

TÉCNICA DE BOMBEIO E PROVA PARA MEDIDAS DE ABSORÇÃO DE ESTADO EXCITADO E DE EMISSÃO ESTIMULADA, EM MATERIAIS SÓLIDOS DOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS

Andrea Simone Stucchi de Camargo* e Luiz Antonio de Oliveira Nunes

Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 31/5/07; aceito em 4/4/08; publicado na web em 16/10/08

PUMP-PROBE TECHNIQUE FOR EXCITED STATE ABSORPTION AND STIMULATED EMISSION MEASUREMENTS IN RARE EARTH ION DOPED SOLID MATERIALS. Rare earth ion doped solid state materials are the most important active media of near-infrared and visible lasers and other photonic devices. In these ions, the occurrence of Excited State Absorptions (ESA), from long lived electronic levels, is commonplace. Since ESA can deeply affect the efficiencies of the rare earth emissions, evaluation of these transitions cross sections is of greatest importance in predicting the potential applications of a given material. In this paper a detailed description of the pump-probe technique for ESA measurements is presented, with a review of several examples of applications in Nd³⁺, Tm³⁺ and Er³⁺ doped materials.

Keywords: pump-probe technique; excited state absorption; stimulated emission.

INTRODUÇÃO

Íons terras raras trivalentes são largamente empregados como dopantes em cristais e vidros utilizados como meio ativos em lasers no infravermelho próximo, no visível, por conversão ascendente de energia (*Upconversion*), e em amplificadores ópticos.¹⁻³ Estes íons apresentam numerosos níveis de energia, entre os quais muitos são caracterizados por terem tempo de vida longo ($\sim 10^{-3}$ s), dando origem a transições eletrônicas entre subníveis com alta capacidade de armazenamento de energia. Conseqüentemente, absorções de estado excitado (AEE) são bastante prováveis, e de fato têm sido observadas em vários materiais dopados com terras raras.⁴⁻¹² Transições AEE consistem em absorções de um dado estado eletrônico excitado do íon, para estados de mais alta energia, os quais podem ser outro estado do íon, na mesma configuração, ou a banda de condução da matriz hospedeira.¹³⁻¹⁵ Portanto, estas transições podem influenciar significativamente a ação laser e/ou a amplificação óptica. As AEE são benéficas quando responsáveis pela desexcitação do nível laser inferior (podendo gerar *Upconversion*),¹⁶ ou deletérias, quando partem do nível laser superior, atuando como um canal de perda de população.

Diante destes fatos, torna-se evidente que para caracterizar um potencial meio ativo para lasers (ou para outros dispositivos ópticos), a análise das AEE é imprescindível para se obter um panorama completo das perdas e ganhos no sistema. Por exemplo, no que diz respeito a processos de transferência de energia entre íons terras raras, os quais também podem influenciar a ação laser, suas probabilidades dependem da superposição espectral da emissão do íon doador e da absorção do íon aceitador, a qual, freqüentemente, é uma AEE. Em adição, uma grande utilidade das medidas de transições AEE está na possibilidade de se obter informações sobre níveis de energia os quais não são observáveis nos espectros de absorção de estado fundamental, por estarem sobrepostos à banda de absorção da matriz hospedeira. Isto foi verificado, por exemplo, por Schweizer *et al.*¹⁷ em vidros calcogenetos ($E_{gap} = 2,6$ eV), dopados com Er³⁺ e Tm³⁺.

