽⁴⁷⁾. Podemos também realizar espectroscopia intra-cavidade do laser, neste caso a amostra deve ser colocada na segunda região de focalização.

4.4.1. LASER SINTONIZAVEL COM CAVIDADE EM ANEL

Agora descrevemos acerca da construção do nosso laser com cavidade em anel. O mesmo foi projetado no Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de L'École Normale Supérieure pelo professor François Birraben. Na França atualmente existem diversos protótipos deste laser em plena operação, o mesmo é comparável aos modelos comerciais.

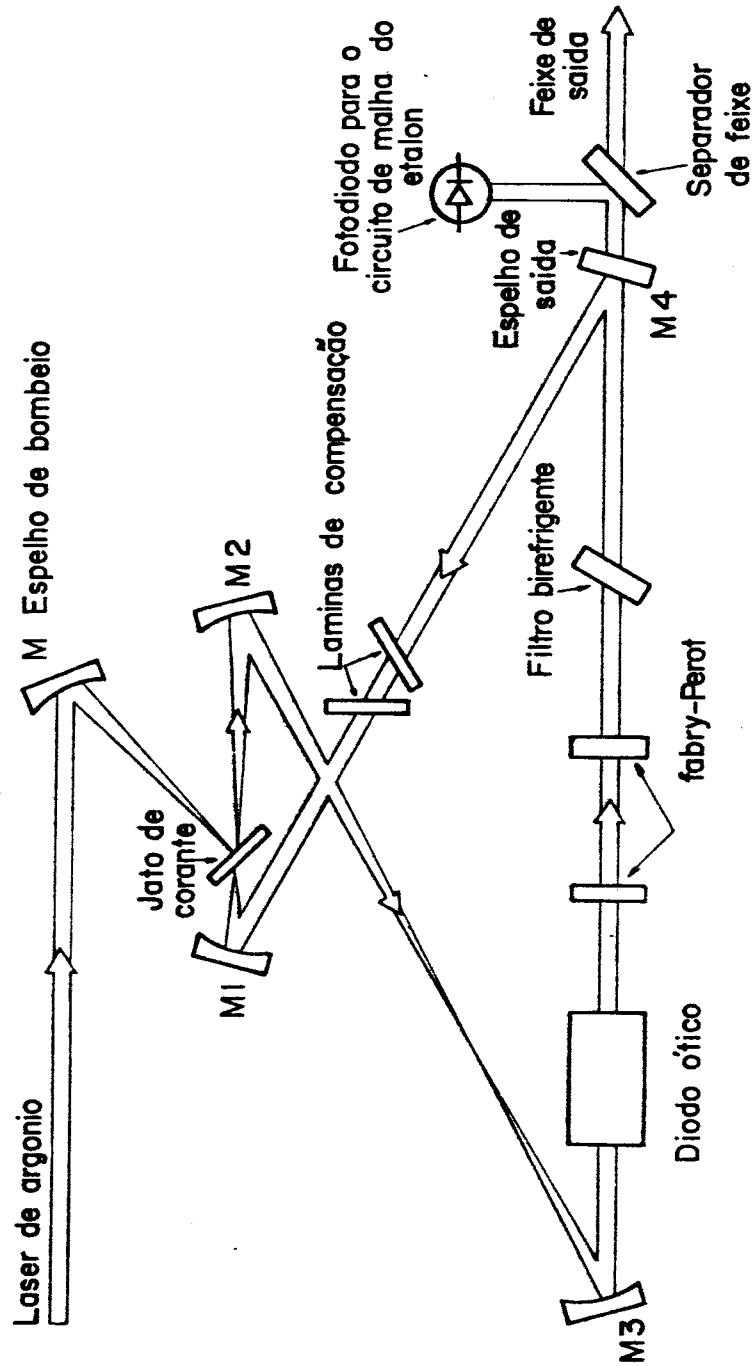


FIGURA 15: Laser com cavidade em anel comercial.

Mostramos na figura 16 o diagrama do referido laser. A cavidade é formada por dois espelhos esféricos, M_1 e M_2 ($R=100\text{mm}$) e por quatro espelhos planos M_3 , M_4 , M_5 e M_6 . Todos os espelhos, com exceção do M_6 (espelho de saída) possuem um revestimento dielétrico para uma refletividade máxima em 590 nm . O espelho de saída possui uma refletividade de aproximadamente 98% .

O feixe de bombeio (laser de argônio) é focalizado sobre o jato de corante pelo espelho esférico M_7 ($R=50\text{mm}$). O mesmo possui revestimento dielétrico para uma refletividade máxima em 514 nm . O feixe caminha aproximadamente colimado no interior da cavidade, entre os dois espelhos esféricos existe uma região de focalização na qual está situado o jato de corante. O "free spectral range" da cavidade é de 180 MHz .

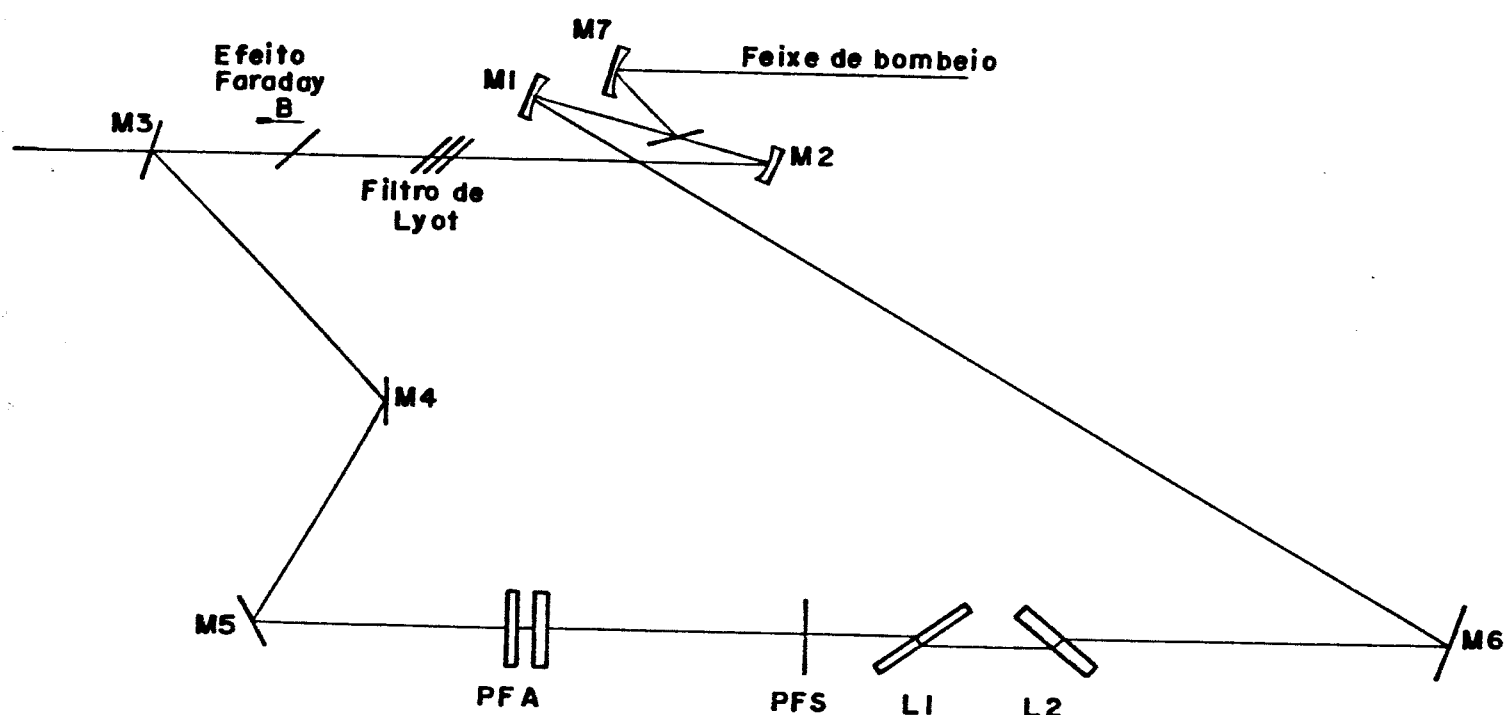


FIGURA 16: Diagrama do laser com cavidade em anel construído.

A cavidade do laser é quase que totalmente confeccionada em alumínio, por enquanto as barras de estabilização são de aço inox, mas futuramente serão substituídos por barras de Invar.

4.4.2. ELEMENTOS INTRA-CAVIDADE

Nesta classe de lasers existem os seguintes elementos intra-cavidade:

I - Diodo ótico⁽⁴⁹⁾: é um dispositivo que favorece a propagação unidirecional da luz.

II - Filtro de Lyot⁽⁴⁷⁾: elemento de sintonização.

III - Fabry-Perot⁽⁵¹⁾: elemento fino de sintonização.

IV - Lâminas planas e paralelas⁽⁵¹⁾: elemento de compensação do "free spectral range" da cavidade.

V - Jato de corante⁽⁵²⁾: dispositivo por onde flui o meio ativo do laser.

Agora passamos a descrever o princípio de funcionamento de cada um destes elementos.

I - Diodo ótico

Normalmente em um laser com cavidade em anel existem duas ondas contrapropagantes, a competição entre elas provoca uma grande instabilidade no laser. A partir da supressão de uma delas torna-se viável a operação do laser em modo simples de frequência, permitindo também a utilização de uma maior potência na excitação (devido a não existência do "hole burning" no meio ativo⁽⁴⁶⁾). Denominamos de diodo ótico o dispositivo capaz de suprimir uma destas ondas.

O diodo ótico é constituído de dois componentes, um rotator de Faraday e uma placa birrefringente. O rotator de

Faraday é constituído de um material de alta constante de Verdet, sobre o qual aplica-se um campo magnético longitudinal. Mostramos na figura 17 o princípio de funcionamento deste dispositivo ⁽⁴⁹⁾.

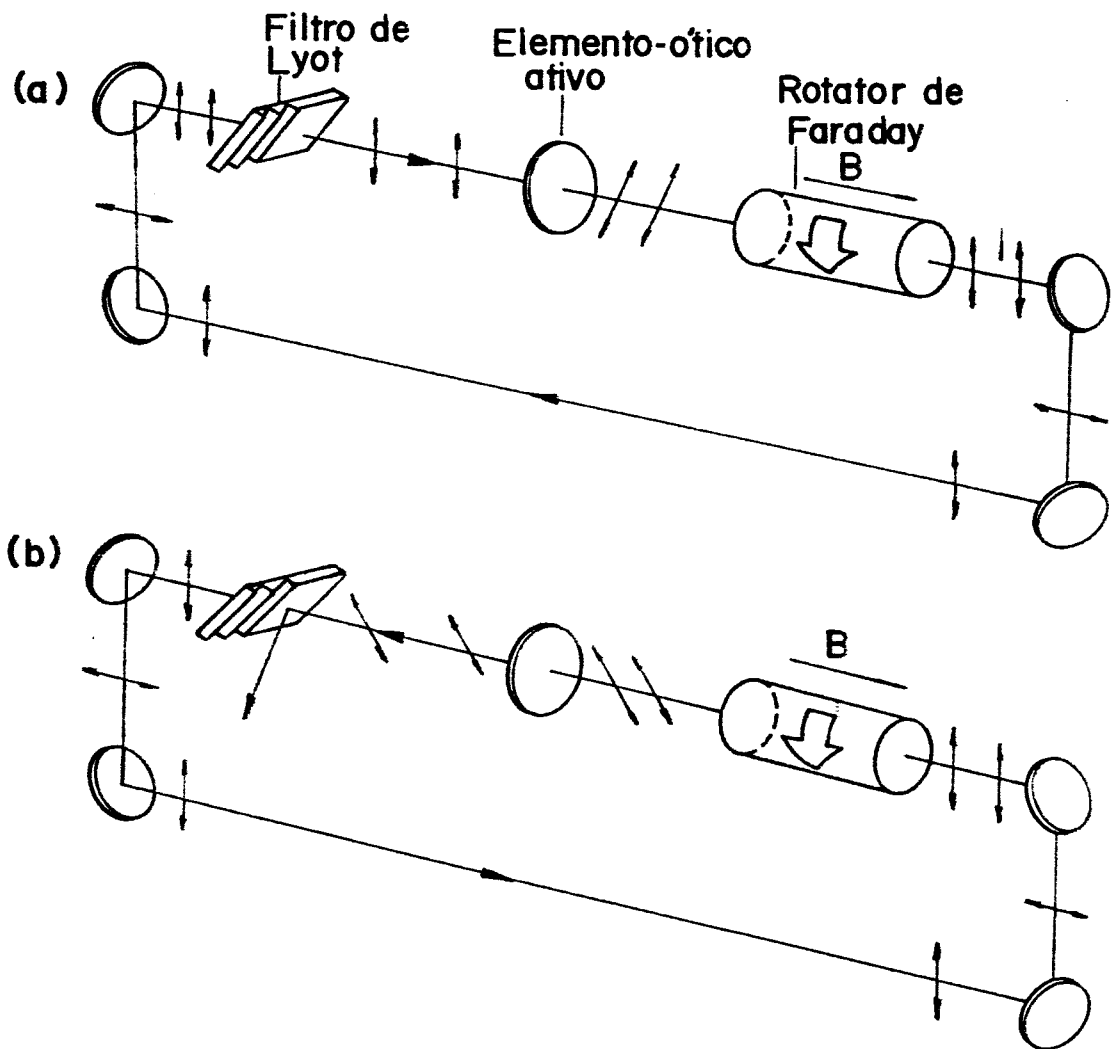


FIGURA 17: Princípio de funcionamento do diodo óptico

O rotator de Faraday roda a polarização da luz de um ângulo independente da direção de propagação da onda. O elemento birrefringente roda a polarização de um ângulo θ ou $-\theta$, dependendo da direção de propagação da onda. Como todos os elementos intra-cavidade estão em ângulo de Brewster para a polarização vertical, a propagação desta onda é favorecida. Para a onda com polarização 2θ são introduzidas perdas por reflexão nos dispositivos intra-cavidade.

Como a birrefringência do material depende do comprimento de onda, utilizamos em nosso laser a modificação do ângulo de polarização devido a reflexão sucessiva nos espelhos M_3 , M_4 e M_5 , em vez da placa birrefringente.

Mostramos na figura 18 o princípio de funcionamento do elemento passivo utilizado em nosso laser⁽⁵⁰⁾. Esta montagem roda a polarização de um ângulo Θ ou $-\Theta$ dependendo da direção de propagação da onda.

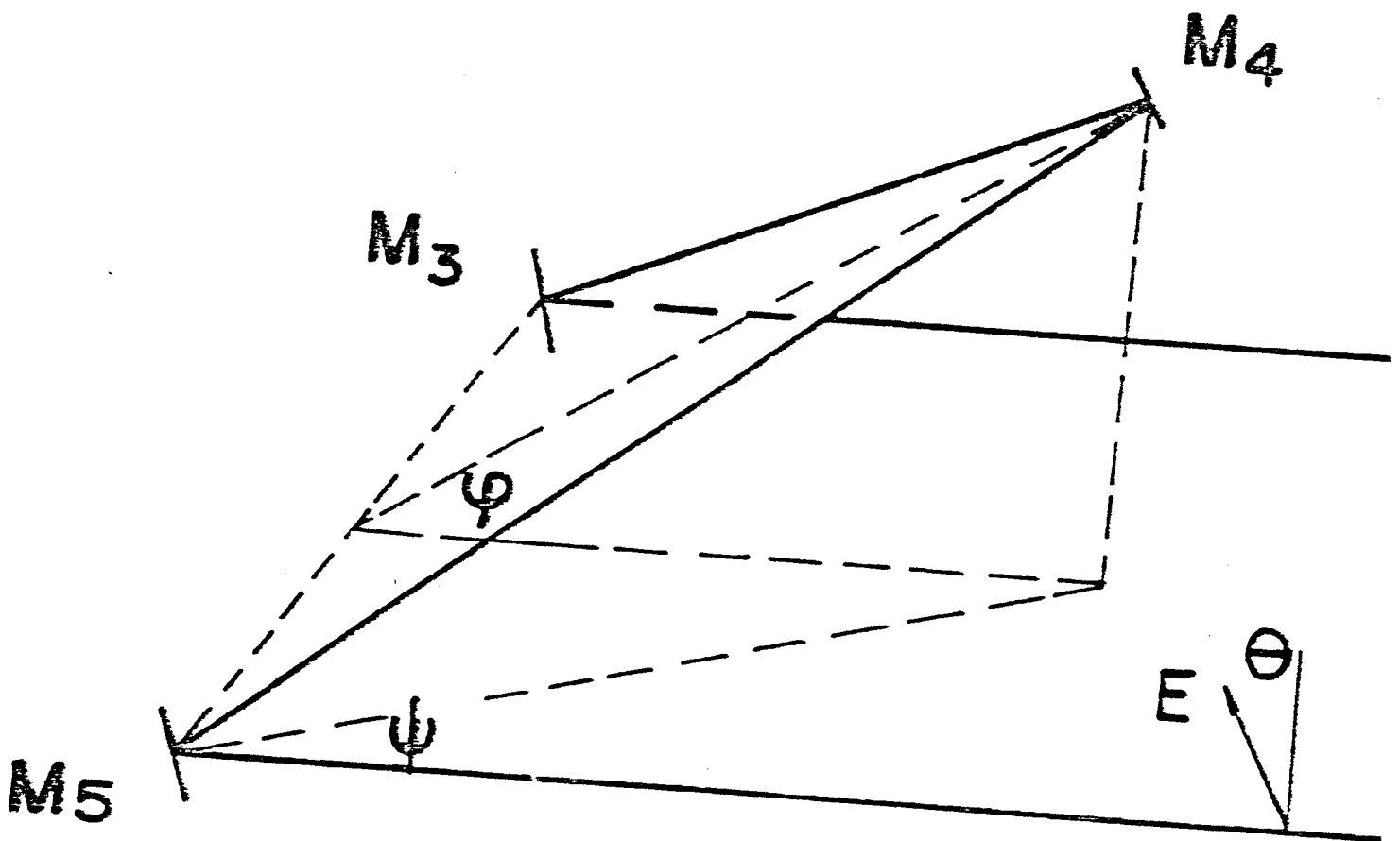


FIGURA 18: Configuração de espelhos utilizada para rodar a polarização da luz

A perda introduzida pelo sistema de propagação unidirecional utilizado em nosso laser é dado pela relação⁽⁵⁰⁾:

$$P = 1 - \rho^2$$

$$\rho^2 = \frac{1 + Q \cos(\theta_1 \pm \theta_2) + \sqrt{(1+Q)^2 \cos(\theta_1 \pm \theta_2) - 4Q}}{2} \quad (4.1)$$

Onde Q é a atenuação do campo elétrico devido às diversas lâminas intra-cavidade, o sinal mais ou menos depende da direção da luz.

Mostramos na tabela 9 as perdas por reflexão para as diferentes direções de propagação da luz, como função do comprimento de onda⁽⁵⁰⁾.

	500	550	600	650	700	750	800
direção favorecida	0,3	0,08	0,004	0,06	0,15	0,25	0,35
direção não favorecida	6,7	5,0	3,9	3,2	2,7	2,4	2,1

TABELA 9: Perdas por reflexão intra-cavidade (%)

Estes resultados foram obtidos admitindo-se que os ângulos 2ψ e φ são de 22° e 11° respectivamente, com estes dados podemos calcular também o ângulo θ_2 , que é de aproximadamente $4,5^\circ$.

A rotação de polarização devido às reflexões nos espelhos M_3 , M_4 e M_5 independem do comprimento de onda, sendo que a compensação de rotação devido ao Efeito Faraday é correta nas proximidades de 590 nm.

II - Filtro de Lyot ⁽⁴⁷⁾

O filtro de Lyot é o primeiro elemento de sintonização do nosso laser. Este dispositivo apresenta uma banda de passagem de aproximadamente 1 nm.

O princípio básico do funcionamento do Filtro de Lyot é fundamentado na rotação da polarização da luz ao passar por um meio birrefringente. Um filtro de Lyot elementar é constituído da seguinte maneira: uma placa birrefringente é colocada entre dois polarizadores lineares, e a sintonia é realizada através da rotação desta placa.

O retardo sofrido pelo feixe ao passar por uma placa birrefringente é de ⁽⁴⁷⁾:

$$\delta = \frac{2\pi (M_o - M_e) T \sin^2 \alpha}{\lambda \sin \theta} \quad (4.2)$$

Onde $(M_o - M_e)$ é a diferença entre os índices de refração ordinário e extraordinário, θ é o ângulo de Brewster, α o ângulo formado pelo feixe ótico, λ é o comprimento de onda e T é a espessura da placa. Se for um múltiplo inteiro de comprimento de onda, não há defasagem e a polarização do feixe permanece inalterada. Se houver defasagem a polarização é elíptica e aparecem as perdas. Cada frequência é selecionada de modo que a defasagem para o referido comprimento de onda seja nula.

Este dispositivo torna-se eficiente quando o mesmo é constituído de diversas placas birrefringentes. Mostramos na figura 19 a disposição das mesmas. É necessário que as suas espessuras sejam múltiplas umas das outras, e que seus eixos óticos estejam alinhados. As combinações das espessuras mais comuns são $(T, 2T, 4T)$; $(T, 2T, 15T)$; $(T, 2T, 9T)$; onde T é a espessura da placa mais fina. O conjunto mais conveniente é escolhido de modo que os picos de transmissão consecutivos estejam mais afastados do que a largura de banda de fluorescência

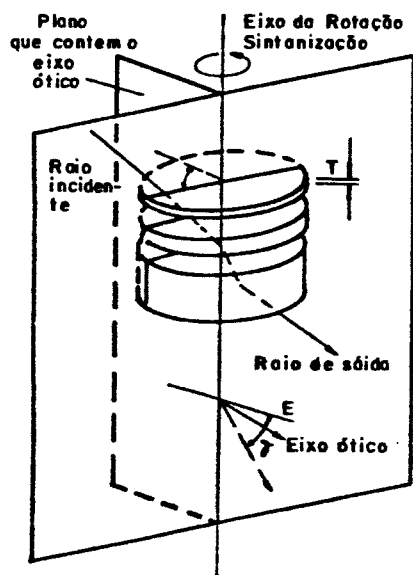


FIGURA 19: Filtro de Lyot

O filtro de Lyot utilizado em nosso laser é constituído de três lâminas de quartzo com espessuras T , $2T$, $9T$ ($T = 0.6$ mm). Mostramos na figura 20 o espectro de transmissão deste filtro. O mesmo está perfeitamente otimizado para o vermelho (a separação entre dois picos de transmissão consecutivos é de 100 nm).

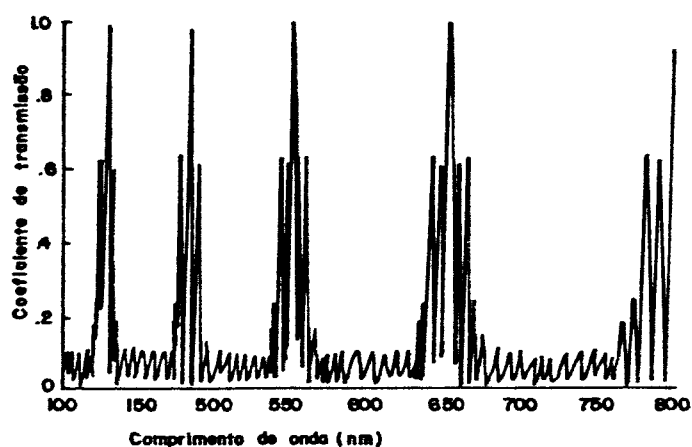


FIGURA 20: Espectro de transmissão de filtro de Lyot

III - Fabry-Perot ⁽⁴⁷⁾

Nosso laser possui intra-cavidade dois Fabry-Perot, este dispositivo são responsáveis pela sintonia fina e pela estabilidade em frequência do laser.

III.a - Fabry Perot fino ⁽⁵¹⁾

Este dispositivo é simplesmente uma lâmina de quartzo plana e paralela sem revestimento dielétrico. A mesma possui uma espessura de 0,7 mm, isto é, um "free spectral range" de 150 GHz. Mostramos na figura 21 seu espectro de transmissão, o mesmo é praticamente uma senóide com cerca de 14% de modulação.

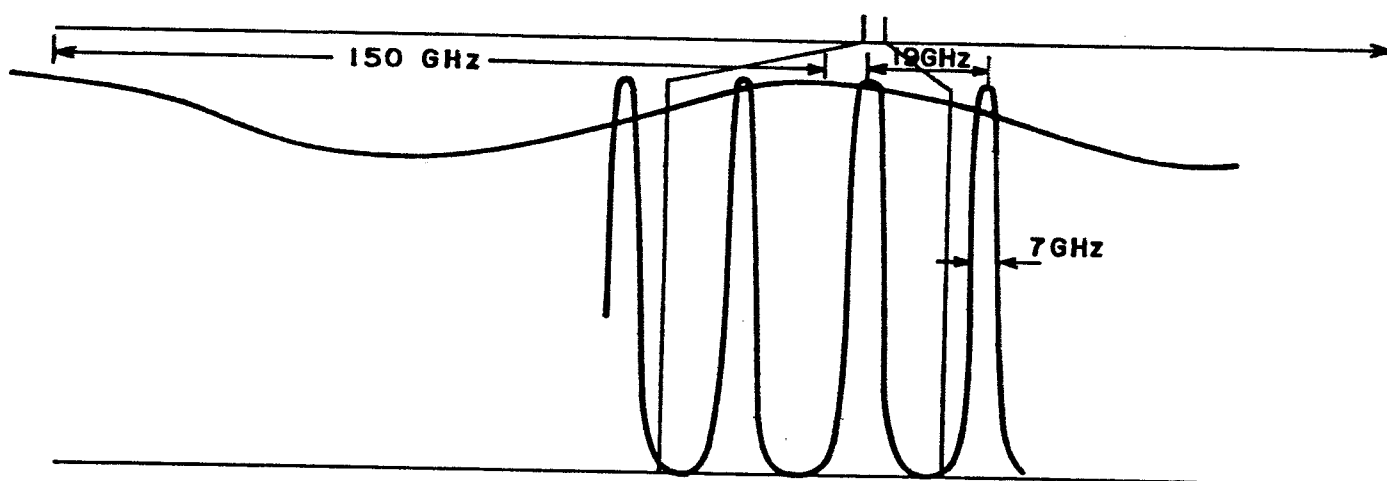


FIGURA 21: Espectro de transmissão dos Fabry Perot

III.b - Fabry Perot grosso ⁽⁵¹⁾

Mostramos na figura 22 os detalhes de construção destes dispositivos. O mesmo é constituído de dois prismas retos com revestimentos dielétricos. Este revestimento é responsável por uma refletividade eficaz de 30% na faixa compreendida entre 450 e 900 nm, o feixe do laser incide em uma das superfícies do prisma em ângulo de Brewster.

O espaçamento deste Fabry-Perot é de aproximadamente

O espaçamento deste Fabry-Perot é de aproximadamente 8mm, isto é, o mesmo possui um "free spectral range" de 19 GHz. Este espaçamento é variável pois um dos prismas está acoplado a um PZT, permitindo assim que este dispositivo apresente uma sintonização de 400GHz⁽⁵¹⁾. Na figura 21 mostramos o espectro de transmissão deste Fabry Perot.

Admitindo-se que ambos os Fabry Perot estão sintonizados (os mesmos têm pelo menos um máximo de transmissão coincidindo), a perda introduzida pelo Fabry Perot fino sobre os modos adjacentes do Fabry Perot grosso é de aproximadamente 2,4%, a perda introduzida pelo Fabry Perot grosso sobre o Fabry Perot fino é de aproximadamente 1,2%.

IV - Lâminas planas e paralelas⁽⁵¹⁾

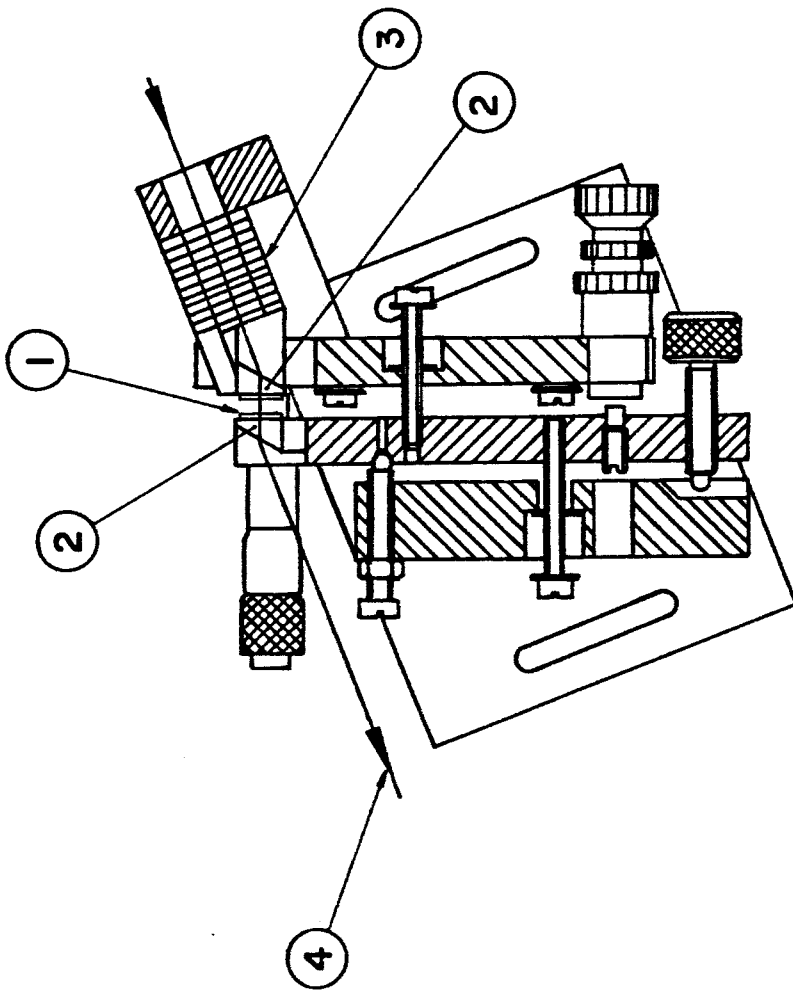
Intra-cavidade do laser encontramos duas lâminas de quartzo planas e paralelas, estas lâminas são responsáveis pela sintonização superfina do laser. As mesmas possuem uma espessura de 10 mm, e permitem uma sintonização de 15 GHz. Mostramos na figura 23 detalhes de construção deste dispositivo.

V - Jato de corante⁽⁵²⁾

E o dispositivo por onde flui o meio ativo do laser, o mesmo deve produzir um esguicho plano e paralelo de aproximadamente 10 microns de espessura⁽⁵³⁾. É importante que este esguicho de corante esteja totalmente livre de turbulências, pois as mesmas implicarão em uma grande instabilidade no laser.

