

# Investigação dos processos de transferência de energia que viabilizam a operação *laser* (cw) em cristais de Ho:YLF e Er:YLF na região de $3 \mu\text{m}^{-1}$

Fábio Henrique Jagosich

Doutor em Tecnologia Nuclear [Materiais] – Ipen.  
jagosich@ipen.br, São Paulo – SP [Brasil]

Luiz Vicente Gomes Tarelho

Doutor em Tecnologia Nuclear [Materiais] – Ipen;  
Pesquisador-colaborador – Cnen/Ipen.  
ltarelho@ipen.br, São Paulo – SP [Brasil]

Laércio Gomes

Doutor em Tecnologia Nuclear [Materiais] – Ipen;  
Pesquisador-colaborador – Cnen/Ipen.  
lgomes@ipen.br, São Paulo – SP [Brasil]

Izilda Márcia Ranieri

Doutora em Tecnologia Nuclear [Materiais] – Ipen;  
Pesquisadora-colaboradora – Cnen/Ipen.  
iranieri@ipen.br, São Paulo – SP [Brasil]

Neste trabalho, foram estudados os mecanismos de transferência de energia de desativação dos níveis  $^4I_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e  $^5I_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$  em cristais de  $\text{LiYF}_4$  (YLF) codopados com  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . Foram determinadas as melhores combinações com íons desativadores, capazes de maximizar o ganho *laser* do meio para operação do  $\text{Ho}^{3+}$  em 2,9 micrometros ( $\mu\text{m}$ ) e do  $\text{Er}^{3+}$  em 2,75  $\mu\text{m}$ . Os resultados mostraram que os íons de  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  são os melhores desativadores para a operação do *laser* de  $\text{Ho}^{3+}$ , enquanto para a operação do *laser* de  $\text{Er}^{3+}$ , o melhor íon desativador é o  $\text{Nd}^{3+}$ . As caracterizações das transferências de energia foram realizadas, utilizando-se o método Förster-Dexter, que consiste na determinação do raio crítico de interação, a partir da integral de sobreposição dos espectros das secções de choque de absorção e de emissão dos íons envolvidos.

**Palavras-chave:** Espectroscopia. Íons de terras raras.  
*Lasers* de estado sólido. Transferência de energia.



## 1 Introdução

Atualmente, os meios cristalinos dopados com íons de terras raras ( $3+$ ) com o intuito de desenvolver novos *lasers* no infravermelho médio que operam na região de 3 micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) (ALTA-RELLI; DEXTER, 1970; BARNES; GETTEMY; 1981; BECK; GURS, 1975; BRENIER et al., 1994) com grandes possibilidades de aplicações médicas e odontológicas (CAMARGO; GOMES; MORATO, 1995; COURROL; GOMES; MORATO, 1995) estão sendo amplamente pesquisados no mundo. Os *lasers* de Hólmio em 2,9  $\mu\text{m}$  e de Érbio em 2,75  $\mu\text{m}$ , muito utilizados em pesquisas na interação da radiação *laser* com os tecidos biológicos humanos (DEXTER, 1953) são os principais objetos de estudo, principalmente, porque operam numa região em que há maior absorção da água, facilita tanto o corte de ossos quanto perfuração de dentes.

Nesses cristais podem ser adicionados, também, outros íons de terras raras, que serão capazes de absorver, mais eficientemente, o bombeamento além de transferir, posteriormente, parte da energia de excitação ao íon ativador, de forma a gerar ação *laser* e introduzir um caminho alternativo de desexcitação do ativador, diminuindo o tempo de vida do nível *laser* inferior. Esses íons são chamados de sensitizadores e estão presentes em concentrações maiores que a dos ativadores no sistema (DEXTER, 1957; 1962; HECHT, 1993).

Um estudo espectroscópico do *laser* tem grande importância para a determinação das propriedades de absorção do bombeamento e dos mecanismos de transferência de energia que favorecem a emissão *laser*, bem como os processos indesejáveis que causam perda ao sistema.