Para se medir o espectro de AEE, uma configuração de bombeio e prova se faz necessária. Nesta configuração, o feixe de bombeio

(usualmente um laser) é utilizado para excitar o íon a um nível de energia metaestável em particular, e o feixe de prova (uma fonte sintonizável) promove as AEE, e/ou estimula emissões a partir deste nível. Os feixes de bombeio e prova podem ser contínuos ou pulsados. No caso contínuo, o qual foi utilizado neste trabalho, um amplificador *lock-in* é utilizado para medir a intensidade transmitida do feixe de prova com e sem o feixe de bombeio. Isto pode ser feito em duas etapas, primeiro medindo-se o espectro de transmissão sem o laser de bombeio e então medindo-o novamente com o feixe laser.¹⁸ Outra possibilidade é uma configuração com dois amplificadores *lock-in* em que as intensidades de bombeio e prova são moduladas mecanicamente por *choppers*, em diferentes freqüências.⁴ O *chopper* que modula o laser de bombeio é de baixa freqüência, para garantir a excitação no estado estacionário, e o que modula o feixe de prova é de mais alta freqüência. Uma cascata dos dois amplificadores é utilizada para se obter o espectro diferencial de transmissão o qual resulta em medidas de AEE, absorção de estado fundamental (AEF) e também emissão estimulada (EE). No caso pulsado,^{6,19-21} o qual não será abordado aqui, é possível estudar simultaneamente as transições AEE a partir de estados com diferentes valores de tempo de vida. No entanto, este método oferece menor sensibilidade e pior razão sinal ruído do que o método contínuo, o qual pode ser eficientemente aplicado para medidas de AEE a partir de níveis com valores de tempo de vida longo, como os que são aqui discutidos.

Neste trabalho, apresentam-se exemplos de aplicação da técnica de bombeio e prova contínua, em cristais e vidros dopados com os íons trivalentes de neodímio, túlio e érbio.

ARRANJO EXPERIMENTAL DA TÉCNICA DE BOMBEIO E PROVA

O arranjo experimental da técnica de bombeio e prova utilizado para medidas de AEE e EE é ilustrado na Figura 1. Esta montagem é baseada no arranjo proposto em 1995 por Kötke e Huber.⁴ Nela, o feixe de bombeio é provido por um laser contínuo cujo comprimento de onda de emissão é determinado pela região espectral das transições que se deseja medir (Ex. lasers de Ar⁺, de Ti:safira, de corante, etc). A intensidade deste feixe é modulada mecanicamente em baixa freqüência (~ 10 Hz), para excitar de forma eficiente o nível metaestável.

*e-mail: andreasc@ifsc.usp.br

O feixe de prova, contrapropagante ao feixe de bombeio, provém de uma lâmpada de filamento de tungstênio (200 W) alimentada por uma fonte de corrente contínua e sua intensidade é modulado por um *chopper* mecânico em alta frequência (~700 Hz).

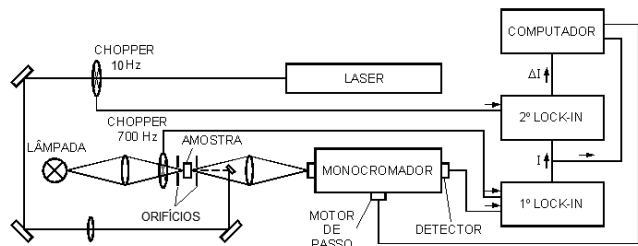


Figura 1. Arranjo experimental para medidas de absorção de estado excitado e emissão estimulada utilizando a técnica de bombeio e prova com excitação modulada

A amostra semitransparente é colocada entre dois orifícios de aproximadamente 400 μm de diâmetro utilizados para garantir que haja superposição entre os feixes de bombeio e de prova. O sinal transmitido através da amostra é disperso em um monocromador e coletado por detectores apropriados (Ex.: Ge, Si, etc). Se houver espalhamento do laser pela superfície da amostra, filtros de cor podem ser utilizados na entrada do monocromador para barrar esta radiação.