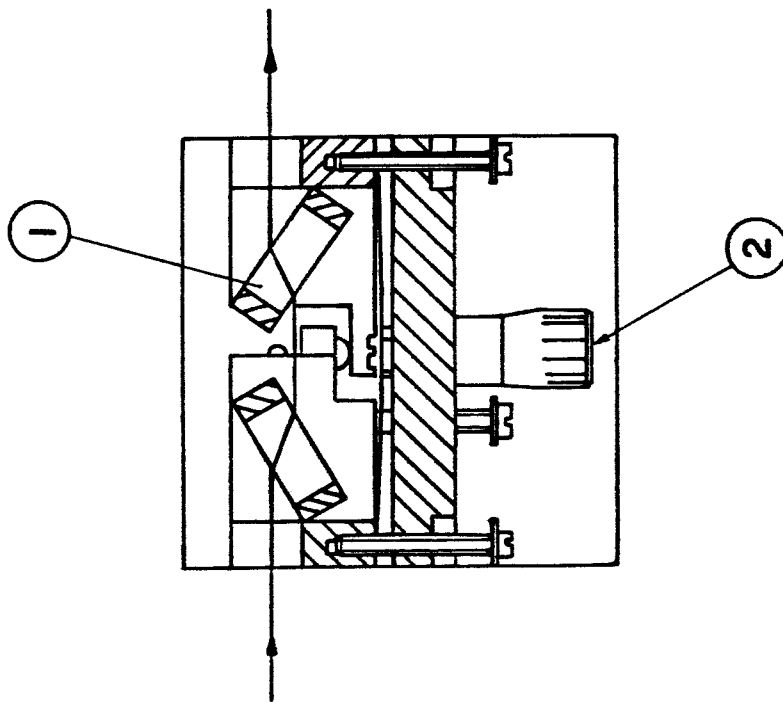
IFQSC - USP - Grupo de Ótica

CAF

FABRY - PEROT
INTRACAVIDADE

- 1- Camada refletora
- 2- Prismas
- 3- PZT
- 4- Feixe do laser

FIGURA 22: Fabry-Perot grosso



- 1 - Placas de quartzo
- 2 - parafuso micrométrico

FIGURA 23: Lâminas planas e paralelas

4.4.3. PROCEDIMENTO DE ALINHAMENTO ÓTICO DA CAVIDADE

I - Posicionamento do jato

Os espelhos esféricos M_1 e M_2 do laser de corante definem dois cones. O jato de corante deve ser colocado no ápice dos mesmos, como ilustrado na figura 24. O mesmo deve ser posicionado em ângulo de Brewster para o feixe do laser de corante. O feixe do laser de bombeio (laser de argônio), e o feixe refletido pelo jato devem formar um ângulo de aproximadamente 90° .

O espelho de bombeio (M_7) está montado sobre um suporte de translação orientável, o movimento deste espelho deve ser paralelo à direção de focalização, de forma que o ponto fluorescente no jato de corante não se mova durante a translação do mesmo.

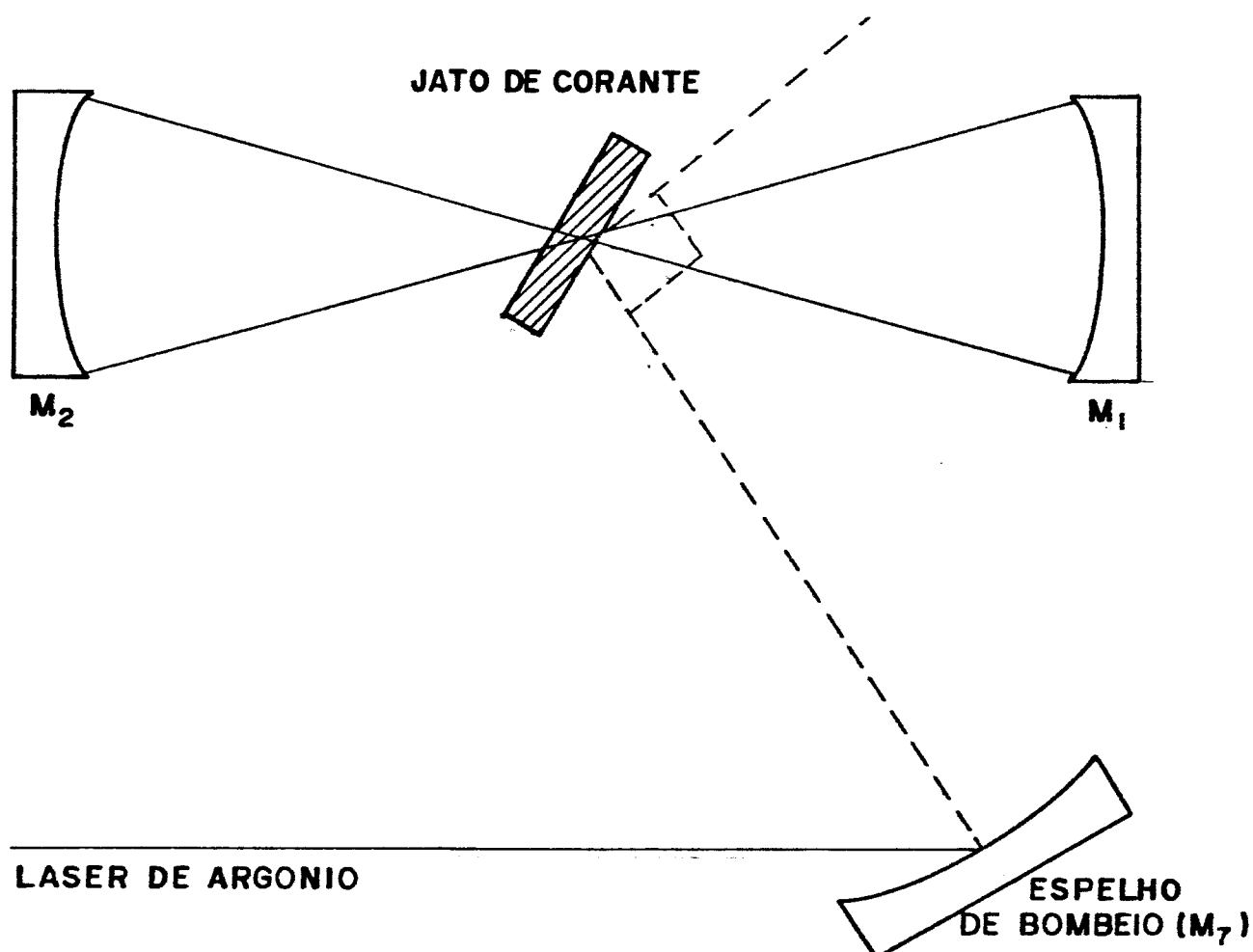


FIGURA 24: Diagrama de posicionamento do jato de corante

II - Posicionamento dos espelhos da cavidade

É importante proceder o alinhamento inicial da cavidade estando o filtro de Lyot e o diodo ótico em seus respectivos lugares. O objetivo deste primeiro ajuste é de certificar-se que todos os espelhos estão alinhados, de forma que a luz viaje sobre o mesmo caminho em todo o trajeto da cavidade. Certificando-se que todos os pontos fluorescentes observados no espelho de saída estão se superpondo, é necessário agora ajustar a posição dos espelhos esféricos. Este alinhamento é feito de modo que o meio ativo fique localizado na região comum de focalização dos espelhos M_1 e M_2 .

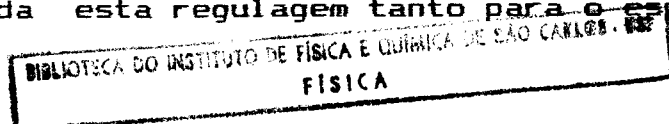
III - Regulagem do foco dos espelhos esféricos

Descreveremos um método prático de determinação do foco dos espelhos M_1 e M_2 . Detalhes acerca da determinação numérica da região de estabilidade de uma cavidade em anel que contém dois espelhos esféricos foram realizadas por M. H. Dunn (54).

Para posicionarmos corretamente e de maneira precisa os espelhos M_1 e M_2 , devemos proceder da seguinte maneira: coloca-se um anteparo a 1,5 m do espelho M_1 (M_2) de modo a observar-se a fluorescência do jato (o espelho é montado sobre um estágio de deslocamento rotatório), figura 25. A perfeita posição angular do espelho é obtida, quando deslocando-se o mesmo sobre o estágio de translação, não observa-se nenhuma variação da fluorescência no anteparo.

Agora devemos transladar os espelhos M_1 (M_2) até conseguir-se a melhor colimação do ponto fluorescente do anteparo. Para minimizarmos ainda mais o tamanho do ponto de fluorescência no anteparo, a experiência mostra que devemos afastar de 0,3 a 0,5 mm o espelho de bombeio do jato de corante.

Realizada esta regulagem tanto para o espelho M_1 como



para o espelho M_2 , os mesmos devem encontrar-se aproximadamente no centro da zona de estabilidade do laser.

De modo a compensarmos o astigmatismo introduzido pelos espelhos M_1 e M_2 , devemos aproximá-los do jato de corante de 1,5 mm. Assim, a cintura do feixe sobre o jato de corante será de aproximadamente 12 microns.

Após a realização deste procedimento, o laser deve estar oscilando. Para otimizarmos a potência do laser torna-se necessário alguns ajustes tanto nos componentes intracavidade como os espelhos da mesma.

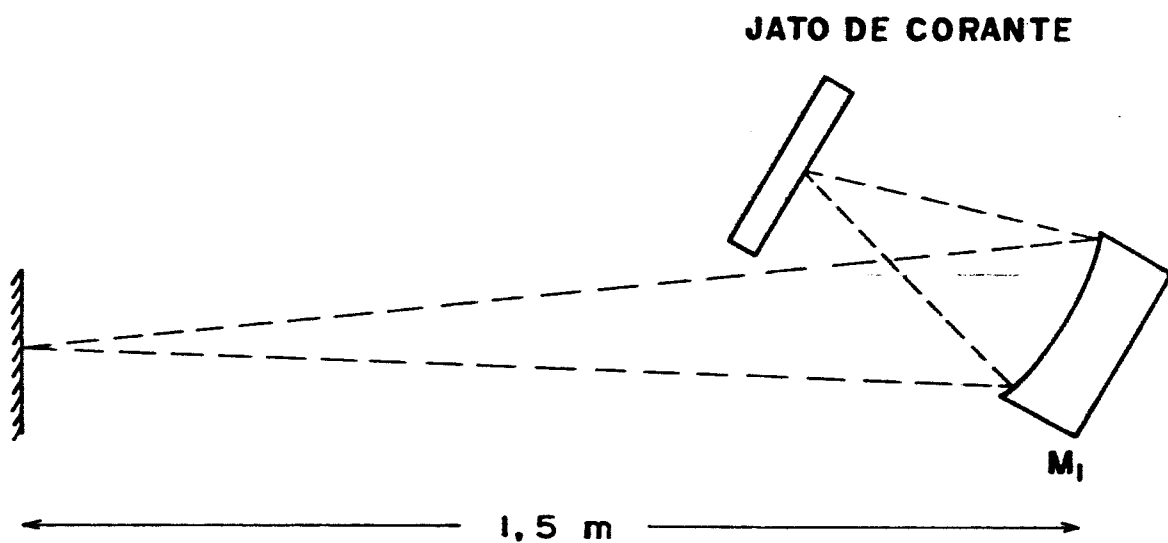


FIGURA 25: Diagrama de posicionamento dos espelhos esféricos M_1 e M_2 .

4.4.4. SISTEMA ELETRÔNICO DE ESTABILIZAÇÃO E VARREDURA (54,55)

I - SISTEMA DE ESTABILIZAÇÃO (54)

Para estabilizar um laser em frequência e intensidade, é necessário obter-se uma superposição dos modos dos componentes intra-cavidade com os próprios modos da cavidade, como mostrado na figura 26.

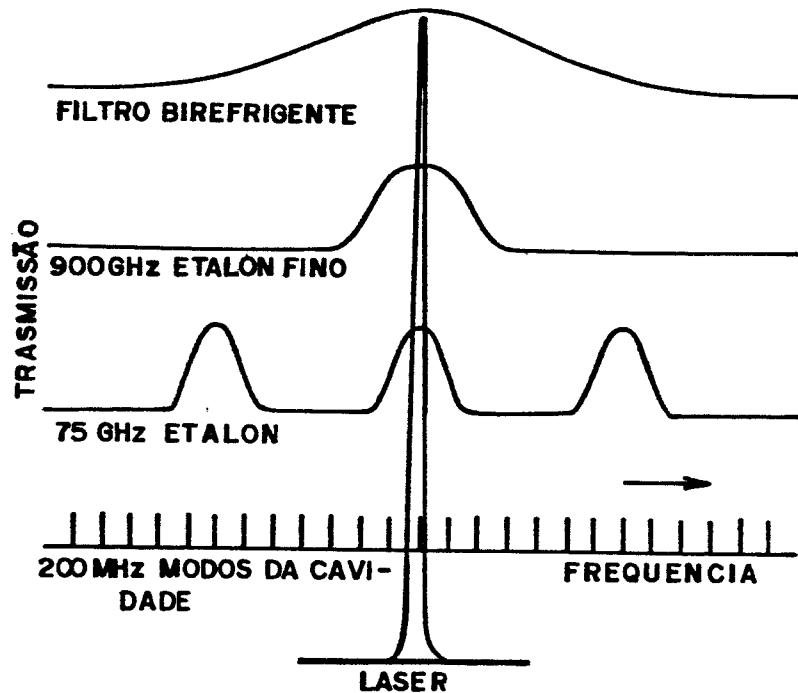
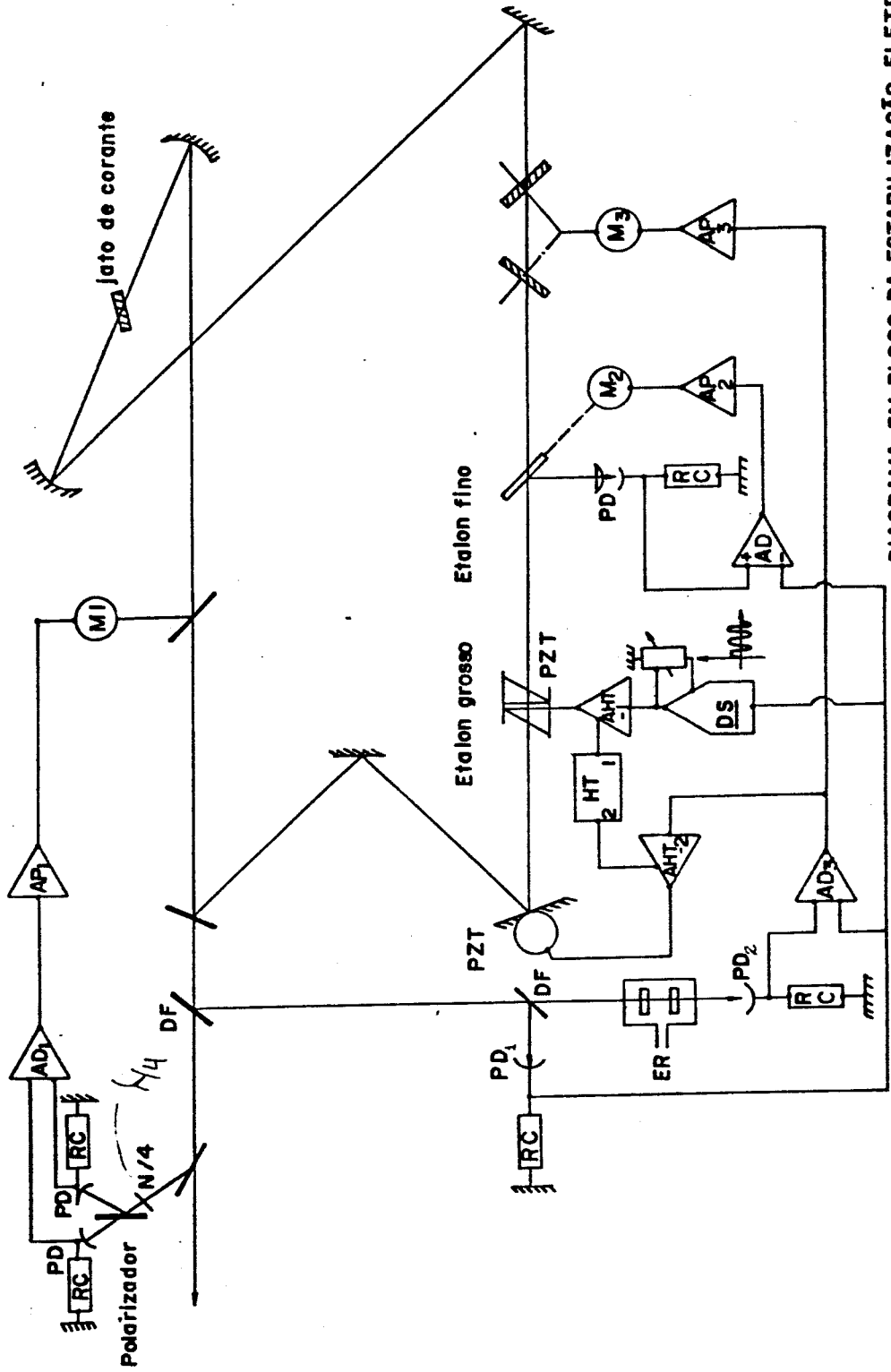


FIGURA 26: Superposição de modos dos componentes intra-cavidade como os modos da cavidade.

Assim, devemos interligar a cada componente da cavidade um dispositivo eletrônico, isto é, devemos monitorar e realimentar as seguintes variáveis:

- caminho ótico da cavidade
- espaçamento do Fabry-Perot
- inclinação do Fabry Perot fino
- sintonização do filtro de Lyot

Este dispositivo eletrônico de estabilização pode ser subdividido em três módulos distintos. Encontra-se na figura 27 um diagrama de bloco que mostra em qual dispositivo intra-cavidade atua cada módulo.



- AD - Amplificador diferencial
- AHT - Ampl. de alta tensão
- AP - Amplificador de potencia
- M - Motor
- PD - Foto-diodo
- RC - Resistência de carga
- HT - Fonte de alta tensão
- ER - Etalon de referencia
- DS - Detecção sincrona
- DF - Divisor de feixe

DIAGRAMA EM BLOCO DA ESTABILIZAÇÃO ELETRÔNICA

FIGURA 27: Diagrama de bloco da eletrônica de estabilização

a) Módulo de eletrônica rápida

Este módulo foi projetado para responder até uma frequência de 20 KHz. O mesmo é responsável por corrigir todas as flutuações de alta frequência ocorridas no laser, como por exemplo, flutuações devido ao jato de corante. Este módulo controla através de uma cerâmica piezoelétrica (PZT) a posição do espelho M_5 .

b) Módulo de eletrônica de baixa frequência

Este módulo é responsável por corrigir flutuações até 400 Hz, o mesmo atua diretamente sobre as lâminas planas e paralelas. Sua principal função é corrigir variações térmicas, e variações devido a instabilidade mecânica da cavidade.

c) Módulo de eletrônica de média frequência

Este módulo foi projetado para corrigir flutuações até uma faixa de 5 KHz. O mesmo é constituído de um amplificador síncrono, e é responsável pela estabilização do Fabry-Perot intra-cavidade. A principal função deste módulo é a de sintonização do laser.

Agora passamos a descrever cada um destes módulos. Mostramos na figura 28 um diagrama de blocos completo da eletrônica de estabilização do nosso laser.

A detecção da estabilidade do laser é feita tanto em frequência como em intensidade. O fotodiodo PD_1 detecta flutuações na intensidade do laser, o fotodiodo PD_2 detecta a estabilidade em frequência. Os dois sinais são comparados através de um amplificador diferencial AD_3 , como mostrado na figura 29.

O amplificador AD_3 possui uma banda de passagem de 20KHz, o mesmo é constituído por diversos amplificadores operacionais de baixo ruído e pequeno "drift" térmico (OP07C/Analog device).

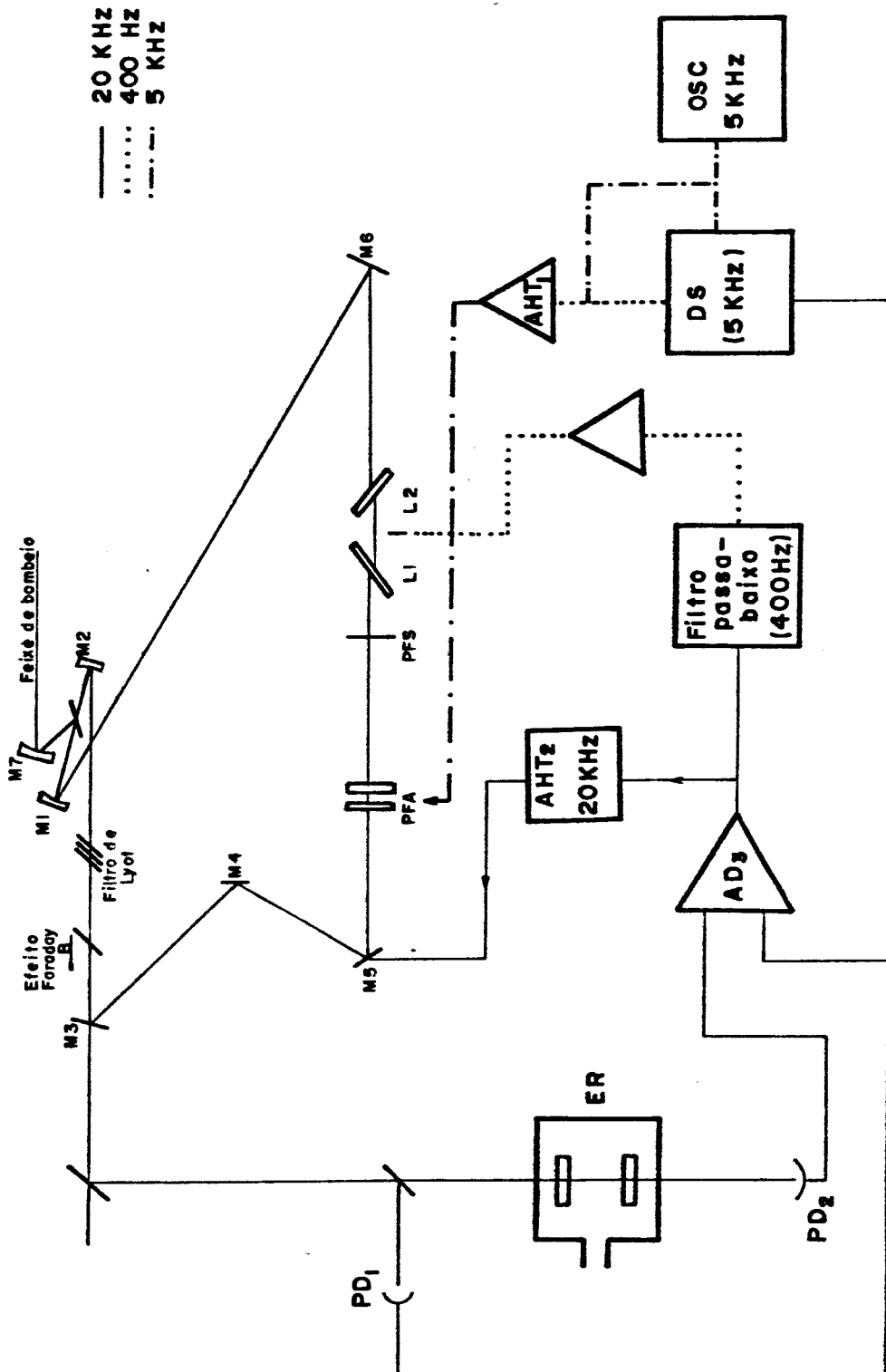


FIGURA 2B: Diagrama da eletrônica de estabilização

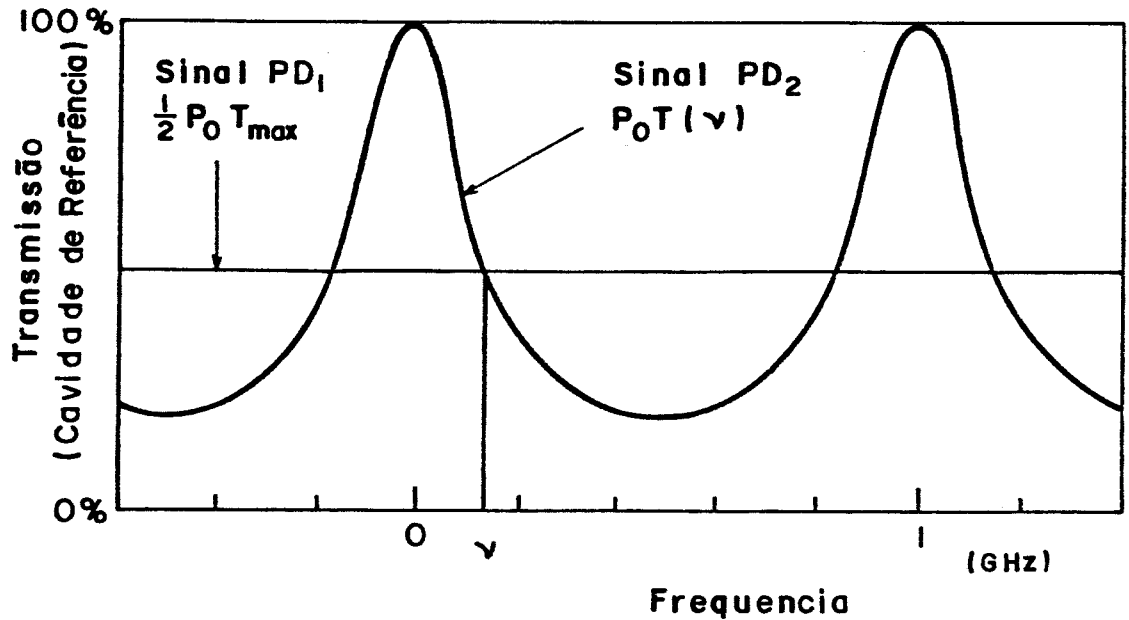


FIGURA 29: Método de comparação da estabilidade de intensidade e frequência do laser.

O amplificador de alta tensão AHT_2 é basicamente constituído por uma válvula EL84, a mesma tem a finalidade de chavear a fonte de alta tensão sobre a cerâmica piezoelétrica. Mostramos na figura 30 alguns detalhes deste eletrônica. Através do potenciômetro P_y define-se a posição média a qual o PZT irá oscilar, o potenciômetro P_x define o ganho deste módulo.

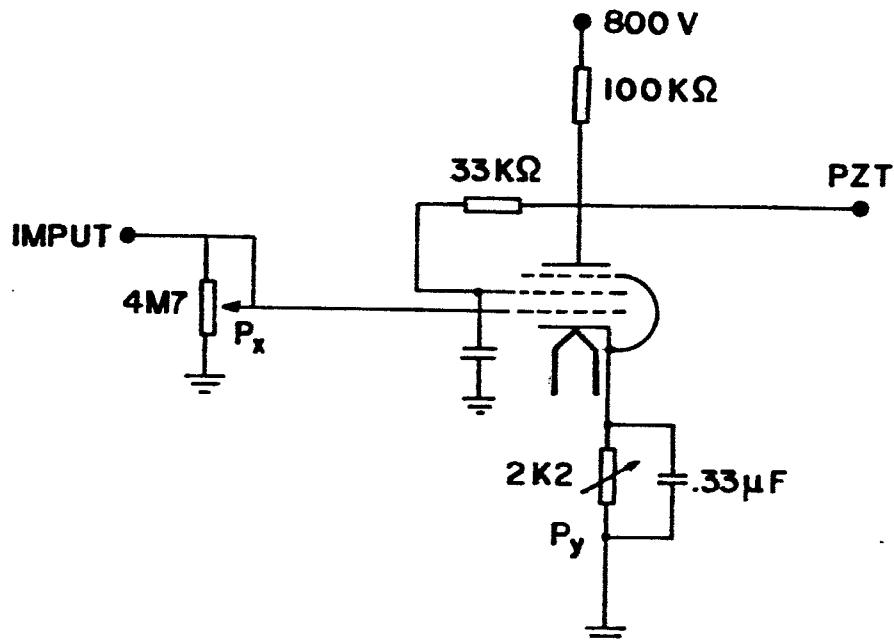


FIGURA 30: Detalhes do amplificador de alta tensão.

O ganho dos dois fotodiodos são ajustados de modo que o sinal devido a intensidade do laser e o sinal devido a estabilidade em frequência, sejam comparados como mostra a figura 29. Se alguma variação ocorrer nesta relação, a mesma será detectada pelo amplificador AD_3 e compensada na cerâmica piezoelétrica.

O sinal de estabilização para corrigir as flutuações de baixa frequência (400 Hz) é obtido a partir do amplificador AD_3 . Na saída do mesmo encontra-se um filtro passa baixa acoplado a um amplificador de potência (AP_3), este sinal é injetado em um servo mecanismo que está acoplado às lâminas planas e paralelas. Este é constituído por um motor DC com alta redução conectado a um micrômetro.

A estabilização do laser na faixa de 5 KHz é realizada através de um Fabry Perot grosso intra-cavidade, para tal utiliza-se um elo de realimentação síncrona. Mostramos na figura 31 um diagrama de bloco deste módulo de estabilização. Este módulo de estabilização é constituído por um amplificador síncrono (DS), um oscilador de 5 KHz e um amplificador de alta tensão AHT_1 . O sinal que utilizamos como referência do amplificador síncrono é injetado no amplificador de alta tensão. Deste modo, introduzimos uma pequena flutuação na intensidade do laser, esta flutuação é detectada através do fotodiodo PD_1 . O sinal de saída do amplificador síncrono (sinal de erro) é conectado na entrada do amplificador de alta tensão. Se o laser estiver estável em intensidade, o sinal de erro será nulo. Se ocorrer alguma instabilidade na intensidade do mesmo, a mesma será corrigida através do Fabry Perot grosso (intracavidade).

Ajustando-se corretamente a fase de detecção e o ganho do amplificador de alta tensão, consegue-se que o laser permaneça estável tanto em intensidade como em frequência.

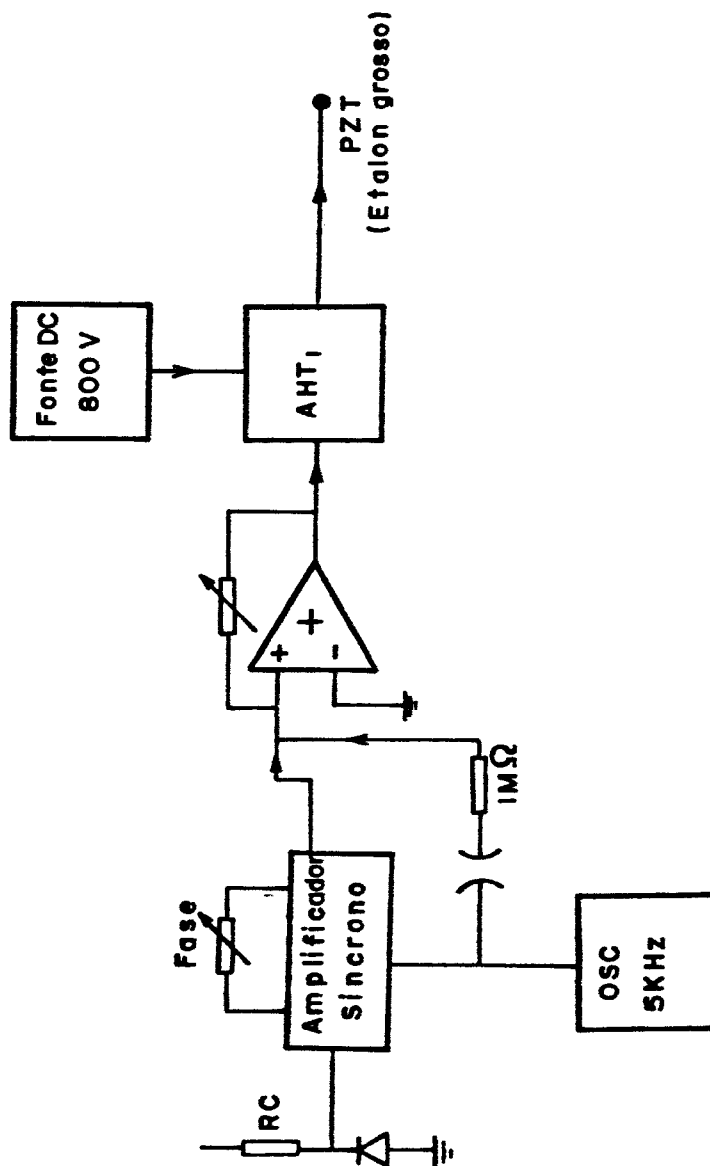


FIGURA 31: Diagrama de bloco do módulo de estabilização síncrono

II - SISTEMA DE VARREDURA (55)

Quando os ajustes de ganho dos amplificadores e a fase de detecção do amplificador síncrono estiverem corretos, o laser estará estável em frequência e intensidade.