## 2 Procedimento experimental

Foram utilizados cristais de  $\text{LiYF}_4$  (YLF) dopados com íons de  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ ,

em baixas concentrações (da ordem de 1 mol%). Estas amostras foram cortadas e polidas propriamente para que tivessem boa qualidade óptica superficial, o que evitaria o espalhamento da luz de excitação. Os espectros de absorção óptica foram obtidos, por meio da utilização de um espectrofotômetro de duplo feixe (Cary17D/Olis), interfaceado por um microcomputador na região de interesse – as secções de choque de absorção.

Os espectros de secção de choque de emissão foram obtidos a partir dos respectivos espectros de secção de choque de absorção, utilizando-se a expressão de McCumber (KALISKI; REISFELD, 1989) aplicada aos meios dopantes com íons de terras raras ( $3+$ ) por Kushida (1973).

$$\sigma_e = \sigma_a \frac{N_1}{N_2} \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right)$$

(1)

em que  $h\nu$  é a energia de absorção e  $N_1$  e  $N_2$  são as populações de equilíbrio térmico do estado fundamental e excitado, respectivamente, e que são obtidas utilizando a distribuição de Boltzmann (LOTEM et al., 1988).

## 3 Transferência de energia

A teoria de transferência de energia foi introduzida pelo modelo de Förster-Dexter (MCCUMBER, 1964; MILLER; RAST; CASPERS, 1970; MIYAKAWA; DEXTER, 1970) desenvolvido para estudos de transferência de energia não-radiativa e ressonante, podendo ser aplicada para íons de terras raras ( $3+$ ) em sólidos, como foi demonstrado pelo desenvolvimento de Kushida (MOULTON, 1992; RENFRO et al., 1980).

As principais informações a respeito dos processos de transferência de energia são obtidas por meio da definição dos microparâmetros de inte-

ração ( $R_C$  e  $C_{D-A}$ ) relacionados a um único par de íons presentes no cristal.

O parâmetro  $C_{D-A}$ , cuja dimensão é centímetro elevado à sexta potência por segundo ( $\text{cm}^6/\text{s}$ ), pode ser obtido a partir da expressão (2), na qual  $R_C$  é o raio crítico de interação para uma determinada transferência de energia e  $\tau$  é o tempo de vida do doador ( $_{D}$ ), sem a presença do íon aceitador ( $_{A}$ ).

$$C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau} \quad (2)$$

em que o  $R_C$  pode ser calculado pela integral de sobreposição entre a secção de choque de absorção do aceitador e a secção de choque de emissão do doador. A integral de sobreposição entre as secções de choque não nula, caracteriza um processo de transferência de energia não-radiativa ressonante ou quase ressonante, sem a participação de fônons da rede. Esse método foi recentemente estendido para a obtenção dos parâmetros microscópicos, no caso de transferências de energia não-ressonantes assistidas por fônons (STORM, 1993). Para aplicá-lo, basta conhecer as secções de choque de absorção e emissão do íon, o índice de refração do meio, o tempo de vida luminescente da transição envolvida e a energia do fônon local, que acopla com a transição ótica, e o fator de acoplamento elétron-fônon (fator de Huang-Rhys  $S_0 = 0,31$  para o fônon de energia  $331 \text{ cm}^{-1}$  no YLF) (STRUVE; HUBER, 1991; TARELHO; GOMES; RANIERI, 1997).

No caso de transferência envolvendo assistência de  $N$  fônons, o microparâmetro  $C_{D-A}$  e o raio crítico são obtidos a partir do cálculo da integral de sobreposição modificada, que inclui uma translação da energia de emissão do doador na direção da absorção do aceitador, uma integral de sobreposição não-nula.