A configuração de dupla modulação aqui apresentada utiliza dois amplificadores *lock-in*. O primeiro tem como referência a modulação do feixe de prova (700 Hz) e o segundo, a modulação do feixe de bombeio (~10 Hz). O feixe de bombeio introduz uma pequena modulação de baixa frequência (~10 Hz) no sinal do feixe de prova (da lâmpada) e para que essa modulação passe para o segundo *lock-in*, a constante de tempo do primeiro amplificador deve ser baixa (de 1 a 30 ms) enquanto que a constante de tempo do segundo *lock-in* pode ser alta (~3 s). Deve-se enfatizar que o alinhamento dos componentes na montagem da Figura 1 é crítico para o sucesso do experimento, e a perfeita superposição entre os feixes de bombeio e de prova é imprescindível. Como se deseja obter seções de choque absolutas, também é imprescindível que se utilize detectores com curva de resposta (intensidade luminosa *versus* tensão) linear. Através de um sistema de aquisição de dados pode-se registrar a variação do monocromador de análise (μm) e os sinais de cada amplificador *lock-in* (I e ΔI).

DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DO EXPERIMENTO

Para que absorções (e/ou emissões estimuladas) de um dado estado excitado sejam mensuráveis é necessário que haja uma população suficientemente grande nesse estado. Isto resume a idéia do experimento, que é a de promover a excitação de um nível metaestável (com tempo de vida suficientemente longo) utilizando o feixe de bombeio do laser, e então completar os intervalos de energias com o feixe de prova da lâmpada, para que ocorram absorções (e/ou emissões estimuladas), a partir deste nível. A Figura 2 apresenta um diagrama destes mecanismos.

Considere-se primeiramente a situação em que somente a luz da lâmpada incide sobre a amostra e a modulação introduzida pelo laser no sinal é nula. Como a totalidade da população está no estado fundamental do íon ativo, o sinal (I_{nb}), medido no detector da Figura 1, corresponde apenas às absorções do feixe da lâmpada pelos estados excitados, e é descrito pela Lei de Lambert-Beer

$$I_{nb} = I_0 \exp[-\sigma_{AEF}NL] \quad (1)$$

em que I_0 é a intensidade do feixe da lâmpada, N é a densidade de íons

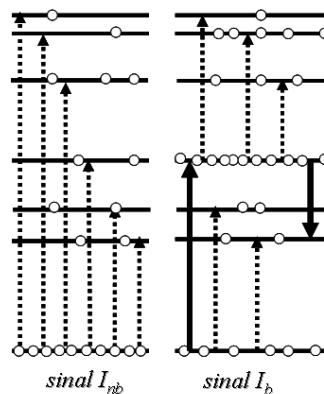


Figura 2. Diagrama de níveis de energia para resumir o experimento de AEE utilizando a técnica de bombeio e prova. Os índices nb e b indicam as condições da amostra não bombeada e bombeada pelo feixe laser, respectivamente

dopantes, L é o comprimento da amostra e σ_{AEF} é a seção de choque de absorção do estado fundamental. O índice nb denota a condição de amostra “não bombeada” pelo laser, assim como b indicará “bombeada” adiante. Note-se que a população disponibilizada no(s) estado(s) excitado(s), na condição I_{nb} , é muito pequena e, portanto, não ocorrem absorções de estado excitado e/ou emissões estimuladas.

Na situação I_b , em que o laser também incide sobre a amostra, a excitação de um nível metaestável é muito mais eficiente e absorções de estado excitado e emissões estimuladas, induzidas pelo feixe da lâmpada, também se tornam possíveis. O feixe da lâmpada também pode estimular emissões a partir do nível metaestável, logo a intensidade do feixe I_b através da amostra bombeada (Figura 2) deve ser escrita como:

$$I_b = I_0 \exp\{-\sigma_{AEF}(N - N_e)L + \sum_i (N_i / N_e)[\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)]N_eL\} \quad (2)$$

em que N_e é a densidade total de íons excitados, N_i é a densidade de íons excitados ao nível i , σ_{EE} é a seção de choque de emissão estimulada e σ_{AEE} é a seção de choque de absorção de estado excitado.