Se variarmos a pressão interna da cavidade de referência (ER), o fotodiodo PD₂ detectará a passagem de franjas. Para a eletrônica de estabilização tudo se passará como se o laser estivesse instável em frequência, e esta eletrônica tentará estabilizá-lo. Assim obtemos a sintonização do mesmo.

A variação de pressão na cavidade de referência deve ser lenta e contínua, de modo que toda a eletrônica responda a esta variação.

CAPITULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.0. INTRODUÇÃO

Neste capítulo encontramos todas as medidas realizadas. O íon em estudo foi o Gd^{+3} em amostras de $GdAlO_3$ e GGG ($Gd_3Ga_2(GaO_4)_3$). Devido a grande blindagem das camadas 4f este íon apresenta linhas de absorção bastante finas, mesmo à temperatura ambiente.

Realizamos medidas de absorção de um e dois fótons, através das medidas de absorção de dois fótons conseguimos eliminar a banda excitônica, obtendo assim uma maior definição nos espectros. Através das medidas de luminescência, pudemos detectar a existência de uma pequena taxa de contaminação nas amostras de $GdAlO_3$.

No final deste capítulo descrevemos algumas medidas de absorção de dois fótons realizadas com laser de corante contínuo com cavidade em anel. Com este experimento obtivemos uma melhor resolução nos espectros coletados.

5.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE UM FOTON

Todas as medidas de absorção de um fóton foram realizadas no espectrofotômetro Cary modelo 17.

5.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE UM FOTON EM $GdAlO_3$

O aluminato de gadolínio não apresenta linhas ou bandas de absorção na região do espectro visível ou infravermelho. As linhas de absorção do Gd^{+3} estão localizadas na região de 33.000 cm^{-1} . Estas linhas são muito estreitas, e praticamente não sofrem influência da temperatura. O número de linhas observado está de acordo com o previsto em teoria de grupos, todos os níveis são pelo menos duplamente degenerados (Degenerescência de Kramer)⁽³⁴⁾, a simetria dos mesmos é do tipo $(B' + B'')$. Mostramos na figura 32 o diagrama de energia do íon Gd^{+3} submetido a uma simetria C_5 . O estado fundamental é $^8S_{7/2}$, logo o mesmo não sofre influência em primeira ordem devido ao efeito Stark.

Todas as amostras analisadas possuem fortes traços de contaminação, podemos subdividi-las em dois grupos. A amostra que denominaremos de (1) contém uma taxa de Centros F estáveis, formados devido a choques térmicos durante o crescimento⁽³²⁾. A amostra que denominaremos de (2), possui uma taxa de Centros F e traços de Eu^{+3} . Foram realizadas medidas a diferentes temperaturas, e nenhuma mudança na posição ou largura foi observada.

Mostramos nas figuras 33 e 34 os espectros de absorção das amostras (1) e (2) de $GdAlO_3$. Observamos que através das medidas de absorção ótica não conseguimos detectar os referidos índices de contaminação, os mesmos foram detectados apenas através da espectroscopia de luminescência. Como todos os estados possuem a mesma simetria $(B' + B'')$, as transições são igualmente prováveis para todos os estados de polarização da

radiação incidente.

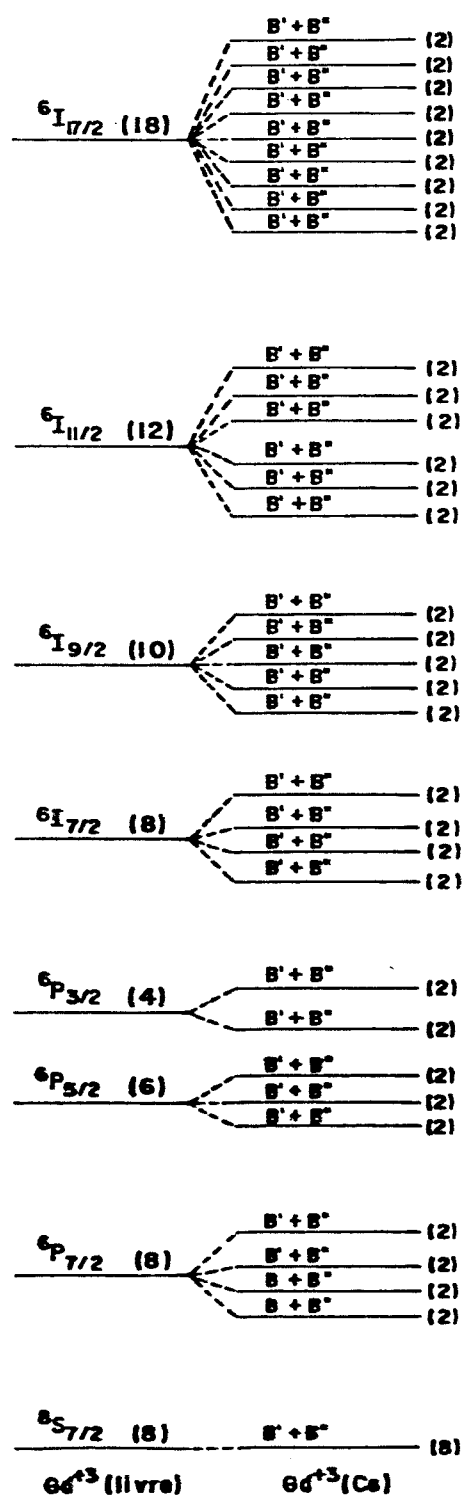


FIGURA 32: Diagrama de energia do íon Gd^{+3} em $GdAlO_3$

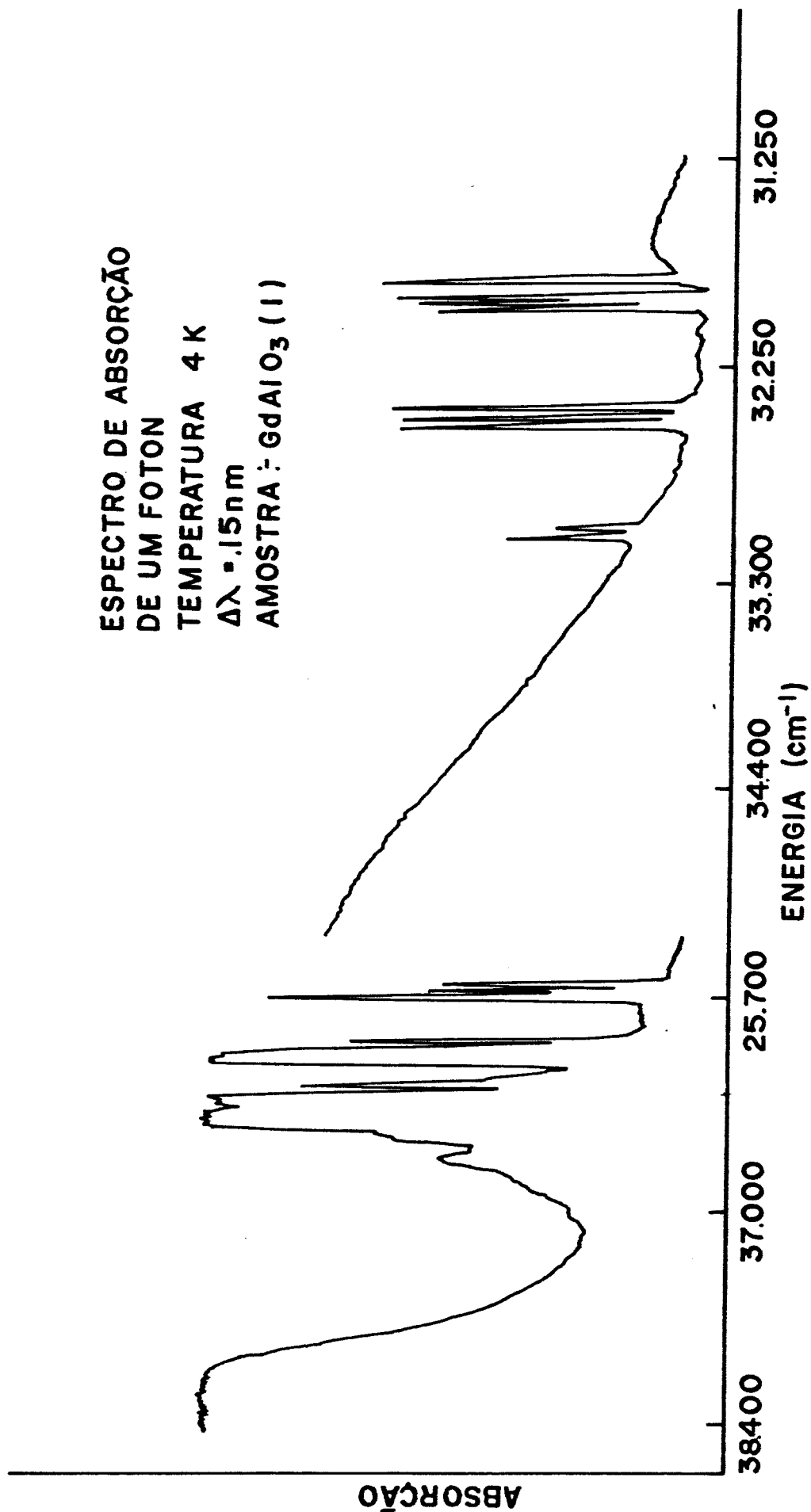


FIGURA 33: Espectro de absorção de um fóton na amostra de GdAlO_3 (1)

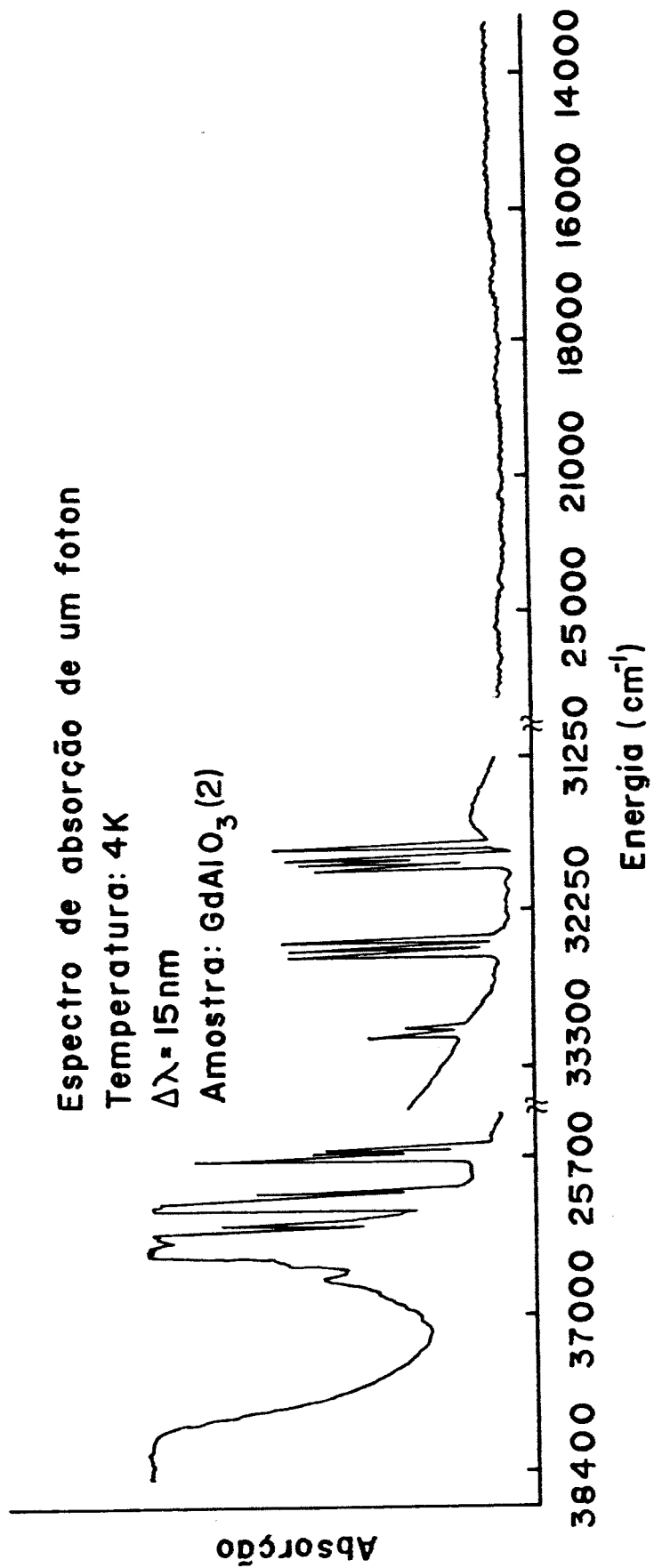


FIGURA 34: Espectro de absorção de um fóton na amostra de GdAlO_3 (2)

5.1.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE UM FOTON EM GGG

Os garnets pertencem a uma classe de substâncias cuja a fórmula geral é do tipo $M_3N_2(NO_4)_3$, que apresentam estrutura cristalina ortorrômbica⁽⁵⁶⁾.

Existem diversos tipos de garnets⁽⁵⁶⁾:

--- Garnet de Ytrio Gálio	YGG	-	$Y_3Ga_2(GaO_4)_3$
--- Garnet de Ytrio Alumínio	YAG	-	$Y_3Al_2(AlO_4)_3$
--- Garnet de Gadolínio Gálio	GGG	-	$Gd_3Ga_2(GaO_4)_3$

Os garnets são totalmente transparentes na região do infravermelho próximo⁽⁵⁶⁾, e apresentam fortes propriedades magnéticas. Os mesmos são bastante resistentes a danos por potência, pois não apresentam o fenômeno de auto-focalização.

Os garnets são os mais promissores candidatos à aplicações em ótica integrada⁽⁵⁶⁾, prestando o mesmo para confecção de guias de ondas, chaviadores e moduladores óticos.

Mostramos na figura 35 o espectro de absorção do íon Gd^{+3} em $Gd_3Ga_2(GaO_4)_3$. Realizamos medidas a diferentes temperaturas e não encontramos nenhuma modificação no referido espectro. O número de linhas observado está de acordo com o previsto pela teoria de grupos.

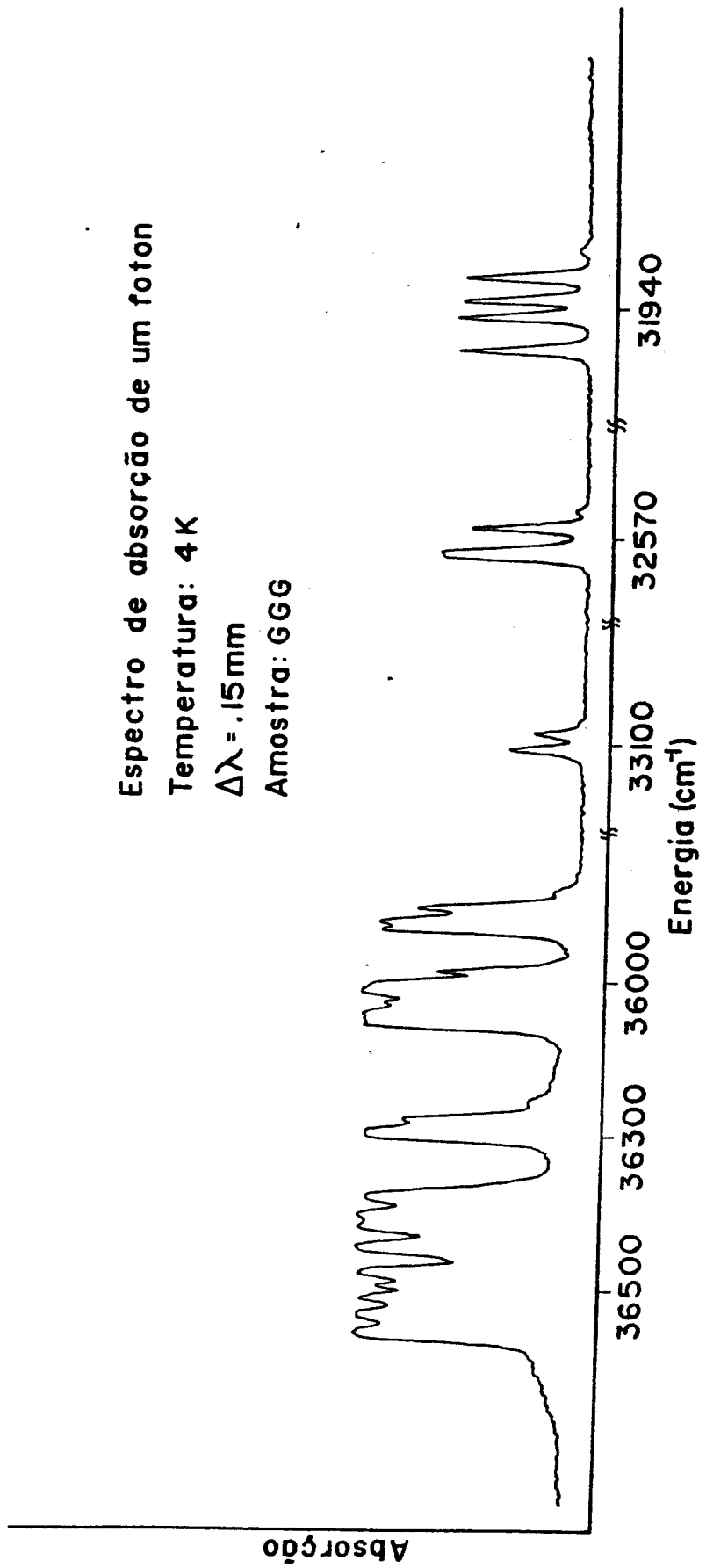


FIGURA 35: Espectro de absorção do ion Gd^{+3} em GGG

5.2. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCENCIA

A técnica espectroscópica de luminescência é bastante sensível para se detectar pequenas taxas de contaminação em amostras cristalinas. Costuma-se excitar a banda de condução da amostra em estudo e analisa-se a radiação emitida pela mesma em todo o espectro. Através desta técnica podemos detectar concentrações de impurezas menores que $5 \cdot 10^{-4}\%$ em peso.

5.2.1. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCENCIA EM $GdAlO_3$

$GdAlO_3(1)$

Mostramos na figura 36 o diagrama de energia desta amostra (a mesma possui uma pequena concentração de Centros F). A amostra é excitada nos níveis 6P do Gd^{+3} (32.600 cm^{-1}), mostramos na figura 37 o seu espectro de luminescência. Observa-se uma forte luminescência centrada em 20.000 cm^{-1} , luminescência que é devido a banda de emissão do Centro F.

Concluimos que o Gd^{+3} acopla perfeitamente com a banda de Centro F, isto é, luminescem através da mesma. O tempo de vida dos estados excitados do Gd^{+3} acoplados a estas bandas são de aproximadamente 10 microsegundos, enquanto que o tempo do Gd^{+3} isolado é de aproximadamente 8 mseg⁽¹²⁾.

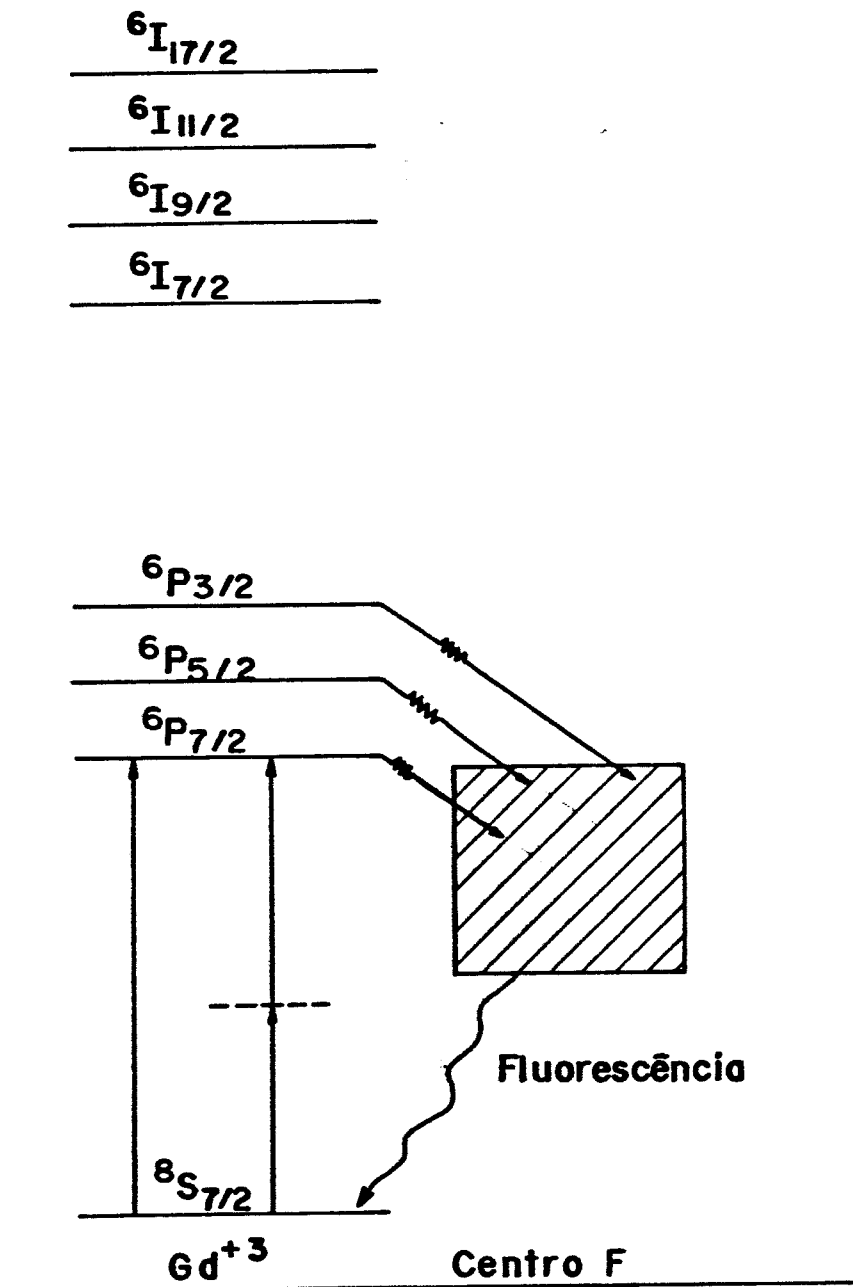


FIGURA 36: Diagrama de energia do $GdAlO_3$ (1)

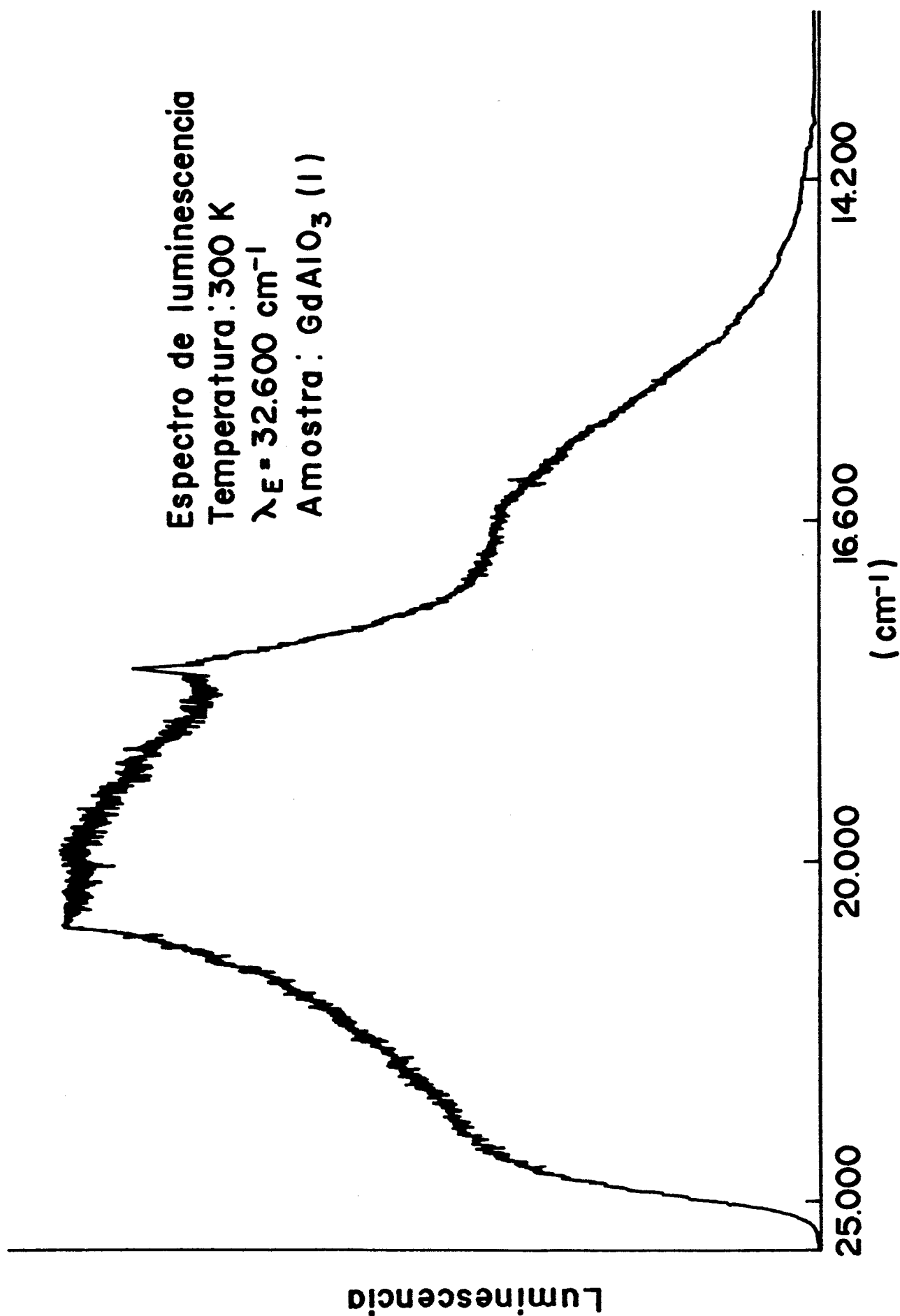


FIGURA 37: Espectro de luminescência de GdAlO_3 contendo Centro F

GdAlO₃ (2)

Mostramos na figura 38 o diagrama de energia da amostra que denominamos de (2) (a mesma contém Centros F e uma pequena concentração de Eu⁺³). Observamos que o Gd⁺³ acopla tanto com a banda de Centro F como com o Eu⁺³, apenas o tempo de vida destes estados são diferentes.

A amostra foi excitada nos níveis ⁶P do Gd⁺³. Mostramos na figura 39 o espectro de luminescência da mesma. Este espectro foi obtido otimizando-se a fase de detecção para o tempo de vida do estado ⁵D₀ do Eu⁺³.

Na figura 40 mostramos o mesmo espectro, agora com a fase de detecção otimizada para o tempo de vida da banda de centro F.

A diferença de fase entre os dois estados (Centro F e Eu⁺³) é de aproximadamente 90°. O tempo de vida do Eu⁺³ é muito mais longo do que o tempo de vida do Centro F.

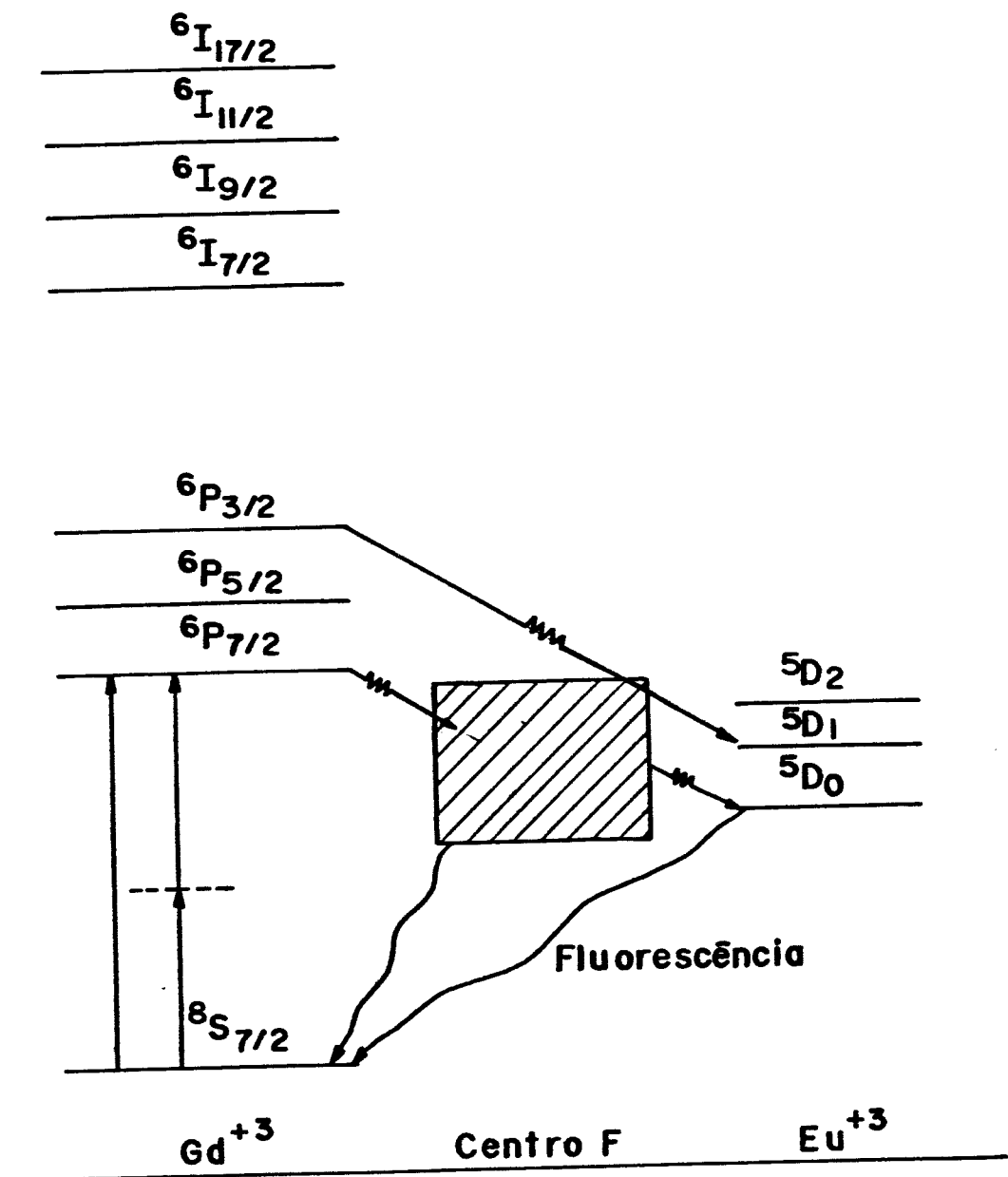


FIGURA 38: Diagrama de energia do $GdAlO_3$ (2)

Espectro de luminescencia
Temperatura: 300 K
 $\lambda_E = 32.600 \text{ cm}^{-1}$
Amostra: GdAlO_3 (2)

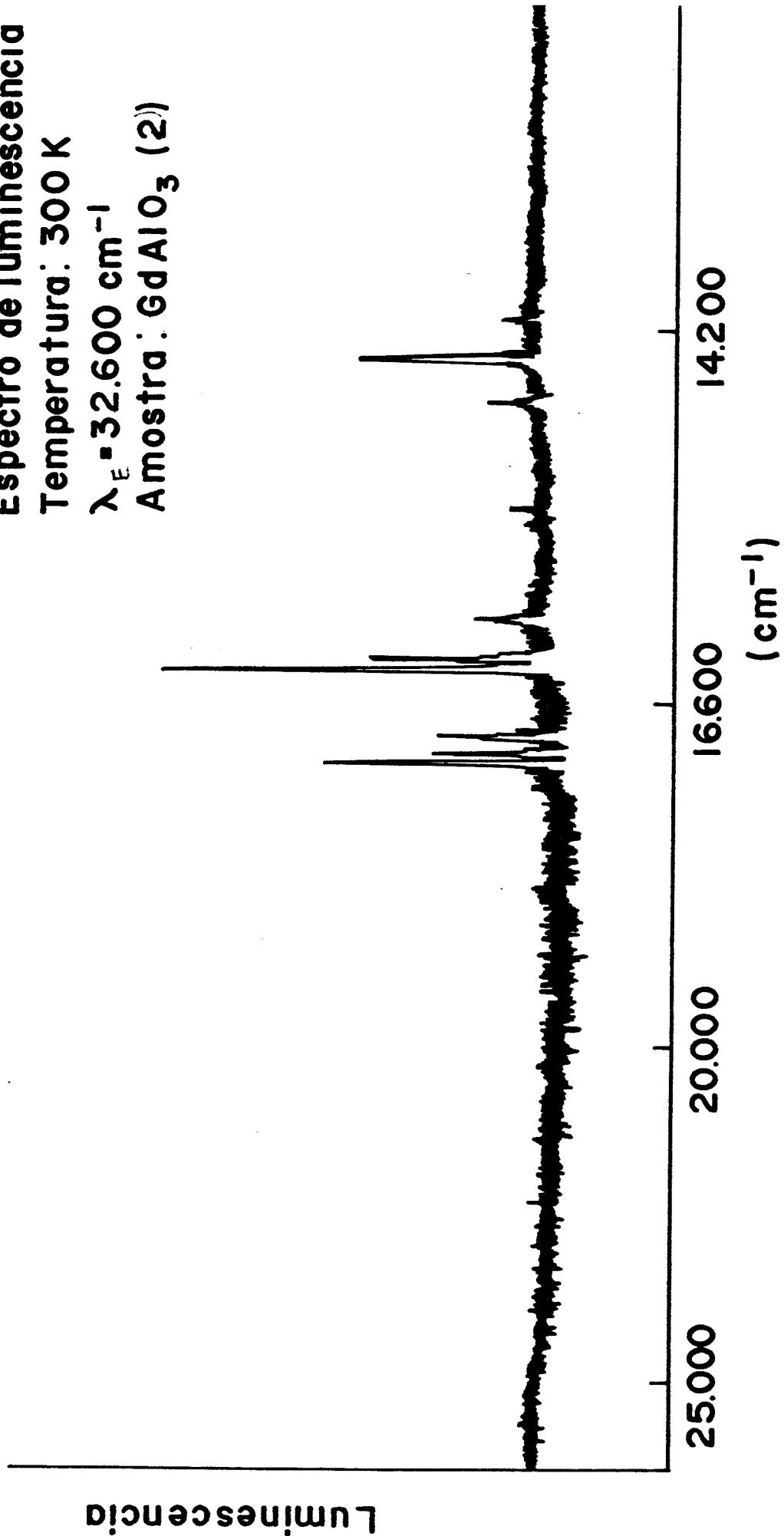


FIGURA 39: Espectro de luminescência do GdAlO_3 (2)

A fase de detecção esta otimizada para o tempo de vida do estado 5D_0 do ion Eu^{+3} .