Para a transferência de energia direta, em que o doador transfere energia para o aceitador por meio de assistência por fônons, o raio crítico de interação é dado por:

$$R_C^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_D^{\text{abaixo}}}{g_D^{\text{acima}}} \sum_{N=0}^{\infty} \int \sigma_{\text{emis}}^D(\lambda_N^+) \sigma_{\text{abso}}^A(\lambda_n^+) d\lambda \left( \sum_{K=0}^N P_{(N-K)}^+ P_K^+ P_K^- \right) \quad (3)$$

na qual,  $N$  é o número de fônons emitidos pelo doador,  $K$  é o número de fônons absorvidos (ou aniquilados) pelo aceitador,  $\lambda_{(N-K)}^+$  significa a translação no comprimento de onda do espectro da secção de choque de emissão para  $(N-K)$  fônons emitidos pelo doador e  $\lambda_K^-$  representa a translação no comprimento de onda do espectro da secção de choque de absorção para  $K$  fônons absorvidos (ou aniquilados) pelo aceitador,  $P_{(N-K)}^+$  é a probabilidade de emissão de  $(N-K)$  fônons pelo doador enquanto  $P_K^-$  é a probabilidade de absorção de  $K$  fônons pelo aceitador que são necessários para a transferência de energia.

## 4 Resultados

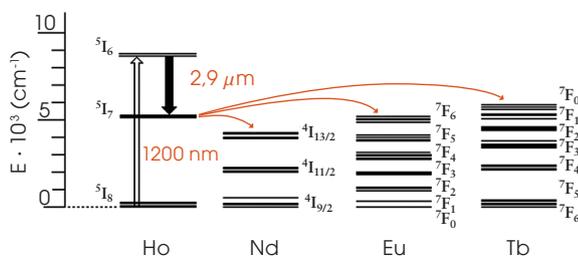
Nas Ilustrações 1 e 2, podemos observar o diagrama de níveis de energia e as possíveis transições para a desativação dos níveis  $^5I_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$  e  $^4I_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , em uma matriz de YLF.

O meio *laser* ativo apresentado na Ilustração 1 é composto do íon ativador de  $\text{Ho}^{3+}$ , apresentando emissão *laser* em  $2,9 \mu\text{m}$ , e dos íons desativadores de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . Utiliza-se excitação *laser* seletiva em  $1.200 \text{ nanômetros (nm)}$ , proveniente de um sistema *laser* pulsado de  $\text{Nd:YAG}$  com OPO, é possível criar uma inversão de população entre os níveis  $^5I_6$  e  $^5I_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$ , que é necessária para a obtenção da ação *laser* de  $\text{Ho}^{3+}$ . Após



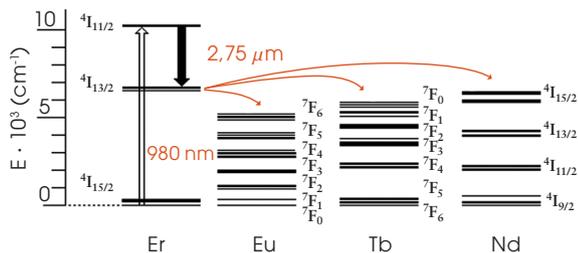
a transição *laser*, a população do nível  $^5I_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$ , deve ser transferida para os níveis excitados dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , escoando a população e, ao mesmo tempo, diminuindo o tempo de vida do nível  $^5I_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$ , a fim de propiciar aumento de ganho do *laser*.

Na Ilustração 2, apresentamos o meio *laser* ativo de  $\text{Er}^{3+}$  com excitação em 980 nm e emissão em  $2,75 \mu\text{m}$  e as possíveis transições para a desativação do nível  $^4I_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , utilizando os íons desativadores de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Ilustração 1: Diagrama de níveis envolvendo o íon ativador de  $\text{Ho}^{3+}$  e os íons desativadores de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  no YLF**

Fonte: Os autores.



**Ilustração 2: Diagrama de níveis envolvendo o íon ativador de  $\text{Er}^{3+}$  e os íons desativadores de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  no YLF**

Fonte: Os autores.

Os estudos das transferências de energias ressonante e não-radiativa assistida por fônons para desativação dos níveis  $^5I_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$  e  $^4I_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  foram realizados com base no método Förster-Dexter, que consiste na determinação dos microparâmetros de interação ( $R_C$  e  $C_{D-A}$ ). Foram também determinadas as concentrações críticas

dos íons desativadores ( $\text{Conc}_{\text{crit}}$ ), que estão relacionadas com a transferência de energia de 50% do íon ativador para o íon desativador e 50% na forma de decaimento luminescente do íon ativador. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 1.