Neste experimento, o que se deseja obter são os argumentos das exponenciais da Equação 2, isto é, as seções de choque (σ), da relação (I_b / I_{nb}), como mostrado na Equação 3

$$\ln(I_b / I_{nb}) = N_e L \{ \sigma_{AEF} + \sum_i (N_i / N_e) [\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)] \} \quad (3)$$

O sinal I_{nb} é diretamente fornecido pelo primeiro amplificador *lock-in*. O segundo *lock-in*, devido à ligação em cascata com o primeiro, fornece o sinal diferencial, isto é, $(I_b - I_{nb}) = \Delta I$. Logo, o sistema de aquisição de dados registrará as quantidades ΔI e I_{nb} e poderá calcular qualquer relação matemática envolvendo estas duas grandezas, incluindo I_b e a relação (I_b / I_{nb}) . Para simplificar estes cálculos, a relação (I_b / I_{nb}) pode ser escrita como $(I_b / I_{nb}) = 1 + \Delta I / I_{nb}$, e tomando-se o logaritmo neperiano obtém-se $\ln(I_b / I_{nb}) = \ln(1 + \Delta I / I_{nb})$. Como a modulação introduzida pelo feixe de bombeio (ΔI) é pequena quando comparada com a intensidade do feixe de prova, podemos utilizar a seguinte relação matemática: $\ln(1 + \Delta I / I_{nb}) \approx \Delta I / I_{nb}$. Logo, podemos escrever:

$$\Delta I / I_{nb} = N_e L \{ \sigma_{AEF} + \sum_i (N_i / N_e) [\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)] \} \quad (4)$$

em que $I = I_{nb}$ (a intensidade transmitida pela amostra não bombeada pelo laser). A saída do segundo amplificador *lock-in* pode ser definida como $\Delta I' = A\Delta I$, em que A é o fator de amplificação do *lock-in*. Então,

$$\Delta I' / I = N_e LA \{ \sigma_{AEF} + \sum_i (N_i / N_e) [\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)] \} \quad (5)$$

Embora os espectros assim obtidos estejam normalizados com relação à variação de intensidade espectral da lâmpada e quanto à variação espectral da sensibilidade do detector, os mesmos não estão calibrados em unidades de seção de choque, então faz-se necessária a calibração dos mesmos. Existem várias maneiras de se calibrar o espectro medido ($\Delta I' / I$), dependendo do sistema em estudo. Uma das maneiras mais simples de calibração é utilizar uma região espectral em que não haja absorção de estado excitado ou emissão estimulada, pois neste caso σ_{AEE} e σ_{EE} são iguais a zero, e a Equação 5 pode ser escrita como:

$$\Delta I' / I = N_e LA \sigma_{AEF} \quad (6)$$

O fator de calibração $N_e LA$ pode ser determinado a partir do conhecimento de σ_{AEF} , que por sua vez pode ser obtida a partir de medidas de absorção em um espectrofotômetro comercial, de acordo com:

$$\sigma_{AEF} = \frac{1}{0,4343 \times L \times N} \log_{10} [I_0 / I] \quad (7)$$

Dispondo do espectro (5) calibrado, e dele subtraindo a quantidade σ_{AEF} , obtêm-se as seções de choque de emissão estimulada e de absorção de estado excitado, normalizadas pela razão N_i / N_e , de acordo com:

$$\sum_i (N_i / N_e) [\sigma_{EE}(i) - \sigma_{AEE}(i)] \quad (8)$$

As razões N_i / N_e são iguais às porcentagens de íons excitados em cada nível i . Por simplicidade podemos considerar que apenas os níveis metaestáveis estão ocupados e assim distribuir percentualmente a população excitada entre eles, de acordo com seus valores de tempo de vida.