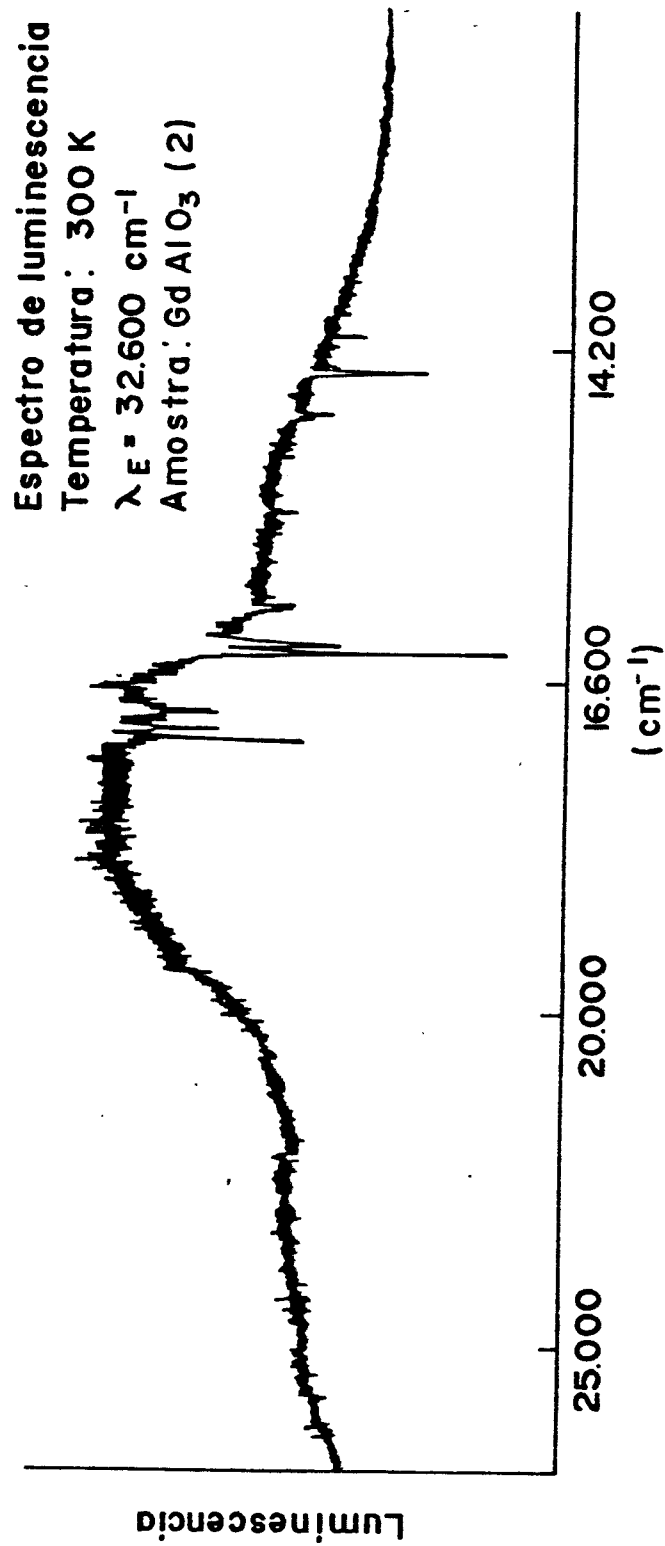


FIGURA 40: Espectro de luminescência do GdAlO_3 (2)
A fase de detecção está otimizada para o tempo de vida da banda de Centro F.

5.3. ESPECTROSCOPIA DE EXCITAÇÃO

As medidas de excitação foram obtidas com bombeamento contínuo, as diferentes amostras foram excitadas na região do ultravioleta (30.000 a 38.000 cm^{-1}). Através da incidência de ultravioleta na amostra de GGG conseguimos formar uma quantidade considerável de Centros F, e detectar absorção do Gd^{+3} através da mesma. Assim verificamos o acoplamento entre o Gd^{+3} e o referido centro.

5.3.1. ESPECTROSCOPIA DE EXCITAÇÃO EM GdAlO_3

Analizaremos os diferentes espectros de excitação observados nas amostras de GdAlO_3 . Utilizamos na detecção um filtro passa-faixa centrado em 20.000 cm^{-1} , isto é, no centro da banda de Centro F. A luminescência desta banda é um sinal de que a absorção de radiação por parte do Gd^{+3} ocorrera. Na figura 41 mostramos um dos espectros de excitação obtidos, neste espectro monitoramos a emissão da amostra na superfície de incidência da radiação excitante.

Através de uma fenda iremos agora selecionar a área de detecção na amostra, colocamos inicialmente a fenda na região central da mesma, mostramos este espectro na figura 42. Observamos que as linhas pertencentes ao grupo ^6I não fluorescem. Isto ocorre devido à alta concentração de Gd^{+3} , os mesmos mais a banda excitónica absorvem totalmente toda a radiação ressonante mais localizada no ultra-violeta, assim sendo a mesma não chega a penetrar na região a qual estamos observando. Devido a isto os níveis mais localizados no ultra-violeta não fluorescem, apenas os níveis ^6P e a banda excitónica fluorescem nesta região da amostra.

Mostramos na figura 43 o espectro de excitação da mesma

amostra, agora observando-se a radiação emitida no lado oposto ao de incidência da radiação de excitação. Neste espectro observamos que apenas a banda excitônica fluoresce, isto é, nenhum Gd^{+3} chega a ser excitado nesta região do cristal.

5.3.2. ESPECTROSCOPIA DE EXCITAÇÃO EM GGG

Estudamos o espectro de excitação desta amostra com a finalidade de confirmarmos a existência do acoplamento da banda de Centro F com o íon Gd^{+3} . Inicialmente utilizamos uma amostra totalmente livre de Centro F, não observamos nenhuma luminescência na região entre 25.000 e 16.000 cm^{-1} quando o íon Gd^{+3} era excitado.

Na segunda fase da experiência formamos Centros F nesta amostra através da incidência de radiação ultravioleta. Agora detectamos uma fraca luminescência devido a excitação do Gd^{+3} . Mostramos na figura 44 este espectro de excitação. Confirmamos assim a existência de um mecanismo de acoplamento entre a banda de Centro F e o íon gadolínio.

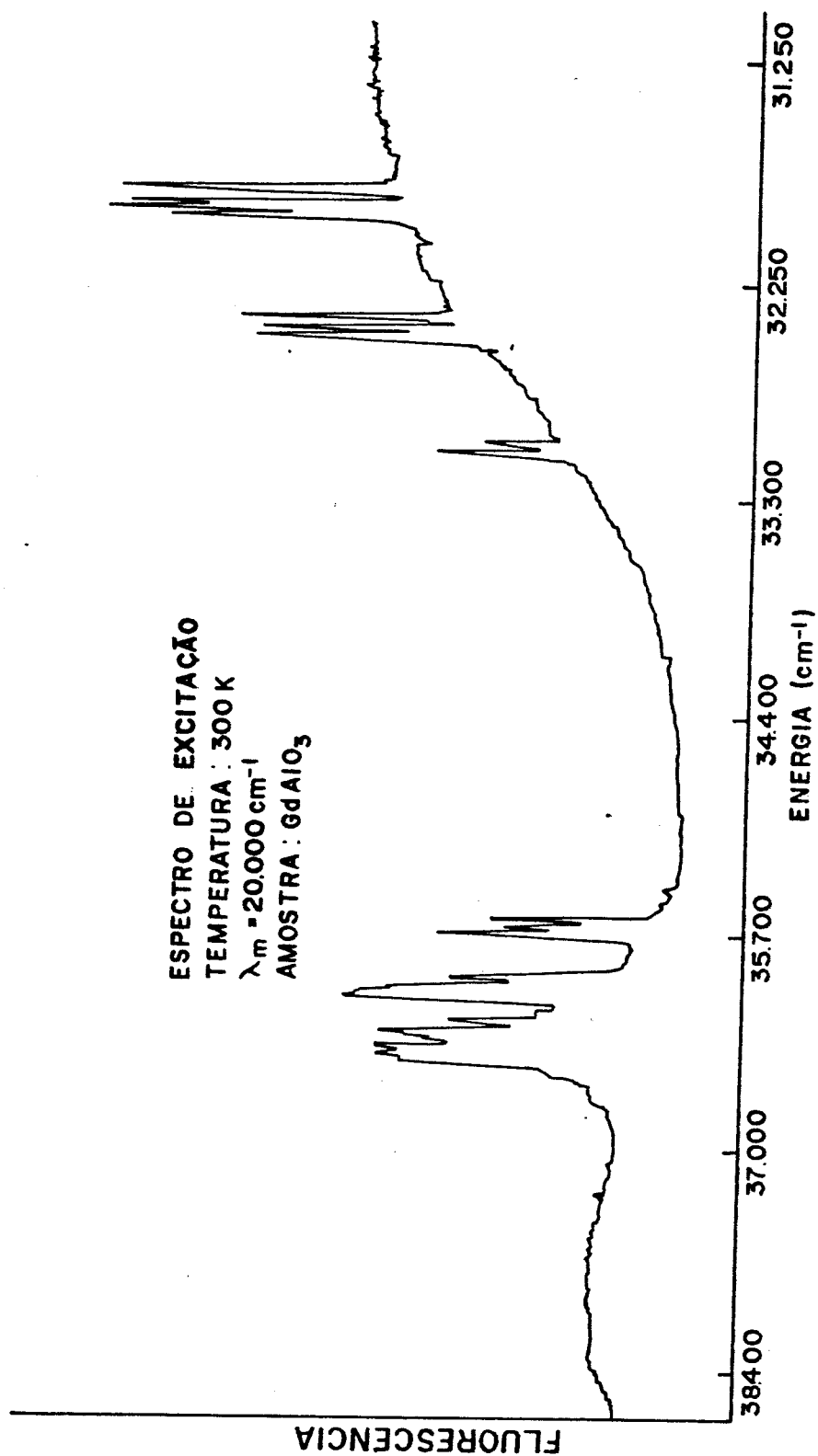


FIGURA 41: Espectro de excitação do Gd^{+3} em GdAlO_3 .

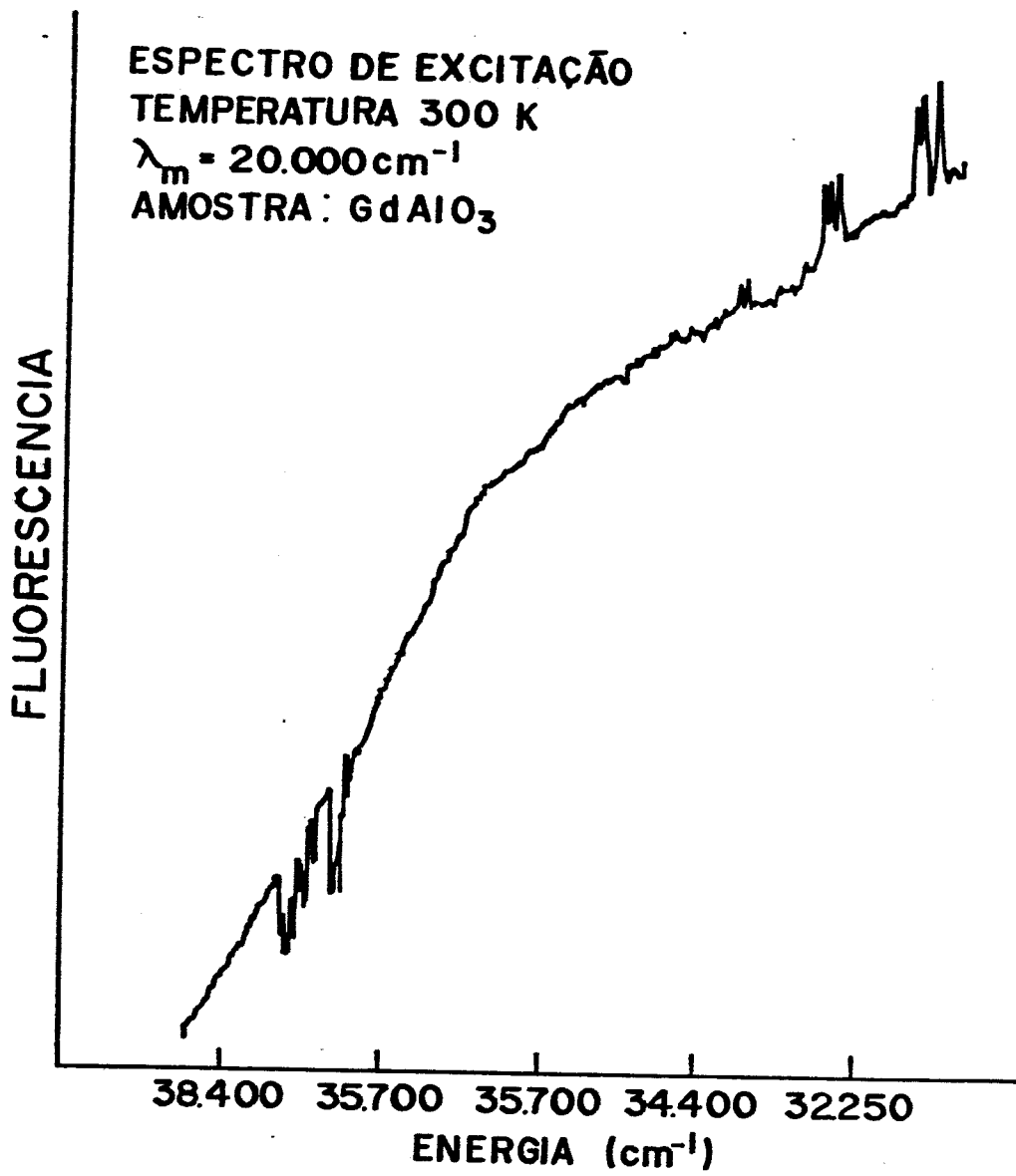


FIGURA 42: Espectro de excitação do Gd^{+3} em GdAlO_3 .

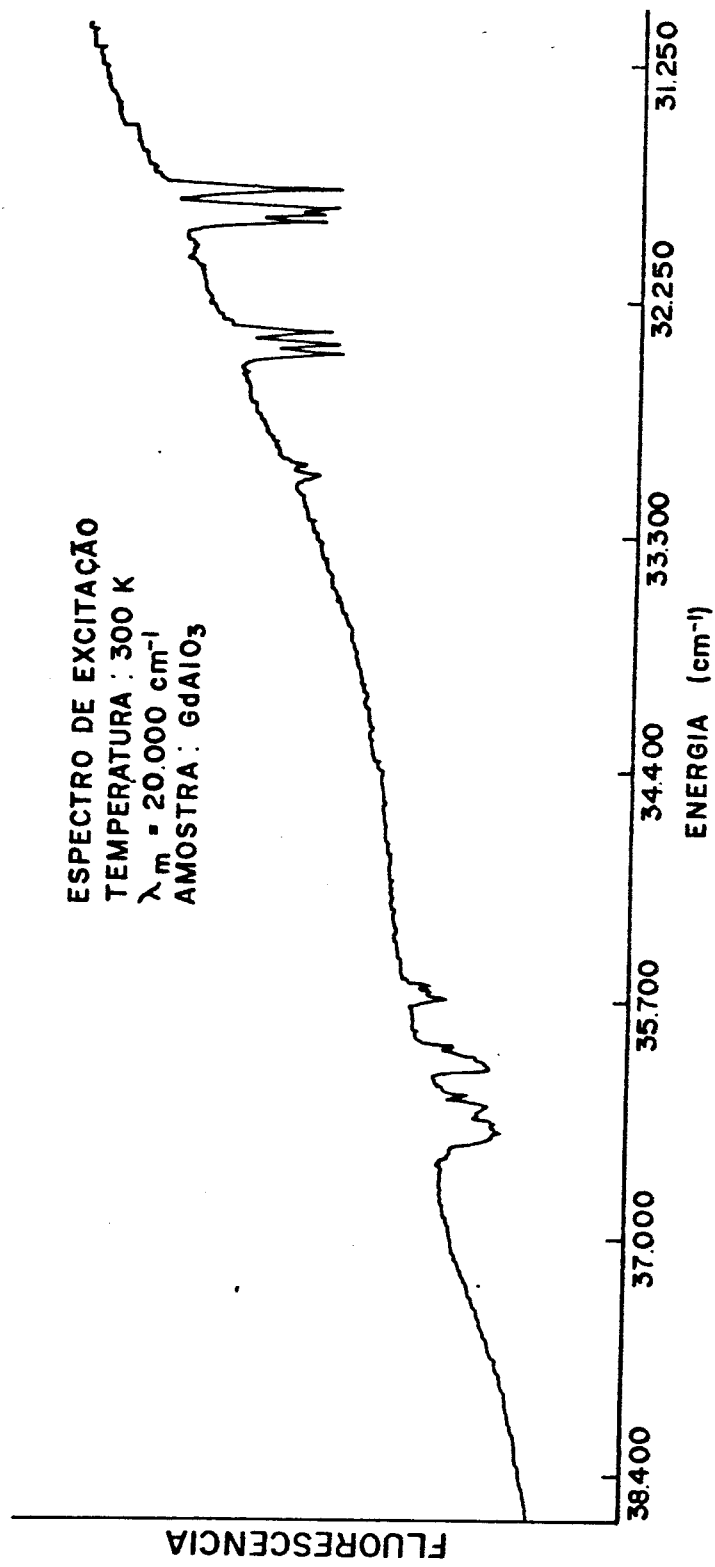


FIGURA 43: Espectro de excitação do Gd^{+3} em GdAlO_3 .

Espectro de excitação
Temperatura: 300 K
 $\lambda_m = 20.000 \text{ cm}^{-1}$
Amostra: GGG

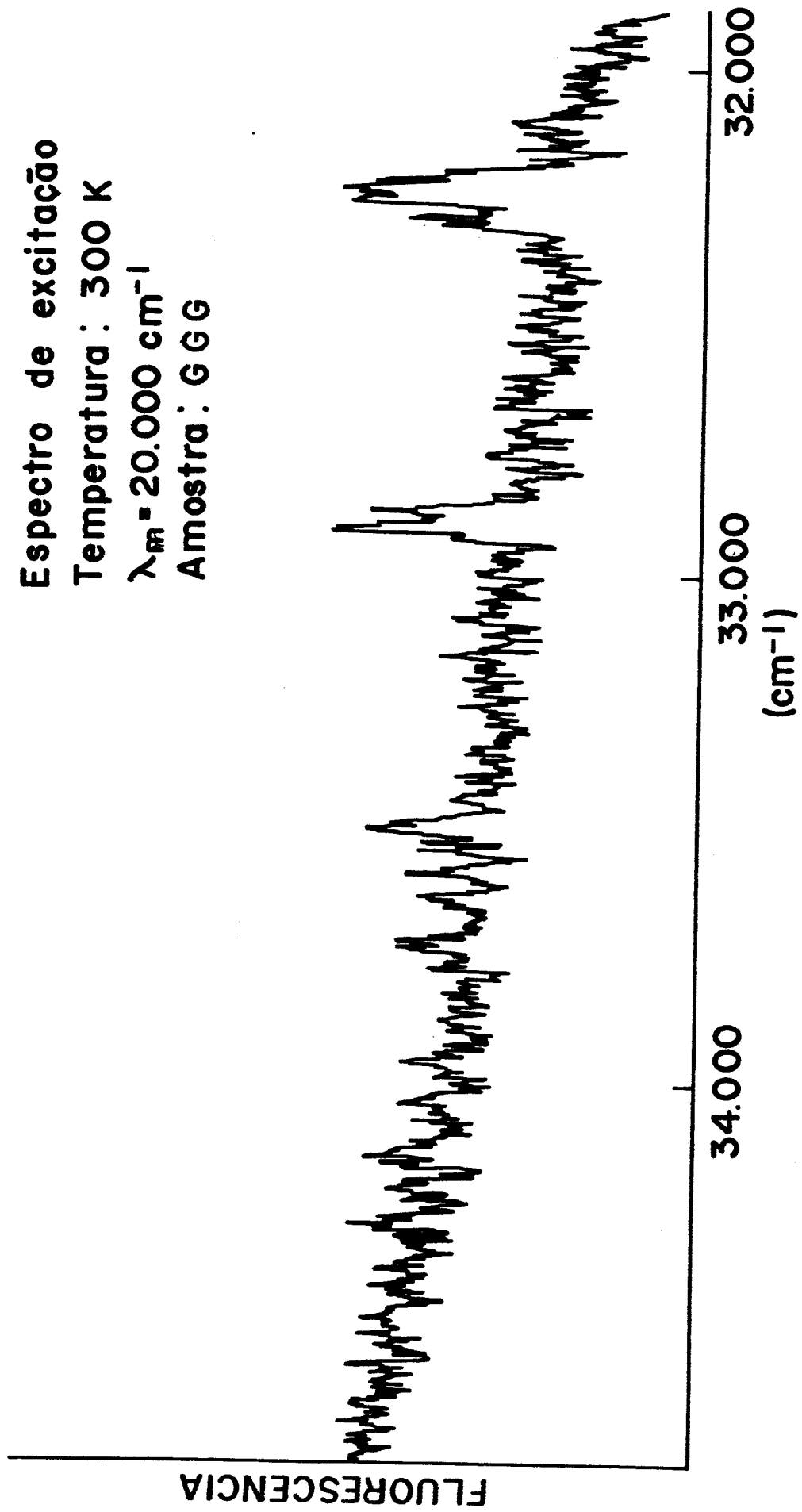


FIGURA 44: Espectro de excitação do Gd⁺³ em GGG.

5.4. ESPECTROSCOPIA DE DOIS FÓTONS EM $GdAlO_3$

Mediante a absorção de dois fótons podemos excitar níveis na região do ultravioleta utilizando radiação visível. A técnica espectroscópica de absorção de dois fótons é complementar a técnica de absorção de um fóton, pois através da mesma podemos excitar níveis de mesma paridade. Consegue-se também eliminar o banda excitônica dos espectros de absorção obtido.

Neste trabalho observamos todas as transições do íon Gd^{+3} através desta técnica. Esta foi a primeira observação de linhas estreitas de um íon da própria rede mediante a absorção de dois fótons.

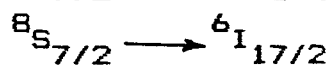
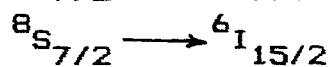
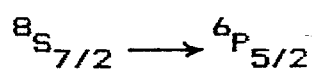
5.4.1. ESPECTROSCOPIA DE DOIS FÓTONS COM LASER PULSADO

Os corantes utilizados na excitação cobriam a região entre 640 e 560 nm. A absorção do íon gadolínio foi observada através da emissão na banda de Centro F. Monitoramos a luminescência da mesma utilizando um filtro passa-faixa centrado em 23.000 cm^{-1} .

O fenômeno de absorção de dois fótons apresenta uma dependência quadrática com a intensidade do laser de bombeio (veja equação 3.24). Sintonizamos uma das linhas do grupo ${}^6P_{7/2}$ e observamos a absorção do íon Gd^{+3} via a luminescência da banda de Centro F. Mostramos na figura 45 esta dependência para diversas potências de excitação.

Mostramos na figura 46 o espectro de absorção de dois fótons referentes a transição ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$. Todos os níveis são pelo menos duplamente degenerados, e esta degenerescência só pode ser levantada mediante a aplicação de um campo magnético externo. Não observamos nenhuma modificação neste espectro como função da temperatura, isto é compreensível pois as camadas óticamente ativas estão totalmente blindadas.

Mostramos nas figuras 47, 48, 49, 50 e 51 os espectros de absorção de dois fótons referentes as transições:



As transições $8s_{7/2} \longrightarrow 6i_{15/2}$ e $8s_{7/2} \longrightarrow 6i_{17/2}$

violam as regras de seleção de conservação tanto para as transições via o processo de absorção de um fótons como para o processo via a absorção de dois fótons.

Através da espectroscopia de dois fótons podemos estudar o íon gadolínio livre da banda excitônica, pois a transição para a referida banda é proibida via o processo de absorção de dois fótons. Devido a isto observa-se que a linha de base nos espectros a seguir é plana.

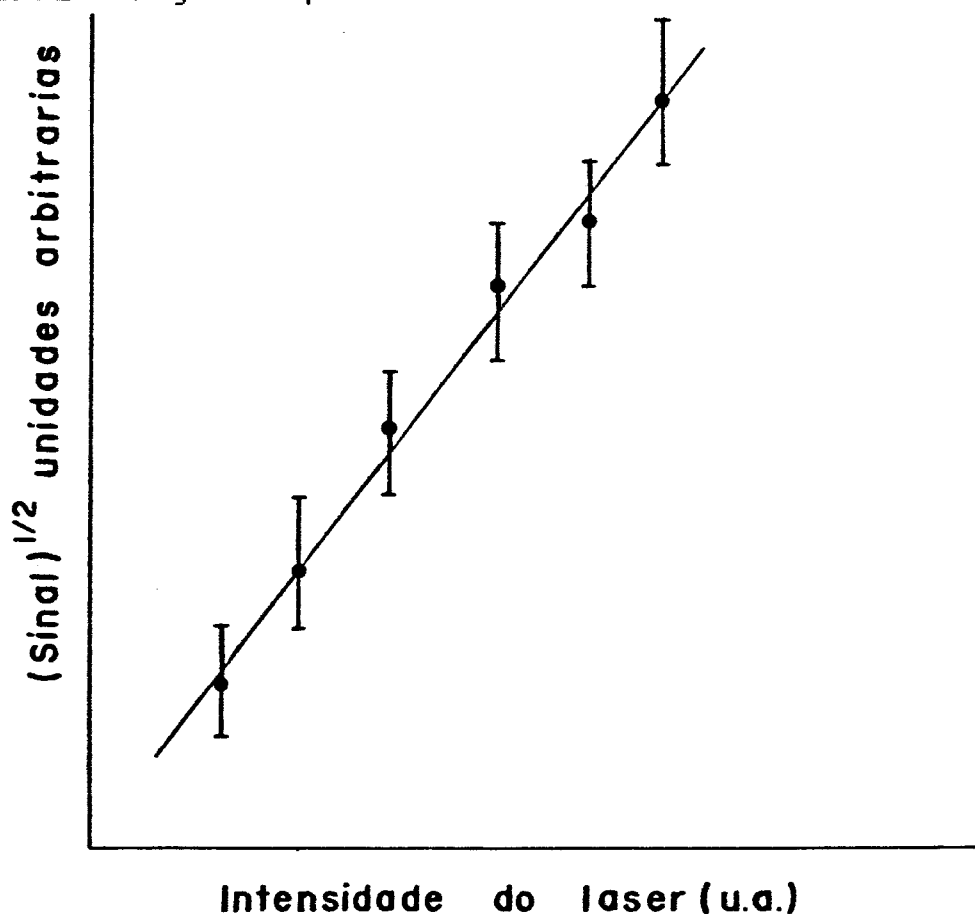


FIGURA 45: Raiz quadrada do sinal de absorção de dois fótons como função da intensidade do laser.