**Tabela 1: Microparâmetros de interação referentes às transferências de energia entre os íons ativadores de  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e os íons desativadores de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$**

Desativação do nível $^5I_7$ do $\text{Ho}^{3+}$			
Transição	$C_{D-A}$ ( $\text{cm}^6/\text{s}$ )	$R_C$ (Å)	$\text{Conc}_{\text{crit}}$ (mol%)
Ho → Nd	$8,286 \times 10^{-41}$	10,39	6,3
Ho → Tb	$1,020 \times 10^{-38}$	23,18	0,6
Ho → Eu	$1,275 \times 10^{-38}$	24,06	0,5
Desativação do nível $^4I_{13/2}$ do $\text{Er}^{3+}$			
Transição	$C_{D-A}$ ( $\text{cm}^6/\text{s}$ )	$R_C$ (Å)	$\text{Conc}_{\text{crit}}$ (mol%)
Er → Nd	$1,511 \times 10^{-40}$	10,88	5,5
Er → Tb	$3,241 \times 10^{-41}$	8,42	11,9
Er → Eu	$4,365 \times 10^{-43}$	4,11	100

Fonte: Os autores.

## 5 Considerações finais

Foram determinadas, por meio dos microparâmetros de interação e das concentrações críticas, as melhores combinações com íons desativadores ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ ) capazes de maximizar o ganho *laser* do meio para operação do  $\text{Ho}^{3+}$  em  $2,9 \mu\text{m}$  e do  $\text{Er}^{3+}$  em  $2,75 \mu\text{m}$ . Os resultados mostraram que os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  são os melhores desativadores para a operação do *laser* de  $\text{Ho}^{3+}$ , sendo que concentrações da ordem de 1 mol% seriam suficientes para aumentar a eficiência de transferência de energia de desativação. Para a operação do *laser* de  $\text{Er}^{3+}$ , o melhor íon desativador é o  $\text{Nd}^{3+}$ . Embora não se consiga introduzir concentrações de  $\text{Nd}^{3+}$  desejáveis para que o sistema apresente um ganho razoável, sabe-se que algo em torno de 2 mol% do  $\text{Nd}^{3+}$  são absorvidos pelo YLF.

## Investigation of energy transfer processes that enable the laser (cw) operation in Ho:YLF and Er:YLF crystals in the 3 $\mu\text{m}$ region

In this work, the deactivation energy transfer mechanisms of  $^4I_{13/2}$  of  $\text{Er}^{3+}$  and  $^5I_7$  of  $\text{Ho}^{3+}$  levels in crystals of  $\text{LiYF}_4$  (YLF) co-doped with  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  are studied. It was determined the best combination with deactivator ions, capable to maximize the laser gain in the middle of the  $\text{Ho}^{3+}$  in 2.9 micrometers ( $\mu\text{m}$ ) and the  $\text{Er}^{3+}$  in 2.75  $\mu\text{m}$  operation. The results showed that the  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  are the best deactivators to the  $\text{Ho}^{3+}$  laser operation, while for the  $\text{Ho}^{3+}$  laser operation, the best ion deactivator is the  $\text{Nd}^{3+}$ . The energy transfer characterizations were carried out using the Förster-Dexter method, which consists in the determination of the interaction critical ray, to start from the integral superposition of the absorption cross section spectrum and the involved ions emission.

**Key words:** Energy transfer. Rare-earth ions. Solid-state lasers. Spectroscopy.

### Notas

- Os autores agradecem aos órgãos de fomento Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio e pelo auxílio financeiro.