Uma vez conhecidos os valores de σ_{EE} em função do comprimento de onda, pode-se calcular o perfil de ganho óptico $G(\lambda)$ de uma dada transição eletrônica, utilizando-se a expressão

$$G(\lambda) = N_i \sigma_{EE}^{i-j}(\lambda) - N_j \sigma_A^{j-i}(\lambda) \quad (9)$$

em que $N_{i,j}$ são as populações dos níveis i e j ; $\sigma_{EE}^{i-j}(\lambda)$ e $\sigma_A^{j-i}(\lambda)$ são, respectivamente, as seções de choque de emissão estimulada e de absorção entre os níveis i e j , podendo essa absorção ser originada no estado fundamental ou em um estado excitado. A população absoluta dos níveis envolvidos na transição pode ser obtida através da população total excitada N_e e das frações de população excitada em cada nível N_i / N_e . O valor de N_e é obtido através do volume de amostra excitada e da potência do laser incidente, sendo o volume de amostra excitada determinado pela abertura dos orifícios. É importante observar que, em se considerando meios ativos para lasers, $G(\lambda)$ não leva em conta as perdas ópticas na cavidade laser, ou nas superfícies do meio ativo, portanto, um ganho positivo deve ser tomado apenas como um indicativo da potencialidade do sistema.

SISTEMAS DOPADOS COM NEODÍMIO

A Figura 3 apresenta o diagrama parcial de níveis de energia do íon Nd^{3+} indicando as transições correspondentes ao bombeio em $0,8 \mu m$ e as emissões e absorções a partir do nível metaestável $^4F_{3/2}$. As emissões de maior interesse tecnológico do Nd^{3+} são aquelas em torno de $1,06$ ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) e $1,34 \mu m$ ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$). A primeira encontra várias aplicações médicas e odontológicas (lasers de baixa potência), em espectroscopia óptica e processamento de materiais

(lasers de média e alta potência), e a segunda foi originalmente estudada com o intuito de se expandir a janela de amplificação óptica de telecomunicações, em associação com amplificadores de érbio. No entanto, estas emissões podem ser comprometidas por AEEs, que constituem canais de perda para o nível metaestável $^4F_{3/2}$.

Uma vez que os níveis finais se encontram muito próximos em energia uns dos outros, os íons podem retornar ao nível metaestável $^4F_{3/2}$ através de decaimento multifônon, em matrizes com alta energia de fônons. No entanto, esse retorno é acompanhado pela geração de calor no material, o que também é uma característica desfavorável para a ação laser. Em matrizes com baixa energia de fônons, observa-se também emissão radiativa na região do verde e do amarelo, através do processo de *Upconversion*.

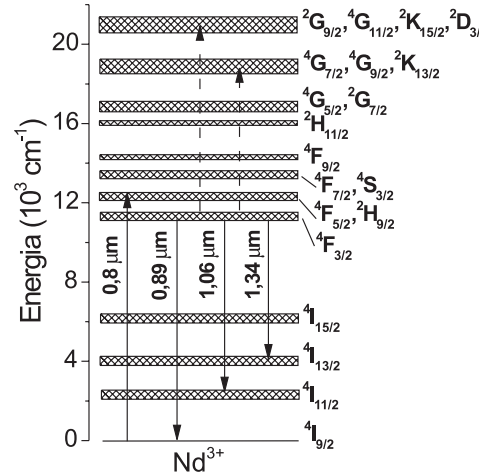


Figura 3. Diagrama parcial de níveis de energia do íon Nd^{3+} , indicando as transições correspondentes a excitação em $0,8 \mu m$, as emissões a partir do $^4F_{3/2}$ (setas contínuas), e as absorções de estado excitado a partir deste nível (setas tracejadas)

Vidro fluorozirconato Nd:IGPZCa

Como primeiro exemplo de medidas de AEE apresenta-se o caso do vidro fluoreto IGPZCa dopado com $1,0 \text{ mol\% } Nd^{3+}$. Esse vidro com composição $30PbF_2-20GaF_3-15InF_3-15ZnF_2-19CaF_2-1NdF_3$ tem sido muito estudado como meio ativo para lasers e oferece as vantagens de uma extensa janela de transmissão óptica (até $\sim 9 \mu m$) e baixa energia de fônons (520 cm^{-1}), o que resulta em menor probabilidade de decaimento multifonon.