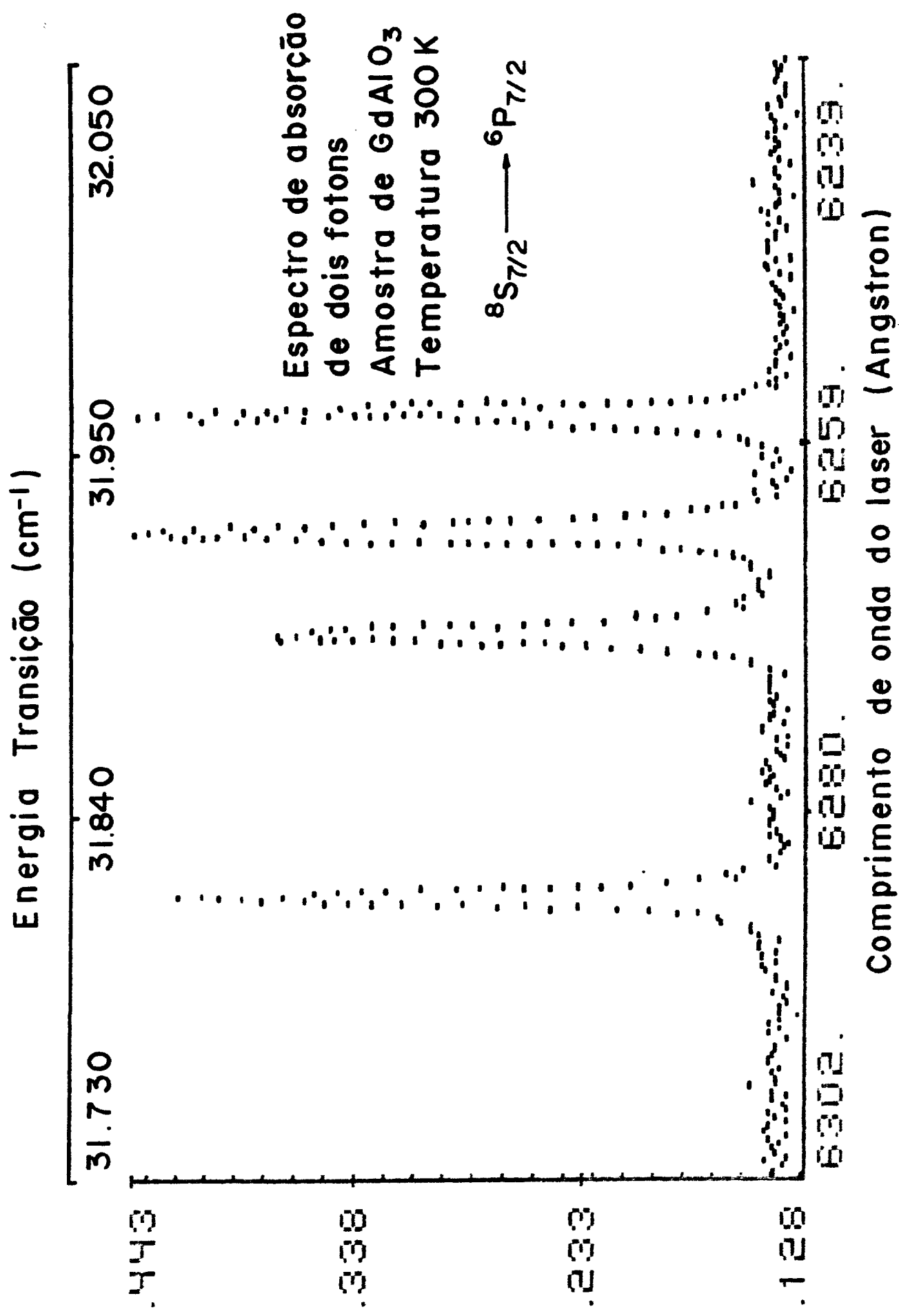


FIGURA 46: Espectro de absorção de dois fótons em GdAlO₃.
Transição: $8S_{7/2} \longrightarrow 6F_{7/2}$

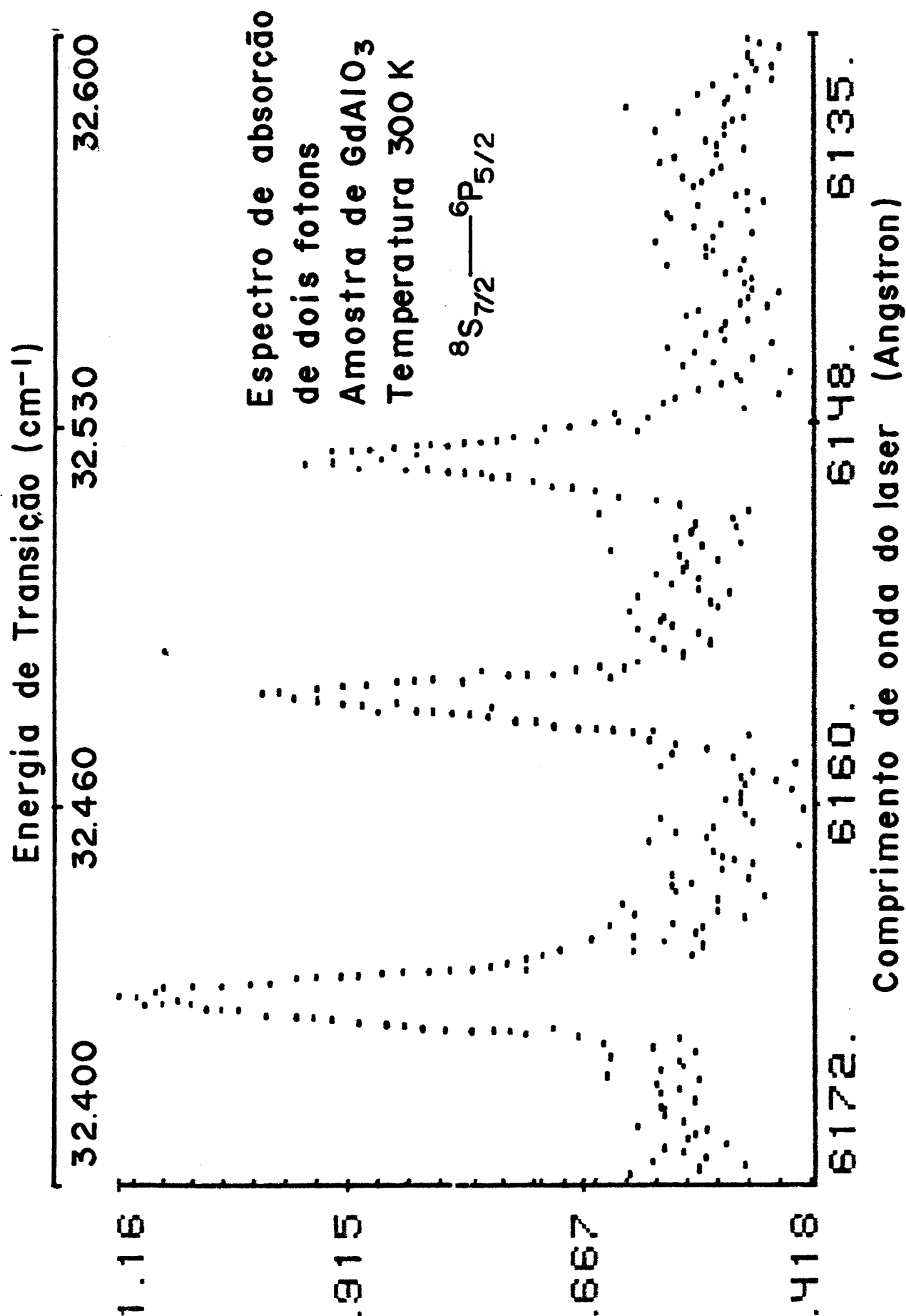


FIGURA 47: Espectro de absorção de dois fótons em GdAlO₃.

Transição $8S_{7/2} \rightarrow 6P_{5/2}$

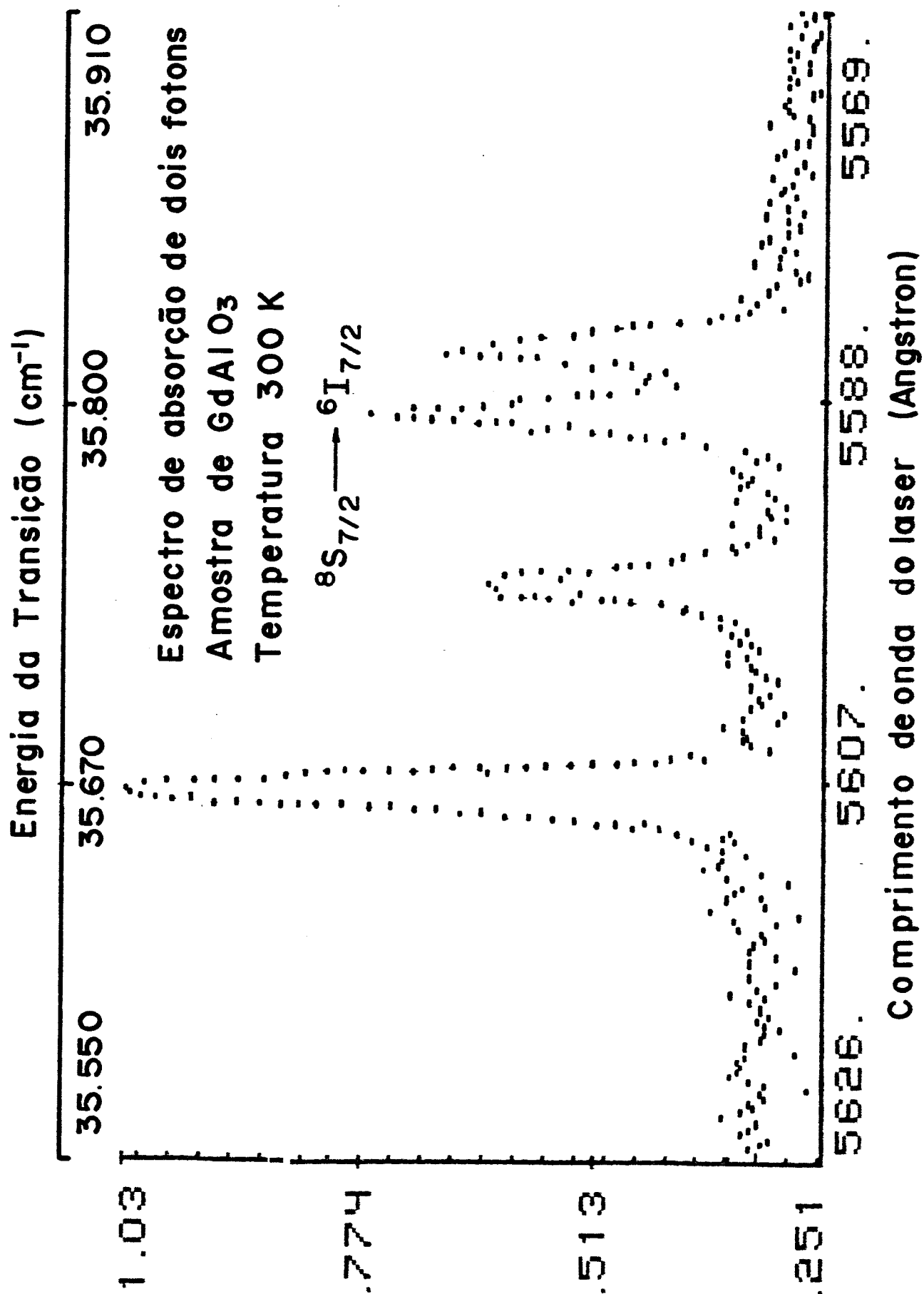


FIGURA 49: Espectro de absorção de dois fótons em GdAlO_3 .

Transição $8S_{7/2} \rightarrow 6I_{7/2}$

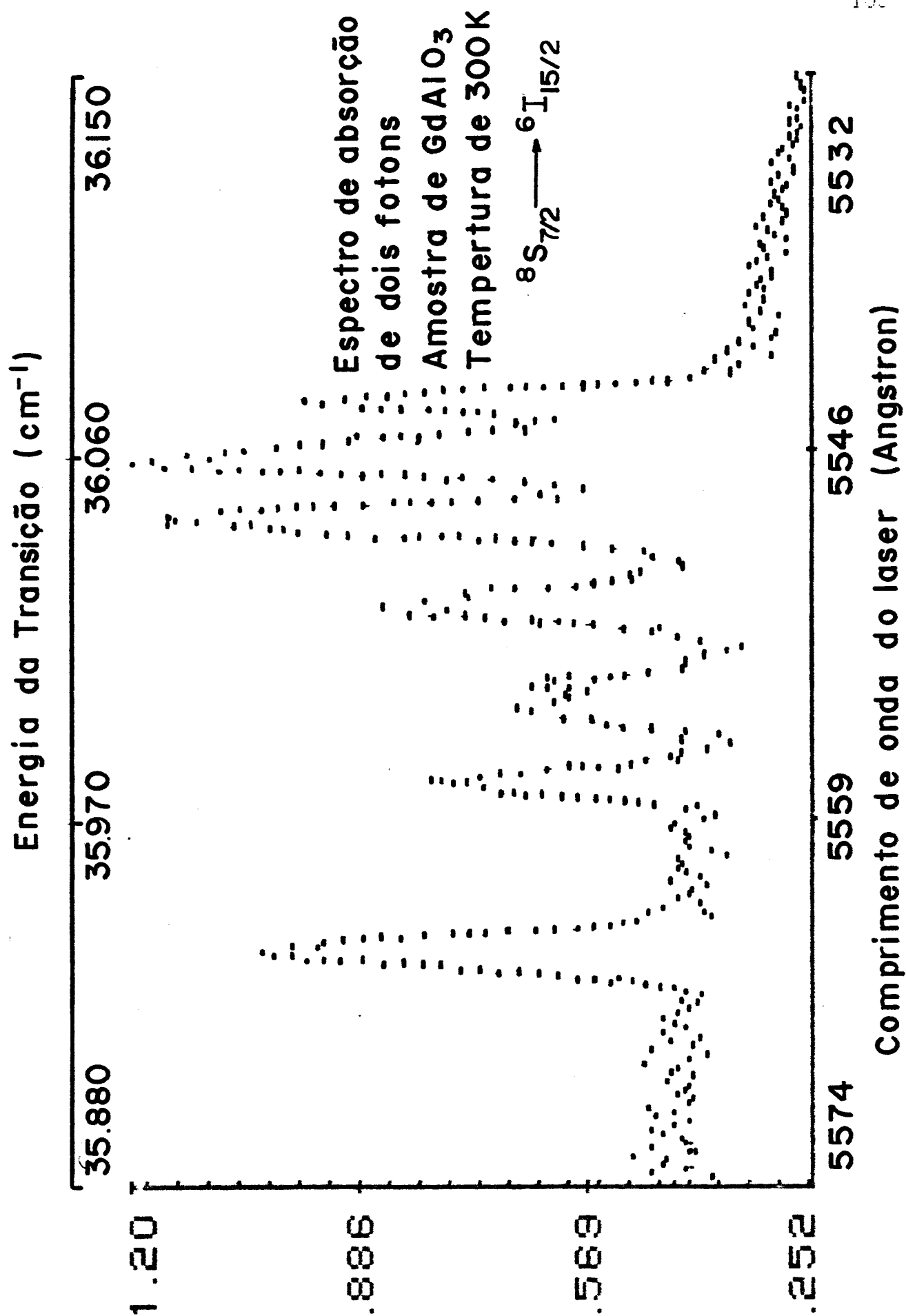


FIGURA 50: Espectro de absorção de dois fótons em GdAlO_3 .

Transição $8S_{7/2} \rightarrow 6I_{15/2}$

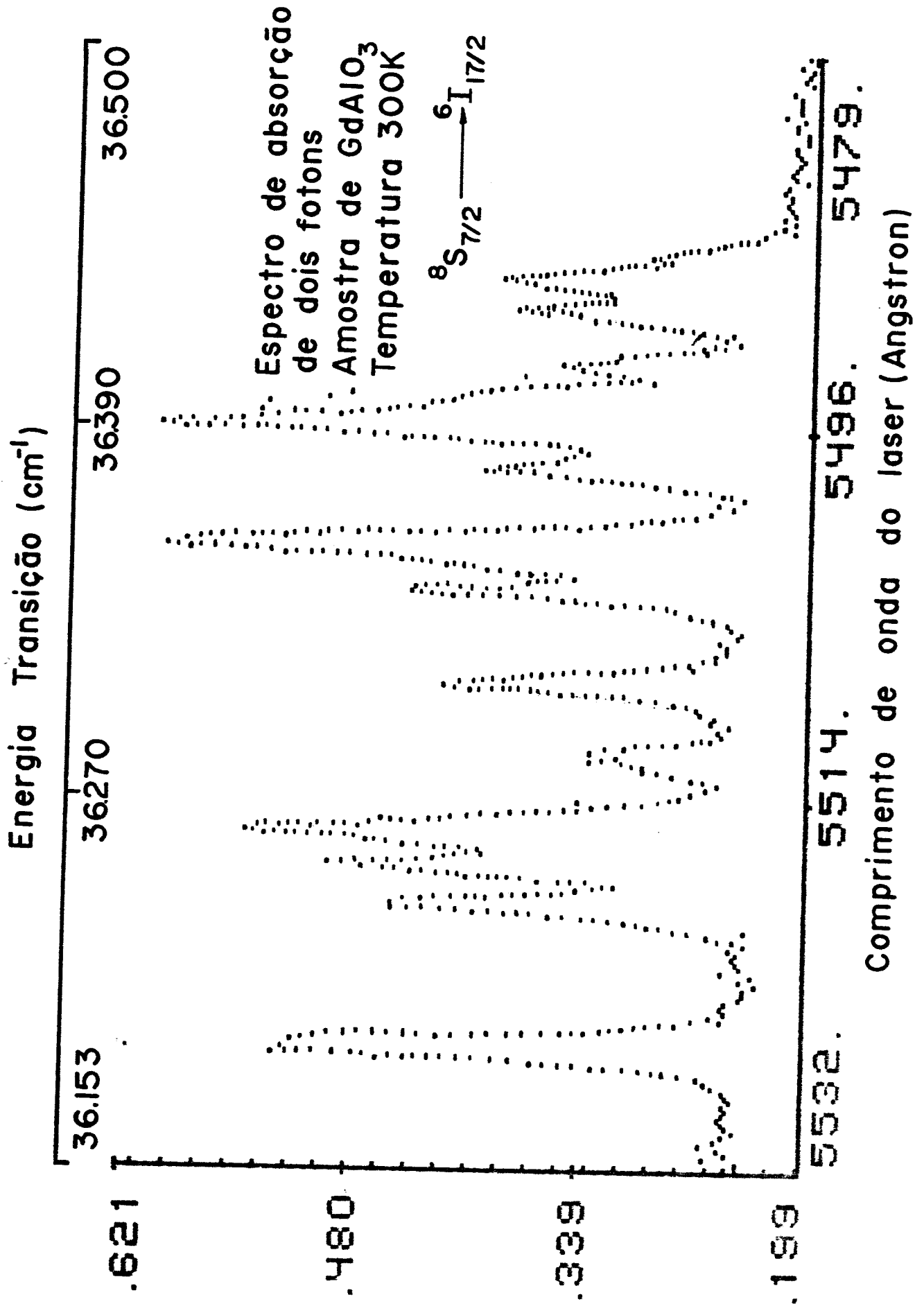


FIGURA 51: Espectro de absorção de dois fótons em $GdAlO_3$.

Transição $8S_{7/2} \rightarrow 6I_{17/2}$

5.4.2. ESPECTROSCOPIA DE DOIS FOTONS COM LASER CONTINUO

Os lasers de corante pulsado possuem um limite de resolução imposto pela Transformada de Fourier da largura de pulso da fonte de excitação, enquanto que os lasers de onda continua este limite é basicamente definido pela sua eletrônica de estabilização.

Devido o laser por nós desenvolvido ainda não encontrar-se em plena operação (o mesmo encontra-se operando com a potência de aproximadamente 100 mW), utilizamos em nosso experimento um laser de corante com cavidade em anel da Spectra Physics (modelo 380), conseguimos com este laser uma potência de 400 mW. Detalhes acerca da cavidade deste laser estão mostrados na figura 15.

A montagem experimental é semelhante a mostrada na figura 11, a única diferença é que utilizamos a detecção síncrona. Para obtermos uma alta intensidade focalizamos o laser sobre a amostra com uma lente de microscópio (foco de aproximadamente 5 mm). Assim obtivemos uma alta intensidade de radiação na amostra em estudo.

Mostramos nas figuras 52, 53 e 54 os espectros de absorção obtidos. As transições observadas pertencem ao grupo $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$. Observando os espectros, concluímos que as linhas possuem uma largura de aproximadamente 146, 126 e 109 GHz. A largura de linha do laser era de aproximadamente 30 MHz.

Todas as medidas com laser contínuo foram realizadas à temperatura ambiente.

Devido a baixa eficiência do corante utilizado na região de 600 nm, não conseguimos observar os outros grupos de linhas do íon Gd^{+3} .

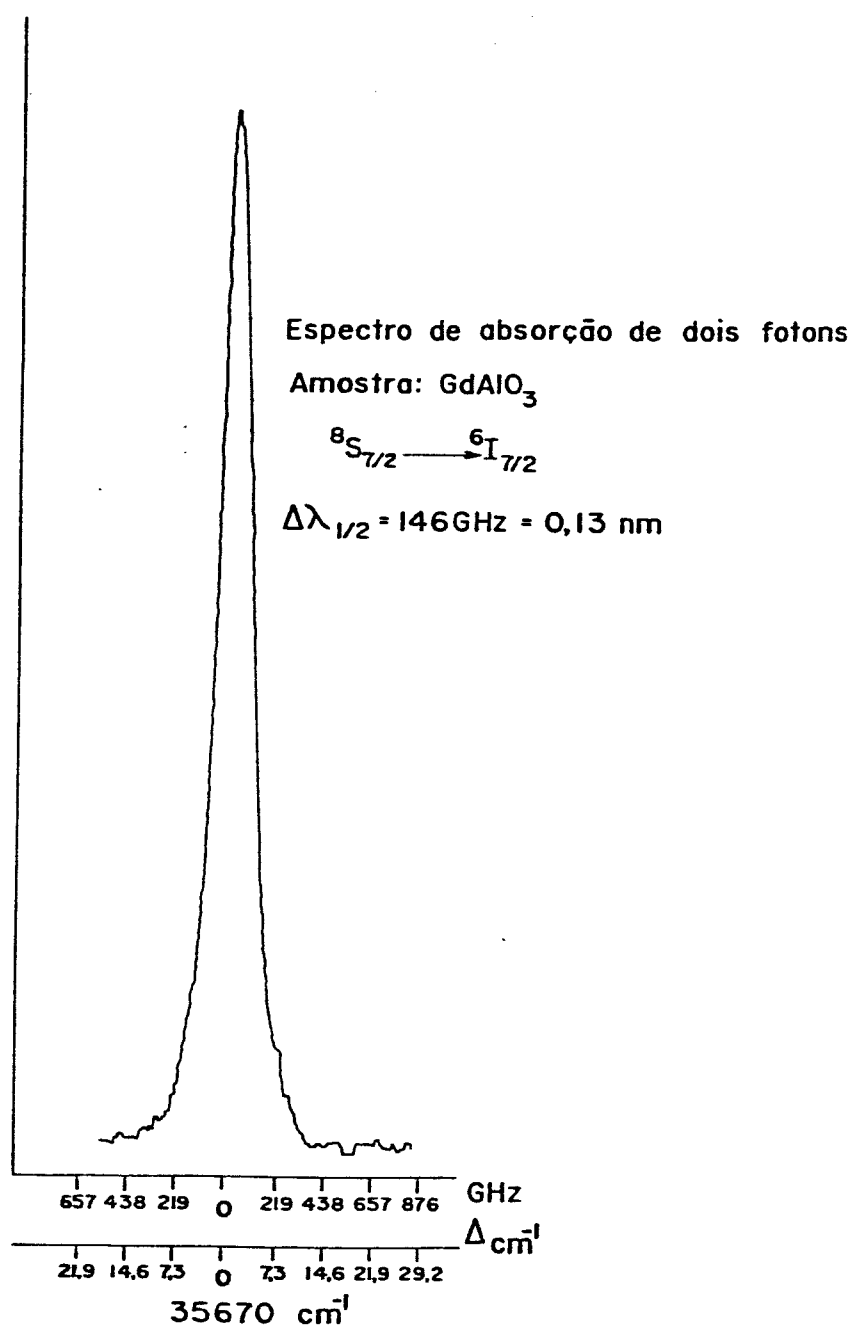


FIGURA 52: Espectro de absorção de dois fótons em GdAlO_3 .

Transição $^8\text{S}_{7/2} \longrightarrow ^6\text{I}_{7/2}$

Temperatura: 300 K

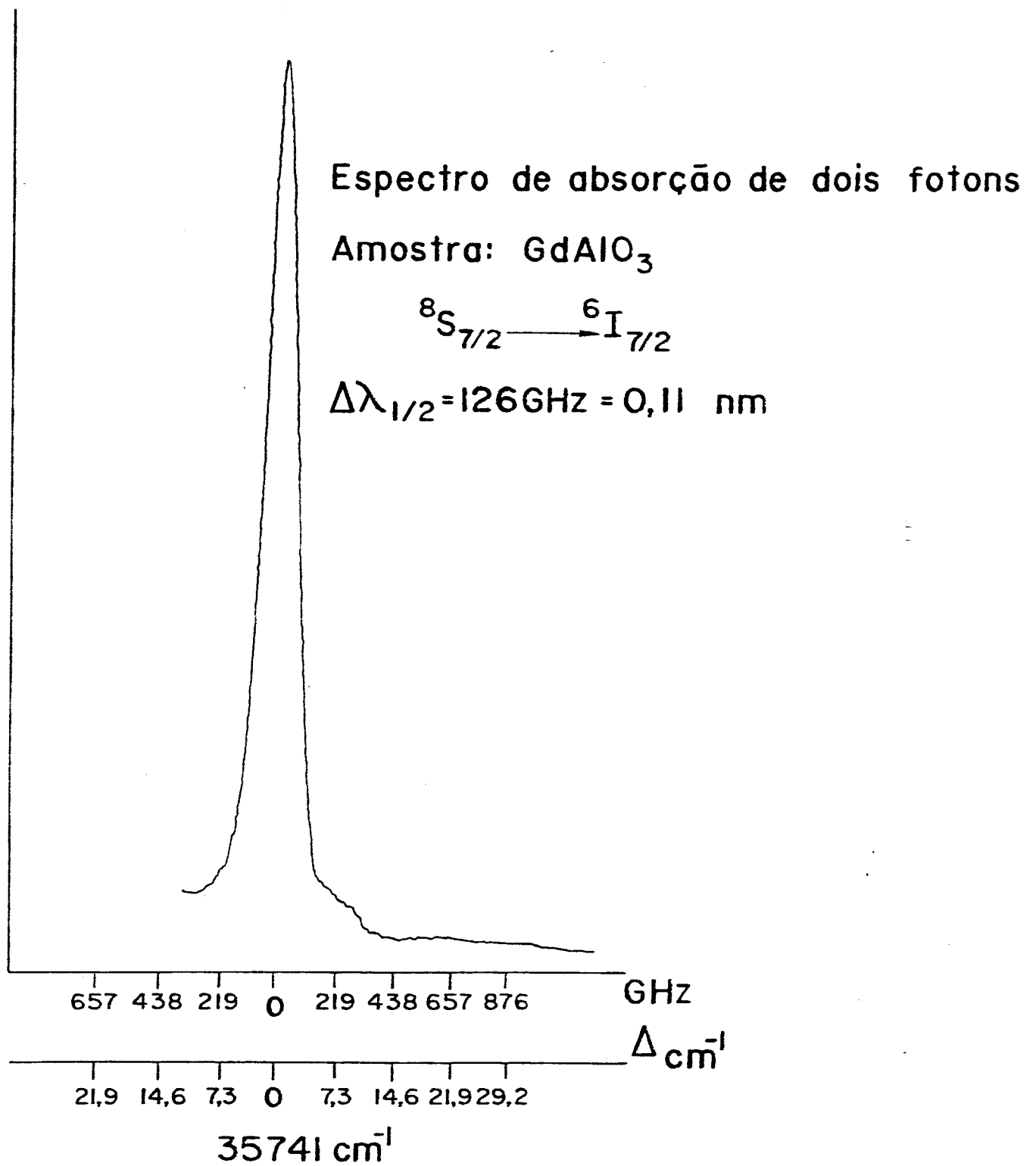


FIGURA 53: Espectro de absorção de dois fótons em GdAlO_3 .

Transição $^8\text{S}_{7/2} \longrightarrow ^6\text{I}_{7/2}$

Temperatura: 300K

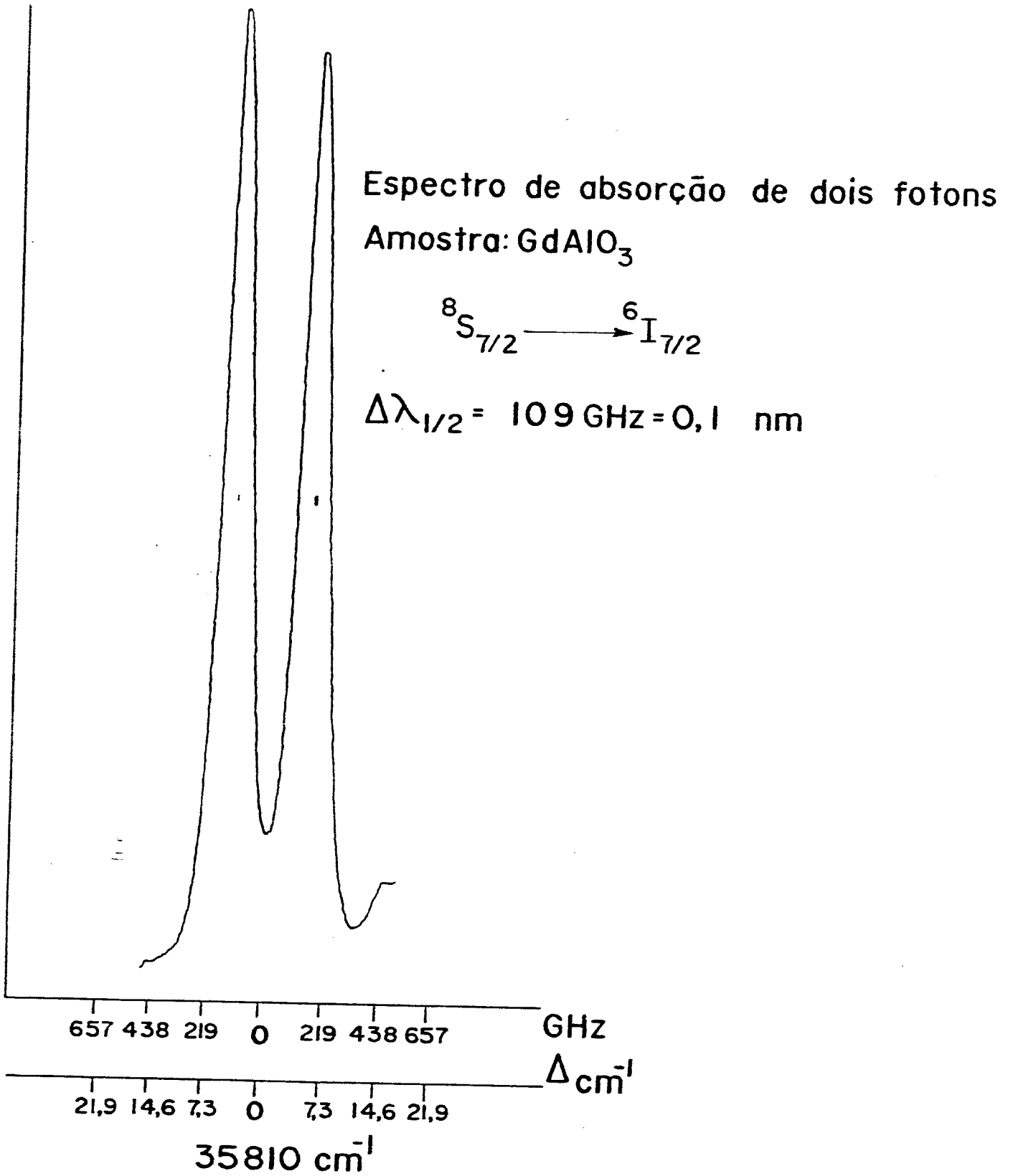


FIGURA 54: Espectro de absorção de dois fóton em GdAlO_3 .

Transição $^8S_{7/2} \longrightarrow ^6I_{7/2}$

Temperatura: 300 K

CAPITULO 6

CONCLUSÕES

6.0 INTRODUÇÃO

Neste capítulo encontram-se sumarizadas as conclusões provenientes dos experimentos realizados.

6.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE UM FOTON

Os espectros observados encontram-se em perfeita concordância com as previsões devido a teoria de grupo. Confirmando assim, ser C_5 a simetria a que está submetida o íon em estudo (Gd^{+3}).

Não observamos nenhuma influência drástica da temperatura sobre os espectros de absorção, isto é coerente devido o íon Gd^{+3} estar totalmente blindado pelas camadas 4f.

Os níveis observados são pelo menos duplamente degenerados (degenerescência de Kramers), esta degenerescência só pode ser levantada com a aplicação de um campo magnético externo.

Através da análise dos espectros de absorção não conseguimos detectar a existência de nenhum elemento estranho: às fórmulas estequiométricas das amostras estudadas ($GdAlO_3$, GGG).