### Referências

- ALTARELLI, M.; DEXTER, D. L. Cooperative energy transfer and photon absorption. *Optics Communications*, Amsterdã, v. 2, n. 1, p. 36-38, 1970.
- BARNES, N. P.; GETTEMY, D. J. Pulsed Ho-YAG oscillator and amplifier. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Arlington, v. 17, p. 1.303-1.308, 1981.
- BECK, R.; GURS, K. Ho laser with 50W output and 6.5 percent slope efficiency. *Journal of Applied Physics*, Argonne, v. 46, n. 12, p. 5.224-5.225, 1975.
- BRENIER, A. et al Up and down-conversion processes in  $\text{Yb}^{3+}\text{Tm}^{3+}\text{Ho}^{3+}$  doped  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . *Journal of Luminescence*, Amsterdã, v. 60, p. 870-873, 1994.
- CAMARGO, M. B.; GOMES, L.; MORATO, S. P. Quantitative analysis of erbium luminescence in  $\text{LiYF}_4$  doped with low (1.41%) and high (38.5%)  $\text{Er}^{3+}$  concentrations. *Optical Materials*, Amsterdã, v. 4, n. 5, p. 597-607, 1995.
- COURROL, L. C.; GOMES, L.; MORATO, S. P. Quenching of the total luminescence of  $\text{Ho}^{3+}$  in  $\text{HoLiF}_4$  crystals. *Physical Review B*, Ridge, v. 51, n. 6, p. 3.344-3.352, 1995.
- DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, Chicago, v. 21, n. 5, p. 836-850, 1953.
- \_\_\_\_\_. Cooperative optical absorption in solids. *Physical Review*, Ridge, v. 126, n. 6, p. 1.962-1.967, 1962.
- \_\_\_\_\_. Possibility of luminescent quantum yields greater than unity. *Physical Review*, Ridge, v. 108, n. 3, p. 630-633, 1957.
- HECHT, J. Rare earths create useful long-wavelength laser. *Laser Focus World*, Tulsa, v. 11, p. 135-142, 1993.
- KALISKI, Y.; REISFELD, R. Improved pulse operation of  $\text{Ho}^{3+}$  in YAG and YLF codoped by  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$ . *Journal of the Less Common Metals*, Amsterdã, v. 148, n. 1-2, p. 227-231, 1989.
- KUSHIDA, T. Energy transfer and cooperative optical transitions in rare-earth doped inorganic materials. *Journal of the Physical Society of Japan*, Tóquio, v. 34, n. 5, p. 1.318-1.326, 1973.
- LOTEM, H. et al. A 2 $\mu\text{m}$  holmium laser. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Arlington, v. 24, n. 6, p. 1.193-1.200, 1988.
- MCCUMBER, D. E. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra. *Physical Review*, Ridge, v. 136, n. 4A, p. 954-957, 1964.
- MILLER, S. A.; RAST, H. E.; CASPERS, H. H. Lattice vibration of  $\text{LiYF}_4$ . *The Journal of Chemical Physics*, Chicago, v. 52, n. 8, p. 4.172-4.175, 1970.
- MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. Cooperative and stepwise excitation of luminescence: trivalent rare-earth ions in  $\text{Yb}^{3+}$ -sensitized crystals. *Physical Review B*, Ridge, v. 1, n. 1, p. 70-81, 1970.
- MOULTON, P.; ADAMKIEWICZ, E.; WRIGHT, S. Holmium laser cuts into medical applications. *Laser Focus World*, Tulsa, v. 28, n. 3, p. 65-69, 1992.



RENFRO, G. M. et al. Optical-transition of Pr<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> ions in LiYF<sub>4</sub>. *Journal of Luminescence*, Amsterdã, v. 22, n. 1, p. 51-68, 1980.

STORM, M. E. Holmium YLF amplifier performance and the prospects for multi-Joule energies using diode-laser pumping. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Arlington, v. 29, n. 2, p. 440-451, 1993.

STRUVE, B.; HUBER, G. Properties and medical applications of near-IR solid state lasers. *Journal de Physique VI*, Les Ulis, v. 1, n. C7-3, 1991.

TARELHO, L. V. G.; GOMES, L.; RANIERI, I. M. Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes in rare-earth-doped crystals. *Physical Review B*, Ridge, v. 56, n. 22, p. 14.344-14.351, 1997.

Recebido em: 29 mar. 2006 / aprovado em: 15 jun. 2006

**Para referenciar este texto**

JAGOSICH, F. H. et al. Investigação dos processos de transferência de energia que viabilizam a operação laser (CW) em cristais de Ho: YLF e Er: YLF na região de 3 μm. *Exacta*, São Paulo, v. 4, n. 1, p. 185-190, jan./jun. 2006.