Para excitar os níveis $^4F_{5/2}$ e $^3H_{9/2}$, que estão muito próximos em energia, como pode ser visto na Figura 3, utilizou-se como fonte de bombeio um laser de Ti:safira em torno de $0,8 \mu m$. O espectro de $\Delta I / I$ apresentado na Figura 4 é composto pela absorção do estado fundamental ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$) em torno de $0,87 \mu m$, pelas absorções de estado excitado ($^4F_{3/2} \rightarrow ^2G_{9/2}, ^4G_{11/2}, ^2K_{15/2}, ^2D_{3/2}$), ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}, ^2K_{13/2}$) e ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$), e pelas emissões estimuladas ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) em $0,89 \mu m$, e ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) em $1,06 \mu m$, de acordo com a Figura. 3. Para efeito de comparação das formas espectrais e posterior calibração do espectro $\Delta I / I$ também foram medidos os espectros de emissão espontânea (na mesma montagem experimental), e de absorção de estado fundamental (em um espectrofotômetro comercial).

O espectro de AEF foi calibrado em unidades de seção de choque, como descrito anteriormente. Considerando-se que na região espectral de $0,8$ a $0,92 \mu m$ não existe nenhuma absorção de estado excitado, o espectro de $\Delta I / I$ nesta região é composto apenas de absorção de estado fundamental (AEF) e emissão estimulada (EE). Assim, o espectro de absorção de estado fundamental, medido em um espectrofotômetro

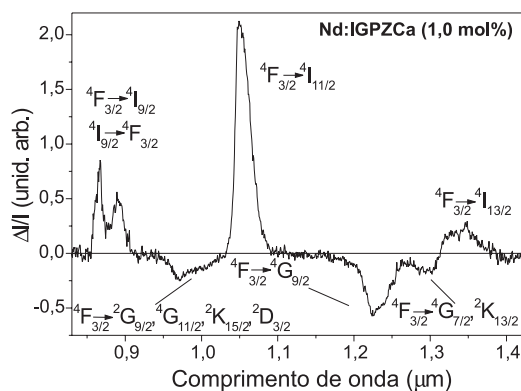


Figura 4. Espectro $\Delta I/I$ de uma amostra de vidro fluoreto Nd:IGPZCa (1,0 mol%). As transições estão indicadas próximas às bandas, de acordo com a Figura 3

comercial, é subtraído do espectro de $\Delta I/I$ e, conseqüentemente, obtém-se apenas a contribuição da emissão estimulada. A seção de choque de EE pode ser calculada utilizando-se o tempo de vida radiativo do nível $4F_{3/2}$ e a expressão de Fuchtbauer-Lundenburg:²²

$$\frac{\beta_{i-j}}{\tau_i} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \sigma_{EE}^{i-j} v^2 dv \quad (10)$$

em que n é o índice de refração da matriz, β_{i-j} é a razão de ramificação para a transição $i-j$ e τ_i é o tempo de vida radiativo do nível emissor.

O tempo de vida do nível emissor pode ser medido de forma inequívoca; para se obter a seção de choque de emissão estimulada (σ_{EE}), de uma forma simples, utiliza-se um truque matemático que é multiplicar e dividir o segundo membro da Equação 10 por uma constante γ :

$$\beta_{i-j} \frac{1}{\tau_i} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{1}{\gamma} \int v^2 \gamma \sigma_{EE}^{i-j}(v) dv \quad (11)$$

Considerando-se que o produto $\gamma \sigma_{EE}^{i-j}(v)$ seja o espectro medido de emissão estimulada, o valor do fator de calibração γ pode ser obtido a partir de (11), pois o tempo de vida (τ_i), o fator de ramificação (β_{i-j}), e o espectro de emissão medido ($\gamma \sigma_{EE}^{i-j}(v)$) são conhecidos. Então, a constante γ permite calibrar os espectros obtidos em unidades de seção de choque. Como não há absorção de estado excitado em 1,06 μm e o único nível metaestável é o nível $4F_{3/2}$, a razão N_i/N_e é igual a 1.