6.2. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Através da análise dos espectros de luminescência obtidos, conseguimos detectar alguns traços de contaminação nas amostras de $GdAlO_3$.

A amostra denominada de (1) contém uma pequena taxa de Centros F, estes centros são estáveis e devem ter sido formados durante o crescimento das amostras. Os Gd^{+3} quando excitados

luminescem via esta banda, a mesma encontra-se centrada em 20.000 cm^{-1} .

A amostra que denominamos de (2) contém também Centros F e ainda pequenos traços de Eu^{+3} . O íon Gd^{+3} acopla perfeitamente com ambas as impurezas. Devido o tempo de cada uma delas ser bastante diferentes, conseguimos detectar a existência das mesmas sem ambiguidade, já que elas encontram-se superpostas.

Através da análise dos espectros luminescência de GGG não conseguimos detectar a existência de nenhum elemento estranho na sua forma estequiométrica. Para verificarmos a real existência do acoplamento do íon Gd^{+3} com Centro F, formamos os mesmos na referida amostra através da incidência de ultra-violeta.

6.3. ESPECTROSCOPIA DE EXCITAÇÃO

Através da análise dos espectros de excitação conseguimos observar o acoplamento entre o íon Gd^{+3} e as impurezas (Eu^{+3} , Centro F), detectada nas amostras de GdAlO_3 . Observamos que o tempo de vida do Eu^{+3} (nível 5D_0) é muito mais longo do que o tempo de vida da banda de Centro F. Através da formação de Centros F na amostra de GGG, conseguimos também observar o acoplamento entre os referidos centros e o Gd^{+3} .

6.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

Devido o Gd^{+3} não apresentar níveis de absorção no visível ou infravermelho, fomos obrigados a lançar mão das técnicas espectroscópicas de dois fótons. Assim, conseguimos obter um espectro de alta resolução. Os espectros obtidos com esta técnica eliminam completamente a banda excitônica (devido à transição para mesma ser proibida via absorção de dois fótons).

6.4.1. ESPECTROSCOPIA COM LASER PULSADO

Com esta técnica obtivemos os espectros devido as seguintes transições:

$${}^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6P_{7/2}: (31.811, 31.886, 31.916, 31.974 \text{ cm}^{-1})$$

$${}^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6P_{5/2}: (32.432, 32.485, 32525 \text{ cm}^{-1})$$

$${}^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6P_{3/2}: (33.028, 33.077 \text{ cm}^{-1})$$

$${}^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6I_{7/2}: (35.670, 35.740, 35.800, 35.820 \text{ cm}^{-1})$$

$${}^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6I_{15/2}: (35.936, 35.980, 35.997, 36.000, \\ 36.822, 36.046, 36.060, 36.073 \text{ cm}^{-1})$$

$${}^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6I_{17/2}: (36.190, 36.237, 36.250, 36.260, \\ 36.305, 36.334, 36.354, 36.360, \\ 36.390, 36.393, 36.428, 36.433 \text{ cm}^{-1})$$

Através da absorção de um único fóton não conseguimos observar perfeitamente as transições localizadas na região de 36.000 cm^{-1} (devido a forte absorção da banda excitônica). Os detalhes destas transições (${}^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6I_{7/2}$; ${}^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6I_{15/2}$; ${}^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6I_{17/2}$) apenas foram observados via absorção de dois fótons.

Tanto à temperatura de Nitrogênio como à temperatura de Hélio líquido, não conseguimos observar nos espectros de absorção, nenhum tipo de interação Gadolínio/Gadolínio. Estas interações devem apenas serem observadas à temperaturas menores que a temperatura da transição de fase.

6.4.2. ESPECTROSCOPIA COM LASER CONTINUO

Devido o laser por nós construído ainda não encontrar-se em perfeita operação, utilizamos para a realização das medidas de absorção de dois fótons com laser contínuo, um laser da Spectra Physics, modelo 380. Devido a necessidade de uma alta intensidade de radiação, apenas conseguimos observar as linhas localizadas em 35.700 cm^{-1} , pois metade desta energia encontra-se

na região mais eficiente do corante utilizado (rodamina 6G 560nm).

Utilizamos o Fabry Perot grosso (intracavidade do laser) como elemento de sintonização, assim obtivemos uma largura de linha de aproximadamente 30 MHz.

A largura das linhas observadas devido à transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$ são muito maiores do que a largura de linha do nosso laser, assim obtivemos uma grande fidelidade nas medidas realizadas.

Mostramos na tabela 10 uma comparação entre as larguras de linha observada com laser pulsado e com laser contínuo. A transição observada era $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$.

laser pulsado	178 GHz	153 GHz	121 GHz	121 GHz
laser contínuo	146 GHz	126 GHz	109 GHz	109 GHz

TABELA 10: Comparação entre as larguras de linha observadas com laser contínuo e com laser pulsado.

Neste experimento fomos limitados pelo alargamento inhomogêneo devido a anisotropia do campo cristalino, pois a largura de linha do nosso laser era muito menor do que a largura das linhas observadas. Mesmo assim não conseguimos detectar nenhuma anormalidade no espectro de modo a supormos uma possível interação Gadolínio - Gadolínio.

APENDICE I

AÇÃO LASER NA REGIÃO ULTRAVIOLETA A PARTIR DA
ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS EM RODAMINA 6G

A secção de choque para a absorção de dois fótons em Rodamina 6G foi observada por Hermann⁽⁵⁷⁾. Hermann realizou diferentes medidas em diversas concentrações do referido corante. Foi observado que a secção de choque aumentava com a concentração até um valor de $2,0 \cdot 10^{-2}$ molar.

Obtivemos a ação laser no ultravioleta a partir da absorção de dois fótons em Rodamina 6G. Utilizamos como fonte de excitação o segundo harmónico de um laser de YAG:Nd. Devido a baixa eficiência do processo, a ação laser apenas foi observado para altas intensidades de excitação (34 MW).

A ação laser estendia-se na faixa de 34.000 a 37.000 cm^{-1} . Mostramos na figura 52 o espectro de excitação da amostra de GdAlO_3 (2) a partir da absorção de um único fóton, a transição observada foi a $^8S_{7/2} \longrightarrow ^6I_{15/2}$.

Com a finalidade de eliminarmos a luz espalhada pelo cristal, monitoramos a absorção do íon Gd^{+3} na superfície oposta à superfície de excitação. Não conseguimos detectar a luminescência do íon Eu^{+3} , devido a emissão do mesmo confundir-se com a operação laser normal da Rodamina 6G.

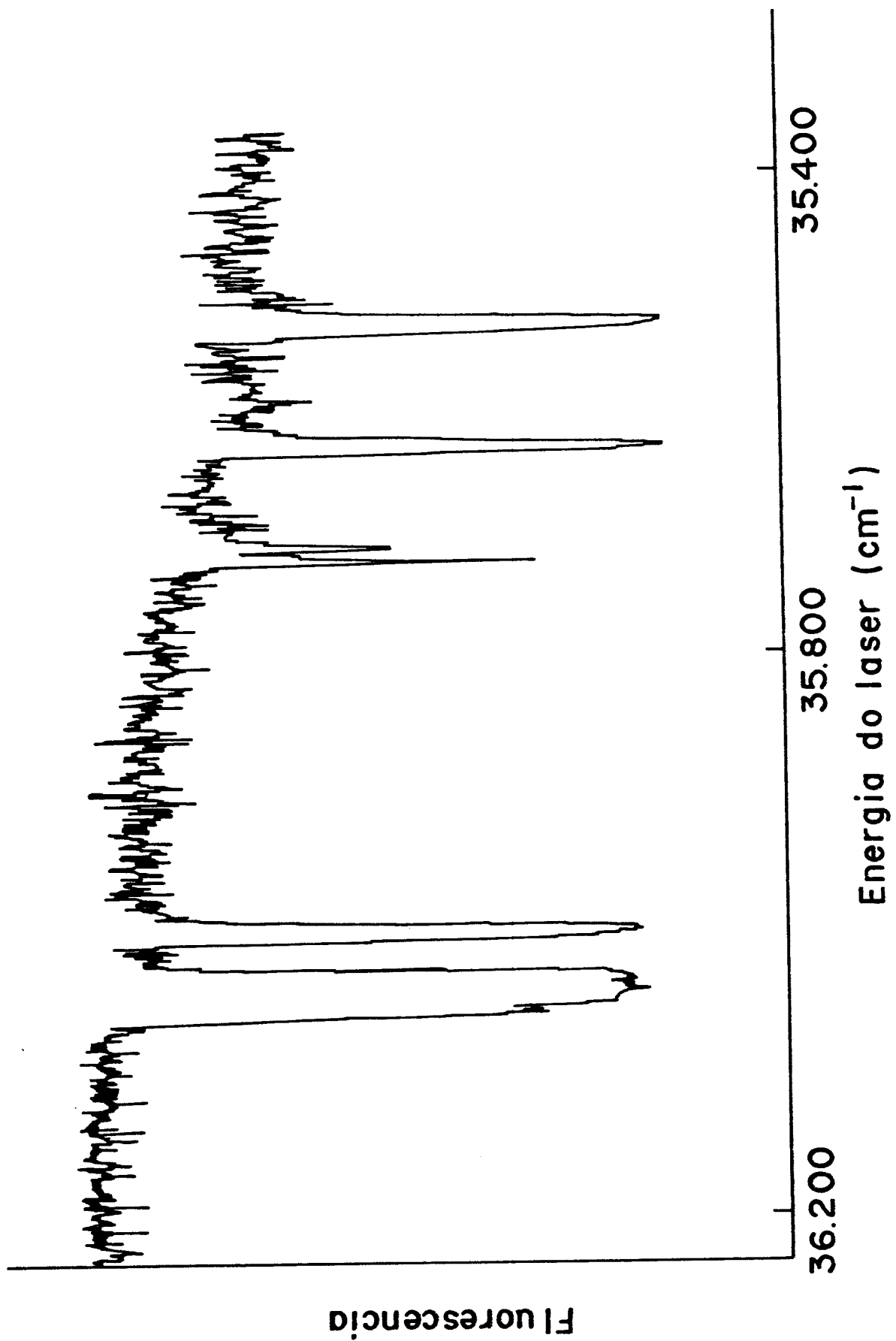


FIGURA 55: Espectro de excitação da amostra de GdAlO₃. Espectro obtido mediante à absorção de um único fóton (utilizando-se Rodamina 6G)

APENDICE

OUTROS TRABALHOS PUBLICADOS NO MESMO PERIODO
Two-photon absorption spectroscopy of Eu^{2+} ions in KCl and KI

Luiz A. O. Nunes, Franklin M. Matinaga, and Jarbas C. Castro
Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo,
Caixa Postal 369, 13.560 São Carlos, São Paulo, Brazil

(Received 28 May 1985)

Two-photon absorption (TPA) spectroscopy is used to study $f \rightarrow f$ transitions in europium as an impurity in KCl and KI. The spectrum of the transition from the ground state ($^8S_{7/2}$) to the excited ($^6P_{7/2}$) state consists of four sharp absorptions as predicted by group theory for a $J = \frac{7}{2}$ level with C_{2v} local symmetry. The transition to the $^6P_{5/2}$ state is not present in both samples, in spite of the excellent signal-to-noise ratio of the data. We do not understand this point. We also show in this paper that TPA spectroscopy of the $f \rightarrow f$ transitions of Eu^{2+} is an excellent way to study the aggregated phases of divalent ions in alkali halides. The spectra show very distinct absorptions due to each of the three aggregated phases of Eu^{2+} in KCl as opposed to the one-photon absorption and fluorescence of the $4f^65d$ transition where the broad bands make the analysis of the aggregated phases difficult.

I. INTRODUCTION

The transitions between levels of the $4f^7$ configuration of Eu^{2+} doped crystals have been the subject of several studies.¹⁻⁶ Two-photon absorption (TPA) is a more suitable spectroscopy for studying these transitions because they are parity-forbidden for one-photon absorption. Moreover, $4f^7$ transitions overlap in most crystals with one-photon-allowed strong absorption to the $4f^65d$ configuration. The low-lying excited states of the $4f^7$ configuration of Eu^{2+} (the $^6P_{7/2}$ and $^6P_{5/2}$) in CaF_2 and SrF_2 were first observed with TPA by Fritzier and Schaak,^{1,2} and recently, in a comprehensive paper, Downes and Cordero-Montalvo³ reported the observation of several new levels of the $4f^7$ configuration of Eu^{2+} in CaF_2 and SrF_2 . They also presented a theoretical analysis of the energy levels and their relative intensities. In some crystals, the low-lying levels of the $4f^7$ configuration lie just below the onset of the $4f^65d$ one-photon absorption edge. This fact allowed the early observation of the $^6P_{7/2}$ and $^6P_{5/2}$ levels of the $4f^7$ configuration of Eu^{2+} in KMgF_2 ,⁴ alkaline-earth sulfates,⁵ and ternary alkaline-earth aluminum fluorides.⁶

In the present work we use two-photon absorption spectroscopy to study some $4f^7$ levels of Eu^{2+} in KCl and KI. In those crystals, the local symmetry of the Eu^{2+} is C_{2v} (Ref. 7) because of the presence of a charge-compensating cation vacancy in the neighborhood of the europium ion forming an Eu^{2+} -cation-vacancy dipole. The experimentally observed spectra corresponding to the transition from the ground state $^8S_{7/2}$ to the $^6P_{7/2}$ level are composed of four absorptions as predicted by group theory for a $J = \frac{7}{2}$ level in a crystal field with C_{2v} symmetry. The transitions from the ground state to the $^6P_{5/2}$ level are not present in the spectra of any of the crystals studied here, regardless of the excellent signal-to-noise ratio of the data. This observation is not understood.

We show also in this paper that the two-photon absorp-

tion spectroscopy of these $f \rightarrow f$ transitions in Eu^{2+} provides a unique way for studying the formation of precipitated phases of Eu^{2+} . The TPA spectra of samples of KCl annealed at different conditions show that the precipitated phase of Eu^{2+} can take three different structural forms. The different phases present very distinct two-photon absorptions. The first phase is the well-known metastable phase⁸ recently shown to be due to dimer formation.⁹ The presence of this phase is evident in the TPA spectrum of KCl: Eu^{2+} samples by three absorptions in the neighborhood of the single-ion absorptions. The second phase is manifest if the samples are annealed below 150°C. The presence of this phase is evident in the TPA spectrum by a set of six sharp lines on the low-energy side of the single-ion absorptions. A third aggregated phase, distinct from the previous one, is observed if the samples are annealed above 250°C. The presence of this phase is evident in the TPA spectrum by a broad absorption in the high-energy side of the single-ion absorptions.

II. EXPERIMENT

The blue fluorescence of the $4f^65d$ transition (at approximately 420 nm) was used to monitor the two-photon absorption, as indicated in the energy-level diagram in Fig. 1. No fluorescence is observed directly from the $4f^7$ excited states. Instead, the excitation is transferred completely to the overlapping $4f^65d$ band via odd-parity optical phonons, followed by a fluorescence at 419 nm for KCl and 427 nm for KI. The fluorescence yield is essentially unity because of the large energy gap (24000 cm^{-1}) separating the lowest excited state from the ground state. Consequently, the fluorescence intensity is proportional to the two-photon absorption.

The experimental setup is shown in Fig. 2. The laser source is a home-made pulsed dye laser of the Littman type,¹⁰ modified to include a prism beam expander within the cavity. The dye laser is pumped by the second har-

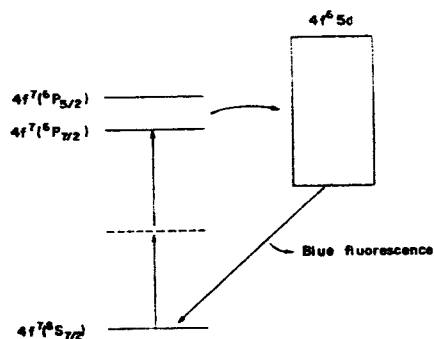


FIG. 1. Energy-level diagram for Eu^{2+} in alkali halides showing the two-photon excitation of the ${}^6P_{7/2}$ level and the decay through the overlapping $4f^65d$ state.

monic of a Nd:YAG laser. The dye laser has a single amplifier to achieve powers in the MW range. Typical characteristics of the laser are pulse duration, 5 nsec; repetition rate, 10 Hz; peak power 1 MW; and linewidth, 0.1 cm^{-1} . The dye used was oxazin 725, which has a scanning range from 690 to 750 nm. The wavelength was measured with a half-meter calibrated grating monochromator. The photomultiplier was an ITT FW 130 and the signal was amplified by an ORTEC model 454 preamplifier. A home-made data acquisition system¹¹ was used to collect the data, to vary the wavelength of the laser, to average the data, and to display the spectrum on an oscilloscope screen.

The Eu^{2+} -doped KCl and KI samples were grown in our institution by the Czochralski method under a controlled (dry argon) atmosphere. The doping with europium was achieved by the addition in the melt of EuCl_2 in the KCl samples, and EuI_2 in the KI samples. The euro-

pium concentration in the crystals measured was in the range of 300 ppm. A liquid-helium dewar was used to cool the crystals to nitrogen or helium temperatures.

III. RESULTS

Figures 3 and 4 show the TPA spectrum of the transition from the ground state ${}^8S_{7/2}$ to the ${}^6P_{7/2}$ state in $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{KI}:\text{Eu}^{2+}$, respectively, at liquid-nitrogen temperature. The sample was quenched at 600°C for one hour just before the data were taken. The spectrum comprises four sharp lines, as predicted by group theory, for a $J = \frac{7}{2}$ level in a C_{2v} local symmetry, assuming that the degeneracy of the ground state is not raised by the crystal field. All four lines have also the same representation E'' of the C_{2v} group and no polarization effect was observed in its relative intensity of absorption.

The TPA spectrum does not show any structure in the energies corresponding to the ${}^6P_{5/2}$ absorption (approximately 27900 cm^{-1}) in linearly polarized or circularly polarized light. For both samples the spectra were taken in the range of 26600 to 28600 cm^{-1} in an attempt to find any structure that could be assigned to this transition. The signal-to-noise ratio in our data (approximately 100) is enough to show absorption 100 times weaker than the absorption to the ${}^6P_{7/2}$ level. In samples of $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$, the two-photon absorption³ assigned to the ${}^6P_{5/2}$ is only ten times weaker than the absorption to the ${}^6P_{7/2}$. We do not understand why the ${}^6P_{5/2}$ transition is not present in the TPA spectrum of both crystals studied here, since in this case a local symmetry lower than the O_h symmetry in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ could only make the transition stronger.

The presence of a charge-compensating vacancy in the neighborhood of the Eu^{2+} allows the ion to diffuse through the lattice. It is well known that in aged crystals

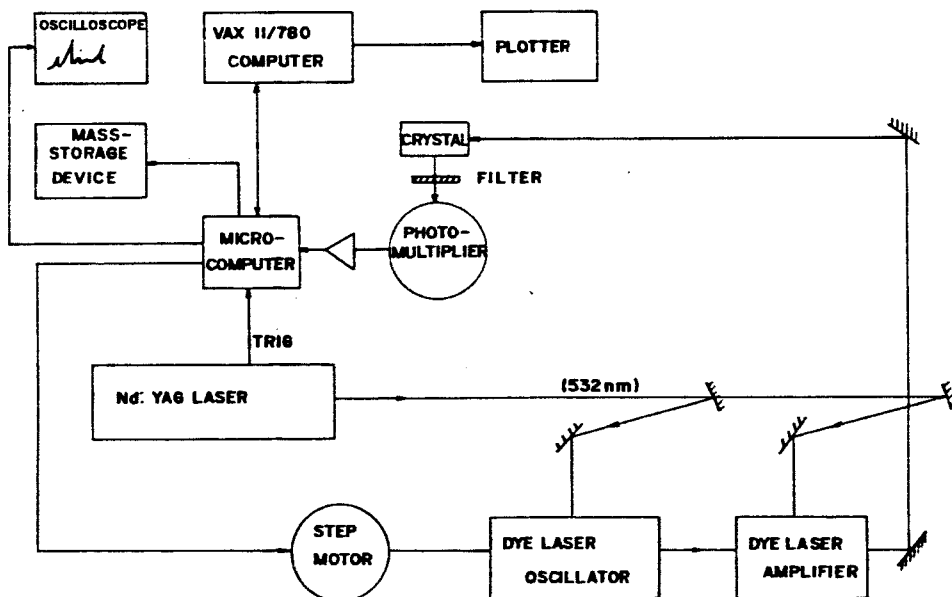


FIG. 2. Experimental arrangement.

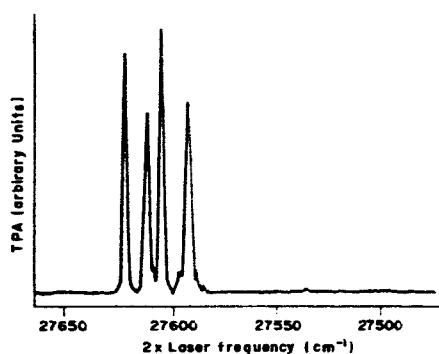


FIG. 3. Experimental two-photon absorption spectra of freshly quenched samples of KCl doped with 310 ppm of Eu^{2+} , showing the ${}^6P_{7/2}$ absorptions. The polarization is along [100] and the temperature of the sample is 77 K.

the ions diffuse to form precipitated phases.⁸ We studied the TPA spectra of these precipitated phases in KCl. The samples were quenched at 600°C for one hour and subsequently annealed at temperatures ranging from room temperature to 250°C for several hours before the data were taken. We found that three different precipitated phases could be formed.

The first precipitated phase appears very quickly and, in fact, its presence is seen even in quenched samples if the cooling of the samples from 600°C to room temperature is not fast enough. In Fig. 5 we show the TPA spectrum for a sample with this type of precipitated phase. The signature of the first phase in the TPA spectrum is the three sharp absorptions at 27595.4, 27585.8, and 27581.0 cm^{-1} . This phase was obtained by simply quenching the sample and letting it cool slowly to room temperature in the alumina boat in which it was heated. This procedure can be compared to the one we adopted to obtain the data in Fig. 3, where the sample was cooled to room temperature by dropping it onto a copper block. These lines are present even when the samples are

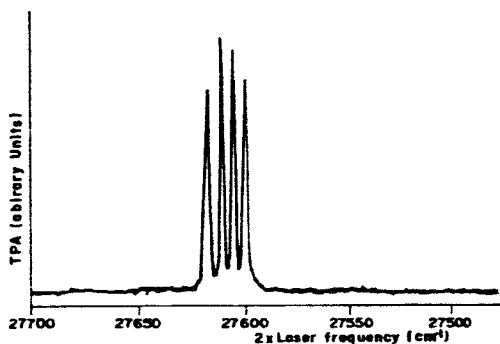


FIG. 4. Experimental TPA spectrum of freshly quenched samples of KI doped with 300 ppm Eu^{2+} showing the ${}^6P_{7/2}$ absorptions. Polarization and temperature of the sample are the same as in Fig. 3.

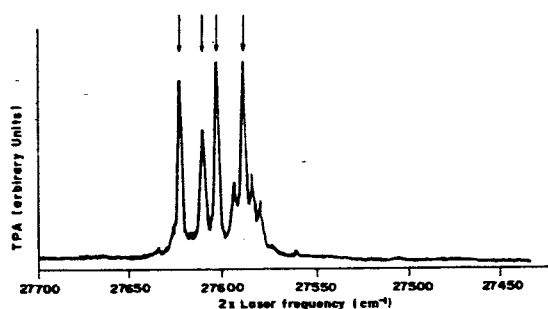


FIG. 5. Experimental TPA spectra of the ${}^6P_{7/2}$ levels of $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ in the first aggregated phase. The temperature of the sample, concentration, and polarization are the same as in Fig. 3. The arrows indicate the single-ion absorptions. The three absorptions at 27595, 27585, and 27581 cm^{-1} are the signature of this aggregated phase in the TPA spectrum of the ${}^6P_{7/2}$ transition.

quenched for longer periods of time. The intensities are dependant on the rate at which the sample is cooled to room temperature after being quenched. This precipitated phase is metastable and, as we will see in the next paragraph, evolves into different and more complex phases as the sample is annealed. Recently, it was shown that this phase is due to the formation of dimers of divalent ions.⁹

The second type of precipitated phase appears when the sample is annealed for several hours at temperatures below 150°C. Figure 6 shows the spectrum of the sample with this type of precipitated phase. The signature of this phase in the TPA spectra is a set of six absorptions in the low-energy side of the single-ion absorption. After annealing at 50°C for 200 hours, the samples of KCl doped with 310 ppm of Eu^{2+} ions show an integrated intensity for the absorption due to this phase twice as intense as the single-ion absorption. It is interesting to note that the first phase coexists with this second phase, but for sam-

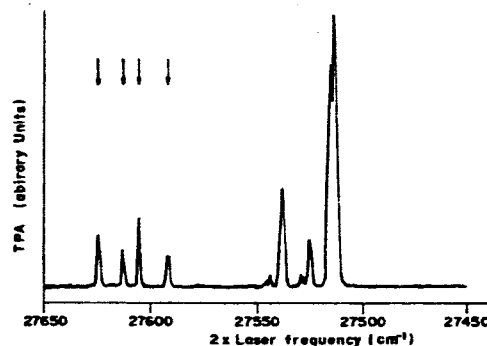


FIG. 6. Experimental TPA spectrum of the ${}^6P_{7/2}$ levels of $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ annealed at 50°C for 400 hours. The concentration of Eu^{2+} , the temperature of the sample, and the polarization are the same as in Fig. 3. The arrows indicate the single-ion absorptions. The six absorptions in the low-energy side of the single-ion absorptions are the signature of this phase.

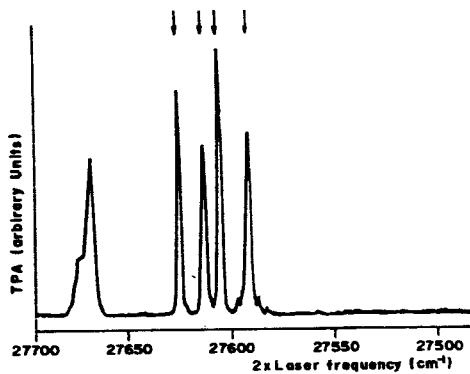


FIG. 7. Experimental TPA absorption spectra of KCl (Eu^{2+}) annealed at 250°C for 183 hours. The impurity concentration, temperature of the sample during the data taking, and polarization are the same as in Fig. 3. The arrows indicate the single-ion absorptions. The broad band, composed of two absorptions at approximately 27675 cm^{-1} , is the signature of this phase in the TPA spectrum.

ples annealed for long periods of time (400 h) at 50°C , the first phase converts completely to the second phase (this is the case in Fig. 6). This precipitated phase is destroyed if the sample is heated above 150°C . This has been observed before by optical absorption and ascribed to the so-called Suzuki phase of divalent europium in a potassium chloride host with the stoichiometry $6\text{KCl}\cdot\text{EuCl}_2$.¹²

A third precipitated phase appears if the samples of $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ are annealed at 250°C . The signature of this phase in the TPA spectrum is a relatively broad absorption at approximately 27675 cm^{-1} shown in Fig. 7. It should be noted that this phase does not evolve from the second phase, rather, it evolves from the first phase. This precipitated phase in $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ was reported¹³ to appear when the samples were annealed at 200°C . We found it more evident by annealing at 250°C . The phase is destroyed if the sample is heated above 350°C . In Table I we summarize the TPA energy of all transitions observed in single ions and in the precipitated phases.

IV. DISCUSSION

The TPA spectrum observed for the transition to the excited $4f^7(^6P_{7/2})$ state is in agreement with the group-theory prediction. The transition to the $4f^7(^6P_{5/2})$ is not observed. This means that it is at least 100 times weaker than the transition to the $^6P_{7/2}$. Some of the possible explanations for the nonobservation of the $^6P_{5/2}$ transitions follow: (1) The $^6P_{5/2}$ level may mix so well with the $4f^65d$ that its lifetime becomes short enough that the linewidth is broadened and becomes indistinguishable from the superposed absorption of the $4f^65d$ level. The strong mixing between the $^6P_{5/2}$ and $5d$ levels may be induced by the vacancy associated with the Eu^{2+} in both KCl and KI. (2) To explain the Eu^{2+} TPA line intensity³

TABLE I. Energy of the $4f^7(^6P_{7/2})$ level of Eu^{2+} in KI and KCl and in the three different precipitated phases in KCl.

	Energy cm^{-1}
Quenched KI	27 624.0
	27 615.9
	27 608.9
	27 600.5
Quenched KCl	27 622.4
	27 611.2
	27 603.2
	27 587.9
KCl dimers	27 595.4
	27 585.8
	27 581.0
KCl annealed at 50°C	27 541.0
	27 534.5
	27 526.4
	27 522.3
	27 513.2
	27 511.2
KCl annealed at 250°C	27 677.6
	27 664.2

in CaF_2 and SrF_2 it was necessary to include higher-order terms (third- and fourth-order terms) in the two-photon operator. The inclusion of third-order terms involving the spin-orbit interaction predicts a relative intensity of more than 100 for the $^6P_{7/2}$ line strength compared to the $^6P_{5/2}$ (see Fig. 6 in Ref. 3). This prediction is not observed³ in CaF_2 and SrF_2 , but may explain why in KCl and KI the $^6P_{5/2}$ is not present in the spectrum. (It would be more than 100 times weaker and consequently below the noise of the data.)

Up to now, we have not been able to answer the question above. The second conjecture can be tested by studying the $^6D_{7/2}$ absorption, which also has a predicted³ large increase in the line intensity due to the inclusion of third-order terms.

TPA spectroscopy has been shown to be a unique way for studying precipitated phases of Eu^{2+} . The phases can be nicely seen with this technique. We are carrying out a study of the evolution of the line strength of the absorption in the different phases to positively define the stoichiometry of each phase.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Brazil), the Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (Brazil), and the Financiadora de Estudos e Projetos (Brazil). We are grateful to Professor Milton F. de Souza and José Pedro Andreeta for kindly growing the samples of $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{KI}:\text{Eu}^{2+}$ used in this work.

- ¹U. Fritzier and G. Schaak, *J. Phys. C* 9, L23 (1976).
²U. Fritzier, *Z. Phys.* B27, 289 (1977).
³M. C. Downes and C. D. Cordero-Montalvo, *Phys. Rev. B* 28, 4931 (1983).
⁴N. Bodrug, E. G. Valyashko, V. N. Mednikova, D. T. Sviridov, and R. K. Sviridov, *Opt. Spectrosc.* 34, 176 (1973).
⁵F. M. Ryan, M. Lehmann, D. W. Feldmann, and J. Murphy, *J. Electrochem. Soc.* 121, 1475 (1974).
⁶M. V. Hoffman, *J. Electrochem. Soc.* 119, 905 (1972).
⁷W. E. Bron and W. R. Heller, *Phys. Rev.* 136, A1433 (1964).
⁸J. S. Dryden and G. G. Harvey, *J. Phys. C* 2, 603 (1959).
⁹A. Munoz F., E. Cabrera B., H. Riveros R., Marco Patron, and J. Rubio O., *Phys. Rev. B* 31, 8196 (1985).
¹⁰Michael G. Littman and Harold J. Metcalf, *Appl. Opt.* 17, 2224 (1978).
¹¹Luiz A. de O. Nunes, Franklin M. Martinaga, and Jarbas C. Castro, *Rev. Sci. Instrum.* 55, 1880 (1984).
¹²J. Rubio O., H. Murrieta S., and J. Hernández A., *Phys. Rev. B* 24, 4847 (1981).
¹³F. J. López, H. Murrieta S., J. Hernández A., and J. Rubio O., *Phys. Rev. B* 22(12), 6428 (1980).