Na Figura 5 apresentam-se os espectros calibrados de ($\sigma_{EE} + \sigma_{AEF}$), de σ_{AEF} (medido em um espectrofotômetro comercial) e de σ_{EE} (calculado), na região de 0,83 a 0,93 μm .

A Figura 6 apresenta o espectro calibrado de ESA em comparação com o espectro de emissão estimulada calculado. Observa-se que a banda de emissão em torno de 1,06 μm , com largura a meia altura de 23 nm, se superpõe parcialmente a uma AEE até $\sim 1,05 \mu\text{m}$. Ainda assim, emissão estimulada pode ser obtida fora dessa região espectral como, de fato, foi observado para esse vidro adaptado a uma cavidade laser linear.²³ Esta cavidade é constituída por um espelho plano com coeficiente de transmissão $T = 90\%$ no comprimento de onda de bombeio (0,8 μm), coeficiente de reflexão $R = 100\%$ em 1,06 μm , por um acoplador de saída com raio de curvatura de 50 mm e $T = 3\%$ em 1,06 μm . A máxima eficiência de conversão de potência de bombeio absorvida (em 0,8 μm) em potência de saída (em 1,06 μm) é de 30% e o limiar de potência de bombeio é de 30 mW. Por outro lado, em se considerando a emissão estimulada em torno de 1,34 μm , verifica-se na Figura 6 que a aplicação de banda larga em

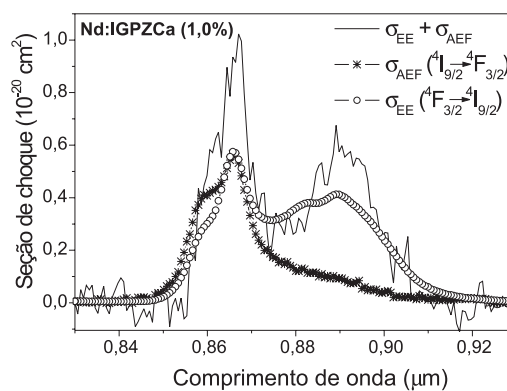


Figura 5. Espectros de $\sigma_{EE} + \sigma_{AEF}$ (linha contínua), de emissão σ_E (círculos abertos) e de absorção de estado fundamental σ_{AEF} (estrelas), de uma amostra de vidro fluoreto Nd:IGPZCa (1,0 mol%), obtidos entre 0,83 e 0,93 μm

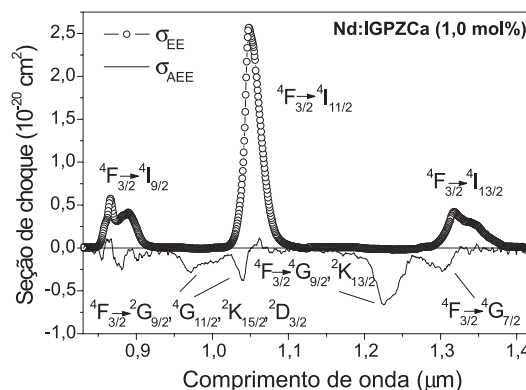


Figura 6. Espectros de absorção de estado excitado σ_{AEE} (linha contínua) e de emissão estimulada σ_{EE} (círculos) de uma amostra de vidro fluoreto Nd:IGPZCa (1,0 mol%). As transições estão indicadas, de acordo com a Figura 3

telecomunicações é impedida por uma significativa superposição espectral da emissão estimulada com AEEs. Essa é a razão pela qual materiais dopados com Pr^{3+} , com emissão nessa região, são preferidos para essa aplicação.