Two-photon absorption spectroscopy of precipitated phases of Eu^{2+} in KCl single crystals

Franklin M. Matinaga, Luiz A. O. Nunes, Sérgio C. Zilio, and Jarbas C. Castro

Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 369, 13560 São Carlos, São Paulo, Brazil

(Received 6 July 1987)

Two-photon absorption (TPA) spectroscopy is used to study the aggregation kinetics of Eu^{2+} in KCl single crystals at two different annealing temperatures. The sharp $f \rightarrow f$ transitions allow an easy observation of different precipitated phases of Eu^{2+} as opposed to the one-photon absorption and fluorescence of the $4f^65d$ transition, where overlapping bands make the analysis of the aggregated phases difficult. Since it is possible to measure the precipitated phases simultaneously, this technique is better than previous techniques used to study the first aggregation products and that detect only the impurity-vacancy ($I-V$) dipole concentration. The order of the kinetics equation has been established for two types of clusters. We also report the TPA spectrum of the Suzuki phase.

MS code no. BG3623 1987 PACS number(s): 78.50.Ec, 42.65.-k

I. INTRODUCTION

Alkali halide crystals doped with M^{2+} impurities present charge-compensating vacancies, which, at room temperature, are close to the impurities forming the so-called impurity-vacancy ($I-V$) dipole. The strong elastic and electric interactions among dipoles enable the formation of precipitated phases which has been the subject of several investigations during the last two decades. Dryden and co-workers^{1,2} were the first to analyze the kinetics of dipole aggregation by means of the dielectric absorption technique. They came to the conclusion that the initial stage of the aggregation process was governed by a third-order kinetics law, meaning that the first aggregation product is a trimer formed directly from three $I-V$ dipoles. This conclusion raised some criticism due to the low probability of three-body encounters compared to two-body encounters. A few years later, Unger and Perinan^{3,4} have established, by analyzing the original data of Dryden as well as their own, that the aggregation process at the first stage starts with dimer formation. In order to do so, they included a dissociation term in the second-order kinetics equation. This back term appears to be quite important to the analyses of clustering and if neglected without a strong physical basis, misleading results could be obtained. Anyway, there was a controversy concerning the products in the aggregation process. Several authors⁵⁻⁷ have reported they are dimers, while evidence has also been gathered to show that trimers are the predominant clusters formed.⁸ Recently, in a comprehensive paper, Rubio and co-workers⁹ performed electron-paramagnetic-resonance (EPR) measurements to study the evolution of dipole concentration as a function of the annealing time at several different temperatures and concentration. Their results indicate unambiguously that dimers are really the complexes which are formed during the very initial stage of the clustering process.

That the controversy has lasted so long is due to the fact that the techniques employed to study the aggregation process such as EPR and ionic thermocurrent (ITC)

measure only the concentration of isolated $I-V$ dipoles and not the aggregation products. On the other hand, one-photon absorption spectra show some change due to cluster formation but the strong overlapping of the broad bands make the analysis difficult. It was recently shown¹⁰ that two-photon absorption (TPA) spectroscopy provides a unique way for studying the formation of precipitated phases of Eu^{2+} . Each of these phases shows a group of lines in different regions of the spectrum, making the analysis of the clustering process easier. Figure 1 shows part of the energy-level diagram for Eu^{2+} as a dopant in alkali halides relevant to this work. Although the $4f^7$ and the broad $4f^65d$ configurations overlap in these crystals, the parity selection rule for TPA suppresses the strong electric-dipole-allowed $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ transition and sharp $4f^7 \rightarrow 4f^7$ lines are easily observed. Two-photon excitation spectra are measured by monitoring the violet fluorescence from the $4f^65d$ configuration. No fluorescence is observed directly from the $4f^7$ excited states. Instead, the excitation is transferred to the

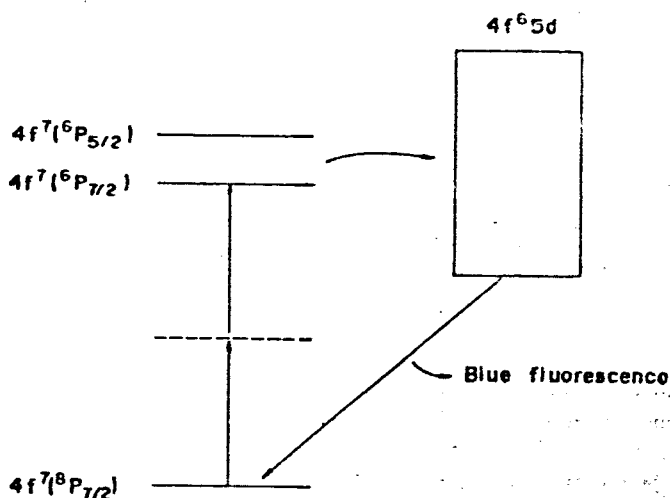


FIG. 1. Energy-level diagram for Eu^{2+} in the alkali halides showing the $^6S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ two-photon transition and the decay through the overlapping $4f^65d$ configuration.

overlapping $4f^65d$ band via odd-parity lattice vibrations, followed by the fluorescence around 4100 Å. The fluorescence yield is essentially unity because of the large energy gap ($24\,000\text{ cm}^{-1}$) separating the lowest excited state from the ground state. Consequently, the fluorescence intensity is proportional to the TPA.

In the present work, the transition from the ground state ($^8S_{7/2}$) to the first excited state ($^6P_{7/2}$) is used to monitor aggregation processes of Eu^{2+} in KCl. Although $4f$ electrons are shielded by $5s$ and $5p$ electrons, and consequently their sensitivity to change in the environment is small, the crystalline field is quite different for each type of cluster and as a result, each one of the phases has its own signature in the TPA spectrum. This signature is used to study the cluster formation for samples annealed at 50 and 250°C. In both cases absorption bands due to dimers and isolated $I-V$ dipoles are observed. Besides them, a trimer phase shows up in the former case while a 5-mer phase is detected in the latter. In order to establish the order of the clustering process a simple theory is presented in Sec. III. The evolution of the areas under the absorption bands as a function of the time for a specific annealing temperature gives the order of the kinetic equation for each process. The Suzuki phase in well-aged crystals is also reported.

II. EXPERIMENT AND RESULTS

The experimental apparatus and procedure have been fully described elsewhere^{10,11} and only a few details will be given here. The laser source is a home-made dye laser of the Littman type, modified to include an intracavity prism beam expander. The dye laser is pumped by the second harmonic of a Quanta Ray DCR-1 Nd:YAG (YAG denotes yttrium-aluminum-garnet) laser and its typical characteristics are pulse duration, 5 ns; repetition rate, 10 Hz; peak power, 1 Mw; and linewidth, 0.1 cm^{-1} .

The europium-doped KCl samples were grown in our institution by the Czochralski method under a controlled dry argon atmosphere. The doping with europium was achieved by the addition in the melt of EuCl_2 . The impurity concentration was determined from the one-photon absorption spectrum of the freshly quenched samples, employing a Cary model 17 spectrophotometer. The value is 310 ppm and holds for all data presented here. The TPA measurements were carried out at liquid-nitrogen temperature in a Janis 6DT dewar.

As-grown crystals without any previous thermal treatment show two groups of lines with centers of gravity, around 27540 and 27600 cm^{-1} . The latter is due, as seen in Fig. 2, to isolated $I-V$ dipoles and dimers¹⁰ and will be discussed in the next paragraph. The absorption bands around 27540 cm^{-1} disappear when the samples are annealed above 90°C and are ascribed to the so-called Suzuki phase of the divalent europium in the KCl host with the stoichiometry $6\text{KCl}\cdot\text{EuCl}_2$. This phase was first reported by Suzuki,¹² who has performed an extensive study by x-ray diffraction of the nature of the precipitates in the alkali halides. Later on, Rubio *et al.*^{13,14} have associated the changes of the optical absorption and luminescence spectra to this phase. Their

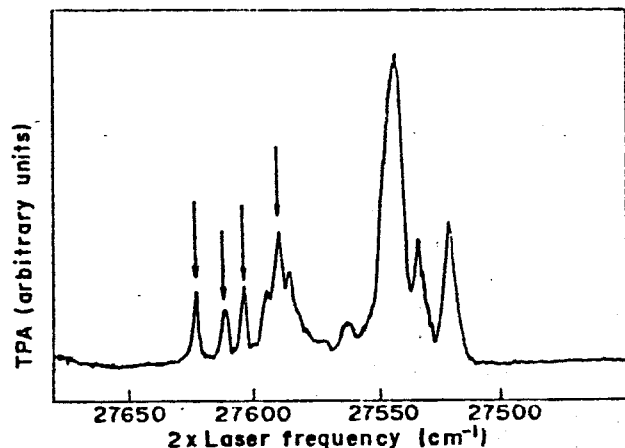


FIG. 2. Experimental TPA spectrum of well-aged samples of KCl doped with 310 ppm of Eu^{2+} showing the Suzuki-phase signature around 27540 cm^{-1} . The temperature of the sample is 77 K. The arrows indicate peaks corresponding to the isolated $I-V$ dipole.

results show that the thermal resolution takes places in a narrow range of temperatures (90–150°C) in agreement with our results. In Table I we summarize the peak positions of the bands ascribed to the Suzuki phase together with bands associated to other phases discussed next.

In order to study the formation of precipitated phases of Eu^{2+} in the potassium chloride host the as-grown crystal was always heated for one hour at 600°C and then quenched to room temperature by letting it cool down in the alumina boat in which it was heated. In this case the TPA spectrum presents absorption bands ascribed to both isolated $I-V$ dipoles and dimers¹⁰ as listed in Table I and shown in Fig. 3(a). The isolated $I-V$ dipole spectrum comprises four sharp lines as predicted by group theory for $J = \frac{7}{2}$ level in a C_{2v} local symmetry, assuming that the degeneracy of the ground state is not raised by the crystal field. All four lines have the same representation E'' of the C_{2v} group therefore no polarization effect is observed in their relative intensities. The weaker dimer lines do not show up when the sample is fast-quenched by dropping it onto a copper block, since this procedure guarantees the almost complete absence of clusters. However, the present work is concerned with higher-order aggregates and the absence of dimers is not relevant to the purpose of analysis, therefore we choose to quench the samples in the alumina boat. The quenched sample was then annealed at either 50 or 250°C in a home-made furnace and from time to time it was quenched to room temperature and inserted into the dewar in order to collect the TPA spectrum. Figure 3 shows the evolution of the TPA spectrum as a function of the annealing time for samples kept at 50°C. The measurements were carried out for 12 aging times but only four of them are shown. For aging times above 250 h, an almost complete conversion to a new phase occur. The spectrum in this case presents a group of lines between 27500 and 27550 cm^{-1} , the same region where the absorption bands of the Suzuki phase occur. However, it should be pointed out that the number and positions of the lines are different in these two cases, as is

TABLE I. TPA lines for Eu^{2+} in KCl depending on the thermal treatment given to the crystal, as well as their assignment in terms of the cluster order n .

Thermal treatment	Peak position (cm^{-1})	n
Quenched from 600°C	27 622	1
	27 611	
	27 603	
	27 588	
Slow quenched from 600°C	27 595	2
	27 586	
	27 581	
	27 541	
Annealed at 50°C	27 541	3
	27 534	
	27 526	
	27 522	
	27 513	
	27 511	
Annealed at 250°C	27 677	5
	27 664	
	27 664	
Well aged at room temperature	27 559	Suzuki phase
	27 544	
	27 534	
	27 521	

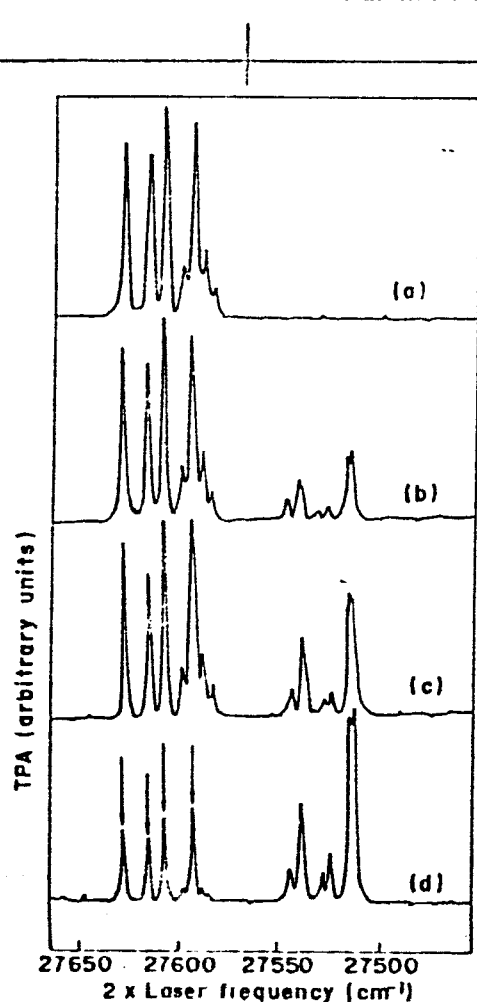


FIG. 3. Evolution of the TPA spectrum for Eu^{2+} in KCl as a function of the aging time for quenched samples kept at 50°C. The figure shows only four representative times: (a) $t=0$ h, (b) $t=150$ h, (c) $t=183$ h, and (d) $t=263$ h. The isolated $I-V$ dipole bands are indicated by arrows.

the general shape of the spectrum. This suggests that the precipitated phase formed when the samples are kept at 50°C is not the same as the Suzuki phase. In the present case, the aggregate phase is destroyed if the sample is heated above 150°C.

Figure 4 shows the evolution of the TPA spectrum for samples annealed at 250°C for three out of the 13 aging times used to carry out the measurements. A new phase shows its signature as a relatively broad absorption at approximately $27\,670\text{ cm}^{-1}$. It should be noted that this phase does not evolve from the one formed at 50°C, rather it evolves from $I-V$ dipoles and dimers. This phase was reported¹⁴ to appear when the samples were annealed at 200°C and was ascribed to metastable $\{111\}$ and $\{310\}$ EuCl_2 -like plate zones. The phase is destroyed if the sample is heated above 350°C.

III. DISCUSSION

The TPA spectra of samples annealed at 50 and 250°C show two precipitated phases besides the absorption bands due to dimers and isolated $I-V$ dipoles. For both cases we write the equation describing the conservation of the europium ion concentration as

$$X_1 + 2X_2 + nX_n = N, \quad (1)$$

where X_1 , X_2 , and X_n are, respectively, the concentrations of monomers, dimers, and n -mers, and N is the concentration of Eu^{2+} in the KCl host lattice. Defining $X = X_1 + 2X_2$ and taking the derivative of (1) with respect to the time we have

$$\frac{dX}{dt} = -n \frac{dX_n}{dt} \quad (2)$$

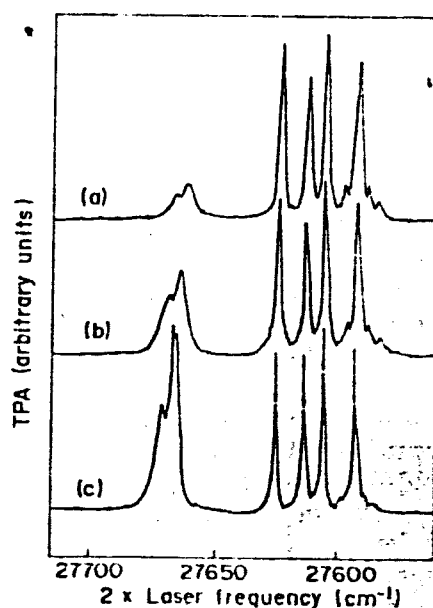


FIG. 4. Evolution of the TPA spectrum for Eu^{2+} in KCl samples kept at 200°C for three representative aging times: (a) $t=300$ h, (b) $t=360$ h, and (c) $t=470$ h. The arrows show isolated dipole lines.

A clustering process in which dipoles and dimers combine to form an n -mer may be expressed by a kinetic equation of the form

$$\frac{dX}{dt} = -aX^n + bX_n, \quad (3)$$

where the second term in the right-hand side takes into account the cluster dissociation. However, the measurements indicate that dX/dt goes to zero only when X goes to zero, i.e., there is no plateau in the aging curve. This means that the dissociation term is negligibly small and from now on we consider $b=0$. Indeed, the possibility of complete conversion of dimers and dipoles to these two kinds of aggregates for sufficiently long aging times was previously shown.¹⁰ The combination of (1)–(3) gives a kinetic equation describing the formation of the precipitated phases:

$$\frac{dX_n}{dt} = \frac{a}{n}(N - nX_n)^n. \quad (4)$$

Considering $X_n(t=0)=0$, the integration of Eq. (4) gives

$$\frac{nX_n(t)}{N} = 1 - [1 + a(n-1)N^{n-1}t]^{1/(1-n)}. \quad (5)$$

In order to find the values of n and a , the time evolution of the areas under the cluster absorption bands is needed since the integrated absorption is proportional to nX_n . However, the experimental procedure does not allow us to find an absolute value for the TPA cross section since this value depends on several parameters such as the focalization of the laser beam on the sample. The spectrum at each aging time is obtained after moving the sample from the oven to the dewar and in this way cannot guarantee the same focalization condition. Therefore we decide to use the integrated absorption bands of dipoles and dimers as a normalizing factor. Let us call the area under the dipoles and dimers lines I , and the area under the cluster bands I_n . In this way, I and I_n are, respectively, proportional to X and nX_n . As the next step we will assume that the oscillator strengths in I and I_n are essentially the same, therefore $I + I_n$ is proportional to N , the concentration of Eu^{2+} in the KCl lattice. The left-hand side of Eq. (5) is $I_n/(I + I_n)$, i.e., the area of the cluster bands divided by the integrated absorption of all lines in the TPA spectrum. The experimental points corresponding to this ratio are plotted as a function of time in Fig. 5 for the annealing temperatures used in this work. The figure also shows the best fit to these points using the right-hand side of Eq. (5). The Eu^{2+} concentration N was determined by means of one-photon absorption spectroscopy, therefore the fitting gives us the values of a and n . In order to carry out this fitting, it is important to start with some realistic value for the parameter a . This value may be estimated from first principles if we assume that the energy necessary for the cluster formation is close to the energy of the thermal dissolution, i.e., $E \sim KT'$ where $T' \approx 150$ and 350°C for samples annealed at 50 and 250°C , respectively. In this way we can estimate the value of a according to the

we can

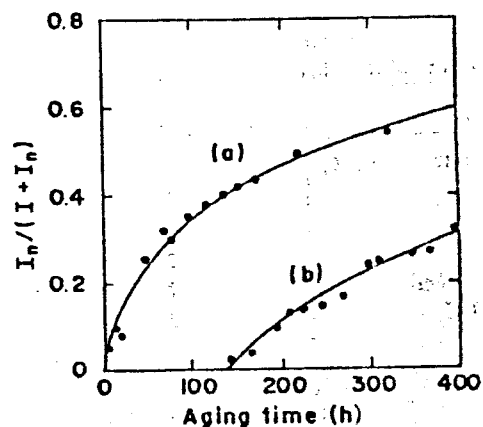


FIG. 5. Evolution of the cluster absorption band area relative to the integrated absorption of the TPA spectrum for samples kept at (a) 50°C and (b) 250°C . The solid lines are the best fitting to Eq. (5) with (a) $n=3$, $a=498 \text{ s}^{-1}$ and (b) $n=4$, $a=2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

equation

$$a = \tau^{-1} e^{-E/kT} \quad (6)$$

with $\tau = \tau_0 e^{-H/kT}$ and $\tau_0 = 3.7 \times 10^{-14} \text{ s}$ and $H = 0.68 \text{ eV}$ for Eu^{2+} in KCl.¹⁵ This gives us $a = 174$ and $2.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ as the estimated values for samples kept, respectively, at 50 and 250°C , which are close to the values obtained through the fitting procedure ($a = 498$ and $2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$).

For samples kept at 50°C our results indicate the formation of trimers evolving from isolated $I-V$ dipoles and dimers. Comparison of the spectrum of Fig. 2 with those of Fig. 3 led us to conclude that although the symmetry is quite different for Suzuki and trimer phases, the crystal field at the Eu^{2+} site has comparable strength in both cases, yielding groups of lines in the same region of the TPA spectrum. One-photon absorption and emission spectroscopy do not have enough resolution to distinguish between these two phases and as a consequence, the aggregation process for samples annealed at 50°C has already been ascribed¹³ to the Suzuki phase in contrast with the present results.

We have tentatively ascribed to a 5-mer the aggregation product of samples annealed at 250°C . This attribution must, however, be taken with some reservation for the time being due to the following reason. The luminescence spectra of Eu^{2+} in KCl for samples aged at 200°C show four bands which have been assigned¹⁴ to $I-V$ dipoles and dimers (419 nm), EuCl_2 -like plate zones parallel to $\{111\}$ and $\{310\}$ planes of the matrix lattice (439 and 478 nm, respectively), and the stable dihalide phase EuCl_2 (410 nm). Although we have taken the care of scanning a wide range of wave numbers, we could not observe the TPA excitation bands which give rise to the luminescence around 439 and 478 nm. Since we are normalizing the area of the cluster band to the total concentration of europium cations, Eq. (5) is not true if there is any absorption band missing. Indeed, the analysis of the time evolution of the luminescence spectrum indicates that the phase emitting at 410 nm evolves from an intermediate phase which is not observed in the TPA spec-

trum. This explains why the group of lines around $27\,670\text{ cm}^{-1}$ takes about 150 h to show up. There is one possible reason to explain why we did not see the TPA lines corresponding to the intermediate phase: they coincide with the isolated $I-V$ dipole lines. In terms of the configurational coordinate model, for this to happen we should have, for the intermediate phase, parabolas in the same positions as in the isolated Eu^{2+} case (same Q_0), but with different curvatures (flatter). The luminescence spectrum in this case shows a broader line displaced to longer wavelengths in agreement with Ref. 14, but the TPA spectrum shows the same absorption for both cases since the lines are zero-phonon emissions. Physically, this corresponds to the case where the environment around the Eu^{2+} does not change for the intermediate phase (same crystal field) but we have other types of phonons contributing to the position and width of the luminescence line. If this situation is really happening, the TPA lines of the intermediate phase coincide with the lines of the isolated $I-V$ dipoles and Eq. (5) is exactly true. Further investigation is still needed to clarify this point.

IV. CONCLUSION

The TPA spectrum for samples aged in a given temperature shows nonoverlapping groups of lines corresponding to different precipitated phases of Eu^{2+} . The number, strengths, and positions of the lines can be used in order to evaluate the local crystal field in the europium site as previously done in the CaF_2 host lattice.¹⁶

Since the absorption bands for different stages of aggregation are well apart in the TPA spectrum, it immediately follows that this technique makes the analysis of the clustering process easier when compared to the one-photon absorption and luminescence techniques where the broad bands overlap. We have identified the Suzuki phase and two other new phases tentatively ascribed to a 3-mer and 5-mer. The latter is still under investigation due to the nonobservation of any intermediate phase in the TPA spectrum. This technique can also be used to study the first aggregation products for fast-quenched samples aged at room temperature. In this case the TPA spectrum gives both the monomer (X_1) and dimer (X_2) concentration as a function of the aging time when the deconvolution of the respective spectra is carried out. The values of X_1 and X_2 obtained experimentally are then plugged into the kinetic equation and its order is automatically determined. The present work does not emphasize this point since it is well established by now that the first aggregation product is dimer.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Brazil), the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Brazil), and the Financiadora de Estudos e Projetos (Brazil). We are grateful to Professor Milton F. de Souza and José Pedro Andreeta for kindly growing the samples of KCl:Eu^{2+} used in this work.

¹J. S. Dryden and G. G. Harvey, *J. Phys. C* **2**, 603 (1959).

²J. S. Cook and J. S. Dryden, *Aust. J. Phys.* **13**, 260 (1960); *Proc. Phys. Soc. London* **80**, 479 (1962).

³S. Unger and M. M. Perlman, *Phys. Rev. B* **10**, 3692 (1974).

⁴S. Unger and M. M. Perlman, *Phys. Rev. B* **12**, 809 (1975).

⁵J. Garcin M., H. Hernández A., E. Carrillo H., and J. Rubio O., *Phys. Rev. B* **21**, 5012 (1980).

⁶M. Hartmanova, I. Thurzo, and S. Besedicova, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 587 (1977).

⁷A. L. Guerrero, S. C. Jain, and P. L. Pratt, *Phys. Status Solidi A* **49**, 353 (1979).

⁸S. W. S. McKeever and E. Lilley, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 885 (1982).

⁹A. Muñoz F., E. Cabrera B., H. Riveros R., M. Patrón, and J. Rubio O., *Phys. Rev. B* **31**, 8196 (1985).

¹⁰L. A. O. Nunes, F. M. Matinaga, and J. C. Castro, *Phys. Rev. B* **32**, 8356 (1985).

¹¹L. A. O. Nunes, F. M. Matinaga, and J. C. Castro, *Rev. Sci. Instrum.* **55**, 1880 (1984).

¹²K. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 67 (1961), and references therein.

¹³E. J. López, H. Murrieta S., J. Hernández A., and J. Rubio O., *Phys. Rev. B* **22**, 6428 (1980).

¹⁴J. Rubio O., H. Murrieta S., and J. Hernández A., *Phys. Rev. B* **24**, 4847 (1981).

¹⁵J. Hernández A., H. Murrieta S., P. Jaque, and J. Rubio O., *Solid State Commun.* **39**, 1061 (1981).

¹⁶M. C. Downer, C. D. Cordero-Montalvo, and H. Crosswhite, *Phys. Rev. B* **28**, 4931 (1983).

Temperature dependence of two-photon absorption linewidths of Eu^{2+} in CaF_2

Luiz A. O. Nunes, L. Ioriatti, Jarbas C. Castro, and S. C. Zilio

Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 369, 13560 São Carlos, São Paulo, Brasil

(Received 15 September 1987)

Two-photon absorption linewidths of $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ transitions in Eu^{2+} -doped CaF_2 are studied as a function of the temperature. Linewidths are shown to have a linear dependence on the occupation number of LO phonons (n_{LO}) of the CaF_2 lattice. This result is explained by means of the different polarizabilities of the ground and the excited states, which give rise to elastic phonon scattering. By using the polarizability of Eu^{2+} in EuF_2 we predict a slope for the linewidth $\Gamma(T)$ versus $n_{\text{LO}}(T)$ curve, which is in fairly good agreement with the experimental data. The linewidth at T close to zero is ascribed to inelastic phonon scattering which causes the $4f^7$ - $4f^65d$ configuration mixing. The theory also predicts a line shift proportional to the occupation number.

MS code no. BJJ696 1988 PACS number(s): 78.50.Fc, 42.65.Ft

Para. Ident

I. INTRODUCTION

Two-photon transitions between levels of the $4f^7$ configuration of Eu^{2+} were recently reported for a few alkaline-earth fluorides¹⁻³ and alkali-metal halides.⁴ Although the $4f^7$ and the broad $4f^65d$ configurations overlap in these crystals, the parity selection rule for two-photon absorption (TPA) suppresses the strong electric-dipole-allowed $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ transition and sharp $4f^7 \rightarrow 4f^7$ lines are easily observed. Measurements of the frequencies and relative intensities of these lines allow the calculation of free-ion and crystal-field parameters for the host lattice³ besides providing a unique way for studying the formation of precipitated phases of Eu^{2+} .⁴ According to Fig. 1, which shows part of a typical energy-level diagram for Eu^{2+} as a dopant in these crystals, two-photon excitation spectra are measured by monitoring the violet fluorescence from the $4f^65d$ configuration. No fluorescence is observed directly from the $4f^7$ excited states. Instead, the excitation is transferred to the overlapping $4f^65d$ band via odd-parity lattice vibrations, followed by the fluorescence around 4100 Å. Since the transfer mechanism involves phonons, it is strongly

dependent on the temperature and this dependence will be reflected in the lineshape.

In the present work, TPA spectroscopy is used to measure linewidths of $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ transitions in $\text{Eu}^{2+}:\text{CaF}_2$ as a function of temperature. This is, to the best of our knowledge, the first study of TPA linewidths of impurities in solids. The aim is to find out how lattice dynamics affects the $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ transfer mechanism. This has been ignored in previous works and no temperature dependence of TPA linewidths is reported in the literature. The experimentally observed spectra are presented in Sec. III. Linewidths show a linear dependence on the occupation number of LO phonons at 463 cm^{-1} in CaF_2 . This same sort of behavior has already been found in molecular mixed crystals⁵ and was explained by means of both Redfield⁶ and modified McCumber-Sturge⁷ theories. In this work, however, we present a different approach, based on the different polarizabilities of the Eu^{2+} in ground and excited states, in order to explain the above results. In this case, assuming the polarizability of Eu^{2+} in CaF_2 to be close to the one in EuF_2 and with the knowledge of the phonon dispersion relation in CaF_2 , we are able to find the slope of $\Gamma(T)$ versus $n_{\text{LO}}(T)$ curve without any adjustable parameter. Even with a few approximations the theoretical prediction agrees with the experimental result within 20%. The line shift as a function of the temperature is also predicted to be proportional to n_{LO} and is in agreement with the theories mentioned above. This approach based on the different polarizabilities is presented in Sec. III.

II. EXPERIMENTS AND RESULTS

The experimental apparatus and procedure have been fully described elsewhere^{4,8} and only a few details will be given here. The homemade dye laser of the Littman type with an intracavity prism expander is pumped by the second harmonic of a Quanta Ray DCR-1 neodymium:yttrium-aluminum-garnet (ND:YAG) laser and presents typical characteristics such as a peak power of 1 MW, a linewidth of 0.1 cm^{-1} , a pulse duration of 5 ns and a repetition rate of 10 Hz. The Eu^{2+} -doped CaF_2 was grown

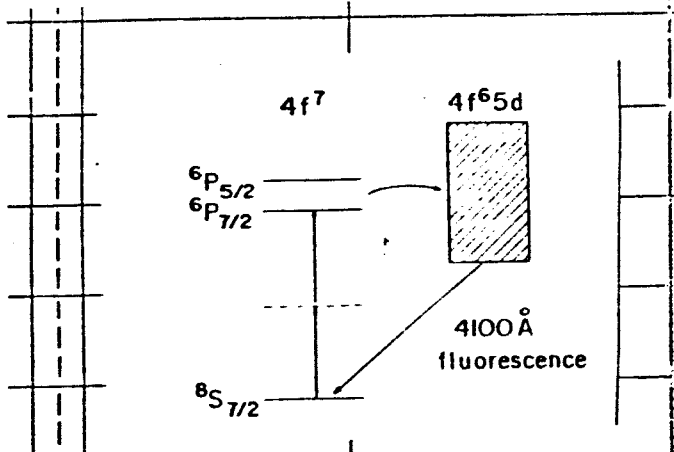


FIG. 1. Energy-level diagram for Eu^{2+} in CaF_2 showing the two-photon excitation of the $^6P_{7/2}$ level and the decay through the overlapping $4f^65d$ configuration.

by the Bridgman method under a controlled HF atmosphere and the doping with europium was achieved by the addition in the melt of 0.5 mol % of EuCl_2 . A Janis 6DT Dewar and a homemade temperature controller were used to cool the samples to constant temperatures in the range of 10–240 K.

Figure 2 shows TPA spectra of the transition from the ground $^8S_{7/2}$ state to the $^6P_{7/2}$ states in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ for three representative temperatures. The vertical scale indicates TPA intensities of the same internally consistent scale, with the Γ_8 line normalized to 1 at 77 K. The spectrum comprises three lines as predicted by group theory for a $J=7/2$ level in a crystal field with O_h symmetry. The main features of the spectra are the following: (1) At temperatures lower than 100 K the lines are very sharp and no sidebands are observed. This suggests that TPA in this case is essentially due to zero-phonon transitions. (2) As the temperature increases, all lines shift to lower frequencies, the linewidths increase, and the integrated absorptions remain approximately constant. (3) The background, which corresponds to $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ transitions, increases with the temperature.

Figure 3 shows the linewidth [full width at half maximum (FWHM)] of the Γ_7 transition as a function of the temperature. Since the other two lines have a similar behavior, they are not shown here. Below 100 K, linewidths are essentially unchanged. As shown in Fig. 4, the experimental data follows a curve $\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Gamma_1 n(\nu, T)$, where $n(\nu, T) = [\exp(-\hbar\nu/kT) - 1]^{-1}$ is the mean occupation number of phonons with

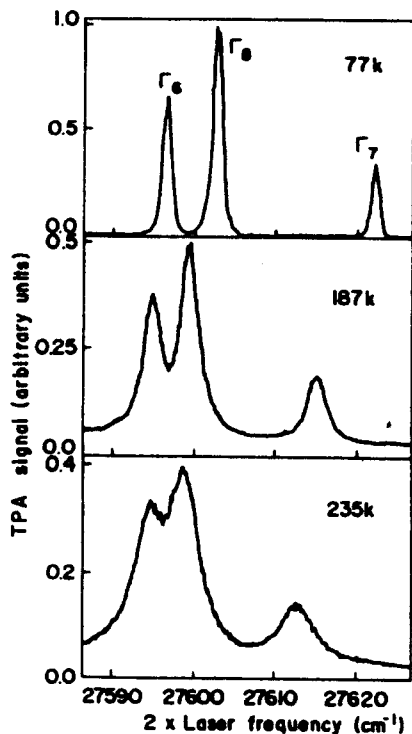


FIG. 2. Experimental TPA spectra of the $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ transition in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ at three representative temperatures.

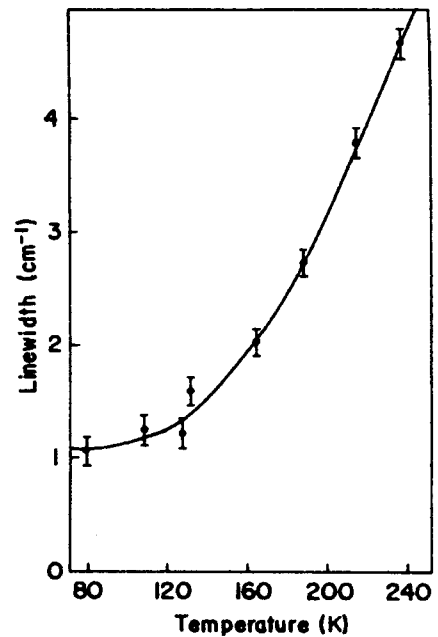


FIG. 3. Temperature dependence of the Γ_7 linewidth in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$. The solid line is the $\Delta\nu(T)$ curve discussed in the text.

frequency ν at the temperature T and Γ_0 is the linewidth at 0 K. The best fit to the data of Fig. 4 is achieved for $\Gamma_0 = 1.1 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu = 1.4 \times 10^{13} \text{ Hz}$. This frequency corresponds to that of LO phonons in the CaF_2 lattice.⁹

III. DISCUSSION

The narrow linewidths ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) of two-photon $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ transitions, and the absence of phonon sidebands associated to them, clearly suggest that the interaction of the europium ion with its neighbors is essentially

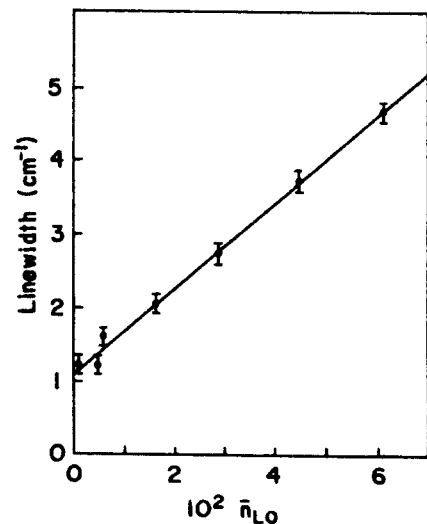


FIG. 4. Experimental linewidths plotted as a function of the occupation number of LO phonons in CaF_2 . The solid line is drawn for $\Delta\nu = 1.1 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 57 \text{ cm}^{-1}$, and $\nu_{\text{LO}} = 1.4 \times 10^{13} \text{ Hz}$.

the same for both ground and excited states and that these two-photon transitions represent zero-phonon lines. This is due to the fact that $4f^7$ electrons are shielded by $5s$ - and $5p$ -shells and therefore their coupling to the lattice is very weak in the sense that the initial and the final states differ very little in their sensitivity to change in the environment. Consequently, the Huang-Rhys parameter S is close to zero for upward $f \rightarrow f$ transitions.¹⁰ Moreover, the insensitivity of the linewidth, for temperatures below 150 K, can be taken as an experimental evidence that effects due to changes of the force constant between the impurity and the neighboring atoms, when the impurity undergoes an electronic transition, is not relevant for the present case. If there was any such change this effect would be observed due to the coupling of the impurity to even-parity acoustic phonons which are certainly present for $T < 150$ K. On the other hand, the centers of gravity of the $4f^7$ and $4f^65d$ configurations are relatively close for divalent ions allowing their coupling via odd-parity lattice vibrations. This effect is expected to be particularly important for the Eu^{2+} ion where the $4f^65d$ configuration is broadened by the crystal field and overlaps with the ${}^6P_{7/2}$ levels. Taking into consideration that the configuration $4f^65d$ is closer to the ${}^6P_{7/2}$ multiplet than to the ${}^8S_{7/2}$ ground state (see Fig. 1), the atomic polarizabilities of these two states are different and in this way it is plausible to expect that the dependence of the linewidth on the temperature has its origin on these different polarizabilities. As a first approximation, important effects associated with different polarizabilities have their origin in the coupling between different induced dipole moments and the local electric field. Both induced dipole and local field are produced by some vibrational configuration.

According to the above picture, optical phonons play a very important role in the absorption line-broadening mechanism since the opposite motion of neighbor ions produces intense polarization fields. In other words, the observed linewidths are expected, as a first approximation, to be dependent on the local-field fluctuations and therefore to exhibit a linear dependence on the optical-phonon density. As presented in Fig. 4, the experimental points are proportional to the occupation number of long-wavelength LO phonons ($\omega_{\text{LO}} \sim 463 \text{ cm}^{-1}$) of the CaF_2 lattice. When the linewidths are compared to curves describing the occupation number of TO ($\omega_{\text{TO}} \sim 260 \text{ cm}^{-1}$) modes, marked discrepancies are observed. Although group theory predicts the contribution of these phonons to the configurations mixing, and consequently to the line-broadening mechanism, the experimental evidence is that only LO phonons play an important role to the mechanism. We do not understand this point and further investigation is still needed to clarify it.

After this preliminary consideration, we will propose a model where the different atomic polarizabilities give rise to different contributions to the impurity-lattice interaction energy for a given vibrational configuration. This new contribution may be written as

$$H' = -\frac{1}{2}\alpha E^*{}^2 \quad (1)$$

where α stands for the change in the atomic polarizabilities between the states ${}^8S_{7/2}$ and ${}^6P_{7/2}$, and E^* is the local Lorentz field at the Eu^{2+} site. For long-wavelength LO modes, the Lorentz field is given by¹¹

$$E^* = -\frac{8\pi}{3} \left[\frac{f_i}{2\gamma v N \omega_0} \right]^{1/2} \sum_q \frac{q}{|q|} (a_q^\dagger + a_q), \quad (2)$$

where N is the number of unit cells, $v = 40.758 \text{ \AA}^3$ is the volume of one of these cells, and $\gamma^{-1} = \omega_0^2(1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0)/4\pi$ is the Fröhlich coupling parameter with $\epsilon_\infty = 2.05$ and $\epsilon_0 = 6.53$.¹²

Within the framework of the Franck-Condon approximation, where the two-photon transition operator is supposed to be independent on the vibrational coordinates, zero-phonon transitions are represented as in the central portion of Fig. 5, where $|\beta\rangle = |n_q\rangle$ denotes a stationary vibrational configuration with the europium ion in the ground state. As stated earlier, the interaction energy between the ion in the ${}^6P_{7/2}$ state and the lattice differs from that where the ion is in the ground state by the term given in Eq. (1). Since the vibrational configuration $|\beta\rangle$ is not an eigenstate of the Hamiltonian H' , it becomes unstable and therefore can be scattered to another configuration $|\beta'\rangle$ with the same energy. On the other hand, inelastic scattering processes starting from $|\beta\rangle$ must be followed by a change in the electronic configuration of the Eu^{2+} ion and in this case there is an atomic excitation transfer to the vibronic $4f^65d$ band with the emission of several types of phonons. Since this band goes from well below ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) to well above ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) the ${}^6P_{7/2}$ multiplet, these inelastic processes are expected to be nearly independent of the initial vibrational configuration $|\beta\rangle$ and consequently independent of the temperature. In this way, the temperature dependence of two-photon transitions observed in the experiment is due to the finite lifetime of the vibrational states, via elastic scattering of LO phonons. According

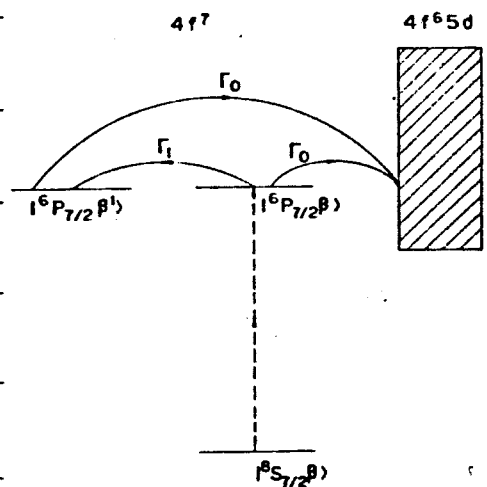


FIG. 5. Line-broadening mechanism proposed for $\text{Eu}^{2+}:\text{CaF}_2$. Γ_1 is the rate of the inelastic scattering while $\Gamma_0 \ll \Gamma_1$ takes into account inelastic processes.

to perturbation theory, the transition rate can be written as

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{2\pi}{\hbar^2} \left\langle \sum_{\beta} |\langle \beta | H' | \beta \rangle|^2 \delta(\omega_{\beta} - \omega_{\beta'}) \right\rangle_{th} \quad (3)$$

where $\langle \dots \rangle_{th}$ stands for the thermal average on the initial $|\beta\rangle$ states and Γ_0 is the temperature-independent transition rate corresponding to the inelastic excitation transfer to the $4f^65d$ band. For the temperature range used in the experiment the observed line shapes were essentially Lorentzians, in accordance with the homogeneous broadening predicted by Eq. (3). No experimental evidence was found for inhomogeneous broadening. The broadening mechanism is represented in Fig. 5, where Γ_1 stands for the elastic scattering.

The theoretical evaluation of the sloped $\Gamma(T) \times n(T)$ is carried out by combining Eqs. (1)–(3), which yields

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{2\pi}{\hbar^2} \left[\left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 \frac{\hbar\alpha}{2\gamma\nu\omega_0} \right]^2 \times \frac{1}{N^2} \sum_{q,q'} \frac{|q \cdot q'|}{|q| |q'|} \delta(\omega_q - \omega_{q'}(1+n_q)n_q) \quad (4)$$

Assuming a parabolic dispersion relation $[D(\omega)\alpha(\omega_0 - \omega)^{1/2}]$ for ω_q , which according to Elcombe and Pryor¹³ spans a range $\Delta\omega \sim 100 \text{ cm}^{-1}$, and neglecting this dispersion in the occupation number, Eq. (4) may be written as

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{2\pi}{\hbar^2} \left[\left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 \frac{\hbar\alpha}{2\gamma\nu\omega_0} \right]^2 \frac{1}{3} \frac{9}{8\Delta\omega} n_{LO}(T) \quad (5)$$

where the factor $\frac{1}{3}$ comes from the average over all possible scattering directions and the term $n_{LO}^2(T)$ is neglected when compared to $n_{LO}(T) \sim 10^{-2}$. The change in the polarizability of Eu^{2+} in CaF_2 may be estimated by multiplying its polarizability in EuF_2 (Ref. 14) ($\alpha_0 = 1.7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) by a factor of 3 corresponding to the decrease in the atomic separation. In this way we have

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{16}{27} \pi^3 \left[\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_{\infty}} \right]^2 \frac{(\hbar\omega_0)^2}{\hbar\Delta\omega} \left[\frac{\alpha}{\nu} \right]^2 = \Gamma_0 + 70n_{LO}(T) \quad (6)$$

The slope 70 cm^{-1} that we have found theoretically is in fairly good agreement with the experimental value (57

cm^{-1}) and turns out to be important evidence for the interpretation of the broadening mechanism due to elastic LO-phonon scattering. The theory described above may also be used to calculate the line shift $\delta\sigma$ as a function of the temperature. In order to do so, perturbation theory is used again and $\delta\sigma$ is given by

$$\delta\sigma = \langle \beta | H' | \beta \rangle / \hbar \quad (7)$$

The same approximations used to find $\Gamma(T)$ are employed to evaluate the matrix element in Eq. (7) and as a result we get

$$\delta\sigma = - \left(\frac{4\pi}{9} \right) \left| \frac{\alpha}{\nu} \right| \omega_0 \left[\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \left(\bar{n}_{LO} + \frac{1}{2} \right) = 54 \left(\bar{n}_{LO} + \frac{1}{2} \right) \quad (8)$$

The dependence of the ${}^6P_{7/2}$ multiplet center-of-gravity position as a function of the temperature given by Eq. (8) is the same as in Refs. 6 and 7. We may roughly compare the slope 54 cm^{-1} with our experimental data assuming that the center of gravity of the ${}^6P_{7/2}$ multiplet lies on the Γ_8^- line, which is doubly degenerate. Going from 77 K ($n_{LO} \sim 0$) to 235 K ($n_{LO} \sim 6.02 \times 10^{-2}$) this line shifts 3.9 cm^{-1} , which corresponds to a slope of 65 cm^{-1} , also in good agreement with the theoretical prediction.

IV. CONCLUSION

The linewidth of the ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ transition in Eu^{2+} -doped CaF_2 has been measured as a function of the temperature. The results show a linear dependence on the occupation number of LO phonons. We do not understand why TO phonons do not contribute to the broadening mechanism. The linear dependence is explained by means of the difference between the polarizabilities of ground and excited states, which give rise to a Hamiltonian describing the interaction between the impurity and the lattice. One advantage of such an approach is that it does not require any adjustable parameter in order to fit the experimental data. When compared to previous theories yielding the same temperature dependence, this Hamiltonian is also quadratic in the ion coordinates; therefore in this sense the theories are similar.

¹U. Fritzier and G. Schaak, J. Phys. C 9, L23 (1976).

²U. Fritzier, Z. Phys. B 27, 289 (1977).

³M. C. Dower, C. D. Cordero-Montalvo, and H. Crosswhite, Phys. Rev. B 28, 4931 (1983).

⁴L. A. O. Nunes, F. M. Matinaga, and J. C. Castro, Phys. Rev. B 32, 8356 (1985).

⁵W. H. Hesselink and D. A. Wiersma, Chem. Phys. Lett. 50, 51 (1977).

⁶P. de Bree and D. A. Wiersma, J. Chem. Phys. 70, 790 (1979).

⁷G. J. Small, Chem. Phys. Lett. 57, 501 (1978).

⁸L. A. O. Nunes, F. M. Matinaga, and J. C. Castro, Rev. Sci. Instrum. 55, 1880 (1984).

strum. 55, 1880 (1984).

⁹Phonon Dispersion Relations in Insulators, No. 10 of Springer Series in Solids-State Sciences, edited by H. Bilz and W. Kress (Springer-Verlag, Berlin, 1979), p. 124.

¹⁰Laser Spectroscopy of Solids, Vol. 49 of Topics in Applied Physics, edited by W. M. Yen and P. M. Selzer (Springer-Verlag, Berlin, 1981).

¹¹ $E^* = -(8\pi/3)P$ for LO phonons. See, for instance, J. M. Ziman in *Electrons and Phonons* (Oxford University Press, London, 1972).

¹²W. Hayes, *Crystals with the Fluorite Structure* (Oxford Uni-

**LINE SHIFT OF TWO-PHOTON TRANSITIONS OF Eu^{2+} IN CaF_2
AS A FUNCTION OF THE TEMPERATURE**

L. Ioriatti, Jarbas C. Castro, Luiz A. O. Nunes and S. C. Zilio

Instituto de Física e Química de São Carlos

Universidade de São Paulo

Caixa Postal 369

13560 - São Carlos - SP - Brazil

ABSTRACT

Line shifts of two-photon $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ transitions in Eu^{2+} -doped CaF_2 are studied as a function of the temperature. They show a linear dependence on the occupation number of LO phonons (n_{LO}) of the CaF_2 lattice. The proportionality constant agrees better than 10% with the theoretical value found previously.

We recently reported the results of two-photon absorption (TPA) spectroscopy of the $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ transition in Eu^{2+} -doped CaF_2 as a function of the temperature (1). The experimentally observed linewidths show a linear dependence on the occupation number of LO phonons (n_{LO}) at 463 cm^{-1} in the CaF_2 lattice. Although there are theories (2,3) to explain this sort of behavior also found in molecular mixed crystals (4), we presented a different approach, based on the different polarizabilities of the Eu^{2+} in ground and excited states, as an alternative way of explaining the results. This theory is very interesting in the sense that it is able to predict the slope of the linewidth $\Gamma(T)$ versus $n_{\text{LO}}(T)$ curve without the need of any adjustable parameter. Even with a few approximations, theory and experiment agree within 20%. As a by-product of this approach, the line shift is also predicted to be proportional to n_{LO} , in agreement with the theories mentioned above. However, using the same approximations employed to evaluate $\Gamma(T)$ we are able to find the proportionality constant in contrast with these previous treatments. According to Ref. 1, the line shift $\delta\sigma$ may be writing as:

$$\delta\sigma = -\left(\frac{8\pi}{9}\right)\left(\frac{\alpha}{v}\right)\omega_0\left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0}\right]\left(n_{\text{LO}} + \frac{1}{2}\right) \quad (1)$$

$$= -54\left(n_{\text{LO}} + \frac{1}{2}\right)$$

where $v = 40.758 \text{ \AA}^3$ is the volume of the CaF_2 unit cell, ω_0 is the frequency of LO phonons in this lattice, α stands for the change in atomic polarizabilities between the states $^8S_{7/2}$ and $^6P_{7/2}$ and $\epsilon_\infty = 2.05$ and $\epsilon_0 = 6.53$ are given in reference 5. In order to

estimate the value of α , we multiplied the polarizability of Eu^{2+} in EuF_2 ($\alpha_0 = 1.7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) by a factor of 3 corresponding to the decrease in the atomic separation.

In the present work, TPA spectroscopy is used to study the line shift behavior of $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ transitions in $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$ as a function of temperature. The results reported here are complementary to those of Ref. 1. The experimental apparatus and procedure have been fully described elsewhere (6,7) and no details will be given here. We are not concerned with the precise determination of transition frequencies but only with their relative positions as a function of the temperature. In order to achieve reliable results, the following conditions are required: 1) the dye laser must be mechanically stable in such way that for a given temperature, consecutive runs must reproduce identical spectra, with lines at the same positions and 2) every run has to start at the same frequency and span the same range. These requirements are satisfied by our experimental set up.

The experimental TPA spectrum of the $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ transition in $\text{Eu}^{2+} : \text{CaF}_2$ comprises three lines as predicted by group theory for a $J = 7/2$ level in a crystal field with O_h symmetry. As the temperature increases, all lines shift to lower frequencies in agreement with the negative signal of Eq. 1. On the other hand, the linewidths increase while the integrated absorptions remain approximately constant. Another feature of the spectra is that the background, which corresponds to $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ transitions, also increases with the temperature.

According to group theory, the central line (Γ_8^-) has a degeneracy 4 while the other two (Γ_6^- and Γ_7^-) have a degeneracy 2. Taking this fact into account we were able to evaluate the shift of the ${}^6P_{7/2}$ multiplet center-of-gravity as a function of the temperature. The result shown in Fig. 1 clearly confirms the linear dependence of $\delta\sigma(T)$ on $n_{LO}(T)$. Moreover, the experimental slope found from this figure is 50.4 cm^{-1} , which differs from the experimental one in less than 10%.

As a concluding remark, we have experimentally shown that the line shift behaves in the same way as the linewidth; both depend linearly on n_{LO} . The theory that we have presented in Ref. 1 gives the slopes of both curves with a good accuracy. An interesting feature of the spectrum that we intend to study next is the increase of the background with the temperature. In this case, both $4f^7$ and $4f^6 5d$ configurations are accessible by two photons and these two absorption channels may interfere, leading to an asymmetry of the line. This is the so-called Fano resonance (8). For Eu^{2+} , the $4f^7$ and $4f^6 5d$ configurations are mixed via odd-parity lattice vibrations and the line symmetry must be dependent on the temperature. In order to study this effect we are carrying out experiments on Eu^{2+} -doped $\text{KI}:\text{KCl}$ mixed crystals.

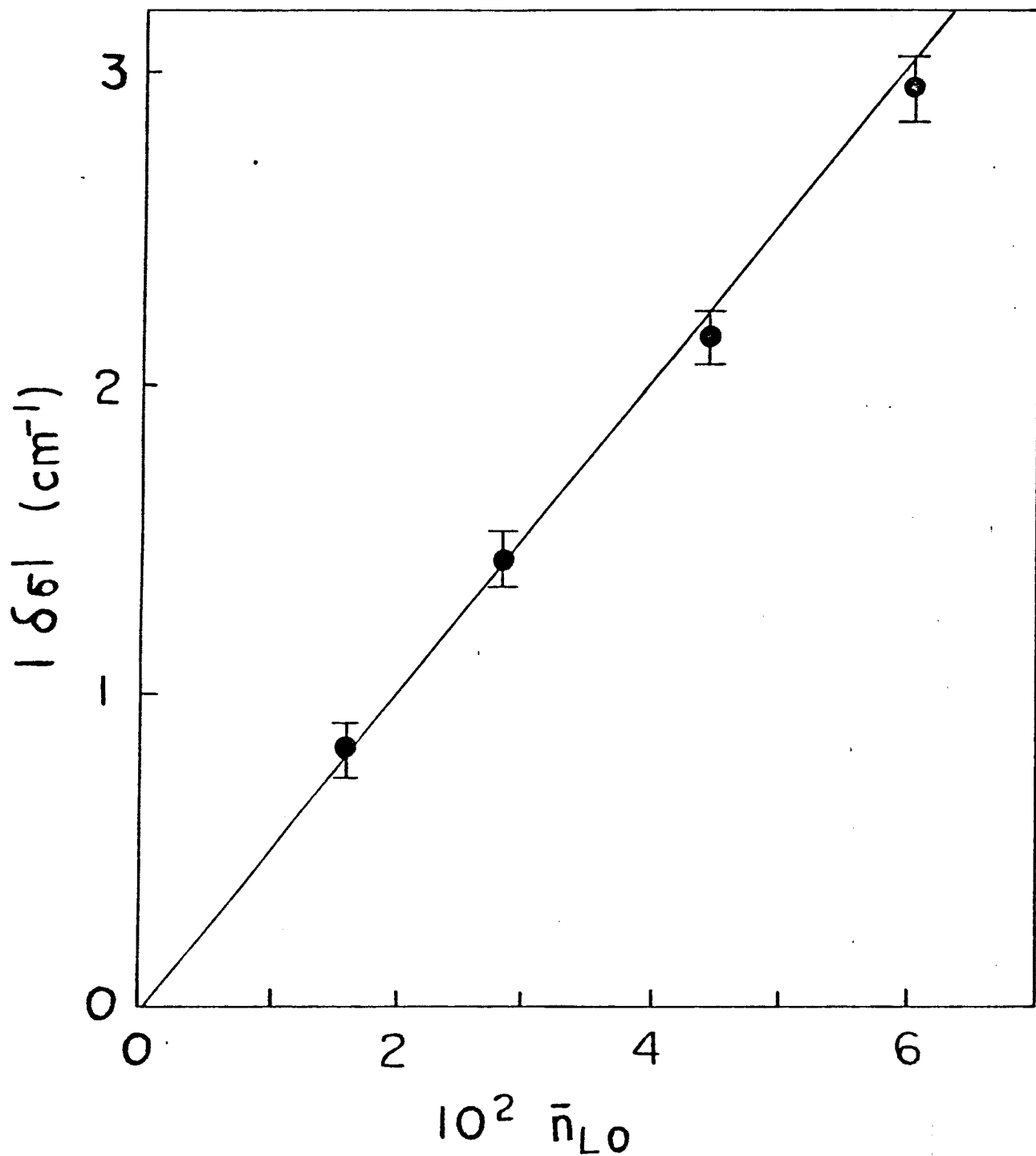


Figure Caption

Fig. 1 - Experimental line shift plotted as a function of the occupation number of LO phonons in CaF_2 . The solid line is drawn for $\nu_{LO} = 1.4 \times 10^{13}$ Hz and $\gamma = 50.4 \text{ cm}^{-1}$.

References

- (1) L. A. O. Nunes , L. Ioriatti , J. C. Castro and S. C. Zilio , Phys. Rev. B 37 (to appear).
- (2) P. de Bree and D. A. Wiersma , J. Chem. Phys. 70, 790 (1979)
- (3) G. J. Small , Chem. Phys. Lett. 57, 501 (1978).
- (4) W. H. Hesselink and D. A. Wiersma , Chem. Phys. Lett. 50, 51 (1977).
- (5) W. Hayes , *Crystals with the Fluorite Structure*, (Oxford University Press , London , 1974) pp . 6 , 48 and 49 .
- (6) L. A. O. Nunes , F. M. Matinaga and J. C. Castro , Phys. Rev. B 32, 8356 (1985).
- (7) L. A. O. Nunes , F. M. Matinaga and J. C. Castro , Rev. Sci. Instrum. 55, 1880 (1984).
- (8) U. Fano , Phys. Rev. 124, 1866 (1961).

REFERENCIAS

- 1 - Becquerel, J.; C. R. Acad. Sci. (142) 775, 779 - 1906
 Becquerel, J.; Le Radium (4) 49,57 - 1907a
 Becquerel, J.; Le Radium (4) 107,118 - 1907b
- 2 - Becquerel, J.; Le Radium (4) 328,339 - 1907c
- 3 - Becquerel, J.; Le Radium (5) 5,17 - 1908
 Becquerel, J.; Le Radium (6) 327,332 - 1909
 Becquerel, J.; Z. Physik (58) 205,216 - 1929
- 4 - Bethe, H.; Ann. Physik (3) 133,208 - 1929
 Bethe, H.; Z. Physik (60) 218,233 - 1930
- 5 - Spedding, F.; Phys. Rev. (58) 255,257 - 1940
- 6 - Freed, S.; Katcoff, S.; Physica (14) 17,28 - 1948
- 7 - Hellwege, K. H.; Z. Physik (133) 174,191 - 1952
 Hellwege, K. H.; Z. Physik (135) 92,100 - 1953
 Hellwege, K. H.; Z. Physik (135) 615,619 - 1953
 Hellwege, K. H.; Z. Physik (127) 513,521 - 1950
 Hellwege, K. H.; Z. Physik (143) 451,454 - 1955
- 8 - Judd, B. R.; Proc. Roy. Soc. (London) (A227) 552,563 -
 - 1955
 Judd, B. R.; Proc. Roy. Soc. (London) (A228) 120,128 -
 - 1955
- 9 - Frantz, L. M.; Appl. Opt. (3) 417,420 - 1964

- 10 - Spedding, F.; Daane, A. H.; The Rare Earths
Wiley, New York - 1961
- 11 - Henry, W. E.; Phys. Rev. (88) 559 - 1952
- 12 - Dieke, G. H.; Spectral and Energy Level of Rare Earth
Ions in Crystals, John Wiley, New York - 1968
- 13 - Dieke, G. H.; Spectroscopy of Trivalent Rare Earth
Proceeding of the Symposium on Optical
Masers, Brooklyn, N. Y. ; B. P. I. Press - 1963
Albertson, W. E.; Phys. Rev. (47) 370 - 1935
- *14 - Kiss, Z. J.; Divalent Rare Earth in CaF_2 as Optical
Maser Materials - Ohio State University - Edited by W. S. ←
C. Chang - 1963
- 15 - Ofelt, G. S.; J. Chem. Phys. (37) 511 - 1962
- 16 - Judd, B. R.; Phys. Rev. (127) 750 - 1962
- 17 - Riseberg, L. A.; Weber, M. J.; Prog. Opt. (14) 91 -
- 1976
- 18 - Carnal, W. T.; Energy Level Structure and Transition
Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 -
Argonne National Laboratory, Report (60.439)
- 19 - Hutchison, C.; J. Chem. Phys. (29) 750,754 - 1958
- 20 - Kiss, Z. J.; J. Chem. Phys. (38) 1479 - 1963
Kiss, Z. J.; J. Chem. Phys. (39) 3251 - 1963

- 21 - Wood D. L.; Kaiser; Phys. Rev. (126) 2087 - 1962
- 22 - Freed, S.; Spendding, F. H.; Phys. Rev. (34) 945 -
- 1929
- 23 - Dieke, G. H.; Leopold, L.; J. Opt. Am. (47) - 1957
- 24 - Cook, S. P.;
- 25 - Pkisis, A. H.; Crosswhite, H. M.; J. Chem. Phys. (47)
5083 - 1967
- 26 - Geller, S.; J. Chem. Phys. (24) 1236 - 1956
- 27 - Dalziel, J. A. W.; Welch, A. J. E.; Acta Cryst. (13)
956 - 1960
- 28 - Horneich, R. M.; Phys. Rev. B (16) 1112 - 1917
- 29 - Ohlmann, R. C.; Murphy, J.; Technical Report - Westing
House Laboratoire - 1967
- 30 - Scheel, H. J.; Cryst. Growth (13/14) 560 - 1972
- 31 - Cook, D. C.; Cashion, J. D.; J. Phys. C (9) L97 - 1976
- 32 - Antonov, V. A.; Arsenev, P. A.; Phys. Stat. Sol. (15)
K63 - 1973
- 33 - Antonov, V. A.; Arsenev, P. A.; Phys. Stat. Sol. (20)
K157 - 1973

- 34 - Ragusa, S.; Mecânica Quântica (IFQSC)
Notas de Aula
- 35 - Worlock, J. M.; Two Photon Spectroscopy - Laser Handbook
- 36 - Ragusa, S.; Teoria de Grupo e Aplicações (IFQSC)
Notas de Aula
- 37 - Griffith; The Theory of Transition Metal Ions
Cambridge at the University Press - 1977
- 38 - Gasiorowicz, S.; Física Quântica
Guanabara Dois - 1979
- 39 - Bonch; Bruevich; Soviet. Phys. (85) 3 - 1965
- 40 - Inaue, M.; Toyozana, Y.; J. Phys. Soc. Japan (20) 363
- 41 - Ballhausen, C. J.; Introduction to Ligand Field Theory
Mc Graw Hill Book Company
- 42 - Koster, G. F.; Properties of the Thirty-Two point Groups
Met. Press, Cambridge Massachussetts
- 43 - Bader, R.; Gold; Phys. Rev. (171) 997 - 1968
- 44 - Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and
Lattice Vibration - The Correlation Method - John Wiley
- 45 - Souza, G. P.; Tese de Mestrado (IFQSC) - 1984
- 46 - Pike, C. T.; Optics Communications (10) 14 - 1974

- 47 - Demtroeder, W.; Laser Spectroscopy, Springer Verlag
- 48 - Jarrell, S.; Rev. Sci. Instrum. 53 - 1363,1368 - 1982
- 49 - Proffett, W.; IEEE J. Quantum Electronics QE - 16 (4) -
1980
- 50 - Biraben, F.; Optics Communications (29) 353,356 - 1979
- 51 - Biraben, F.; Optics Communications (41) 49,51 - 1982
- 52 - Ezekiel, S.; Applied Physics Letters (25) 73,74 - 1974
- 53 - Beisser, F. A.; Applied Physics Letters (22) 100,102 -
1981
- 54 - COHERENT; USER'S Manual: CR-599 Scanning Single Frequency
Dye Laser
- 55 - Biraben, F.; Description generale du laser (não publicado)