Fibra monocristalina de Nd:YVO₄

Para exemplificar o emprego da técnica em uma matriz cristalina dopada com Nd^{3+} apresentam-se os resultados obtidos em uma fibra monocristalina de Nd:YVO₄ (1,0 atm%) com 400 μm de diâmetro e 1 mm de comprimento. Na Figura 7 apresenta-se o espectro de $\Delta I/I$ calibrado em unidades de seção de choque (linha contínua), em comparação com os espectros de absorção de estado fundamental (σ_{AEF} - círculos) e de absorção de estado excitado (σ_{EE} - tracejado). Estes espectros são bastante parecidos quanto às formas de linha, quando comparados com os reportados na literatura para o cristal monólito de mesma composição.⁸ Verifica-se, no entanto, que as emissões estimuladas em 1,064 e 1,342 μm apresentam valores de seção de choque que são a metade daqueles reportados na literatura,^{24,25} provavelmente devido à falta de resolução espectral do aparato experimental. Este fato só é crítico para o caso de medidas em cristais, cujas linhas espectrais são muito mais estreitas do que no caso de vidros. Portanto, os valores de pico não devem ser tomados como absolutos, mas as razões de intensidade EE/AEE são praticamente as mesmas obtidas, por exemplo, por Fornasiero *et al.*,⁸ para o cristal de YVO₄:Nd³⁺, corroborando a validade do experimento. A resolução espectral do experimento pode ser aumentada utilizando-se um monocromador com maior resolução.

Em 1,056 μm a máxima seção de choque de AEE é menor que

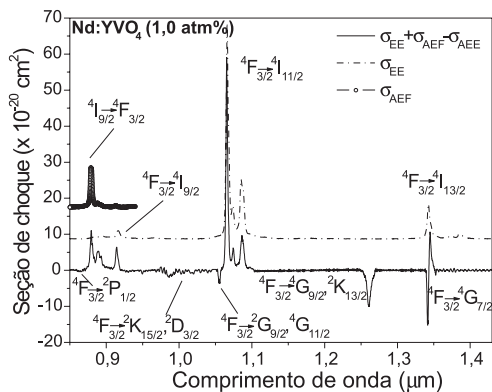


Figura 7. Espectros de $\sigma_{EE} + \sigma_{AEF} - \sigma_{AEE}$ (linha contínua) e de seção de choque de absorção de estado fundamental σ_{AEF} (círculos) e de emissão (linha tracejada) da fibra monocristalina de Nd:YVO₄ (1,0 atm%). As transições eletrônicas são indicadas de acordo com a Figura 3

$4,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e mesmo que haja superposição espectral de uma parte desta transição (de menor σ_{AEE}) com a emissão estimulada em 1,064 μm , é evidente que a perda por AEE é desprezível em comparação com a seção de choque de emissão estimulada de $59 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. A emissão estimulada em 1,342 μm , no entanto, está muito mais próxima a uma transição intensa de AEE, como no caso do vidro Nd:IGPZCa, e considerando sua largura de linha de aproximadamente 2 nm, pode-se inferir que a ação laser nessa região é comprometida.²⁶

SISTEMAS DOPADOS COM TÚLIO

A Figura 8 apresenta o diagrama parcial de níveis de energia do íon túlio trivalente. As transições correspondentes ao bombeio em 0,8 μm e as emissões de maior interesse em torno de 1,8 e 1,47 μm são indicadas por setas contínuas. As absorções de estado excitado a partir dos níveis $^3\text{H}_4$ e $^3\text{F}_4$, bem como os processos de transferência de energia envolvendo estes níveis, são indicadas por setas tracejadas.

Em torno de 1,8 μm há uma forte absorção da água e por isso os lasers de túlio nessa região são de grande interesse em medicina para cortes muito precisos e pouco incisivos. O principal mecanismo de bombeio desta emissão a partir da excitação com lasers de diodo em torno de 0,8 μm é o processo de relaxação cruzada ($^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{F}_4$), que resulta em dois íons excitados no nível emissor $^3\text{F}_4$. Contudo, o processo reverso ($^3\text{F}_4, ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6$), que envolve uma AEE, também é possível e pode constituir um canal de perda para o nível

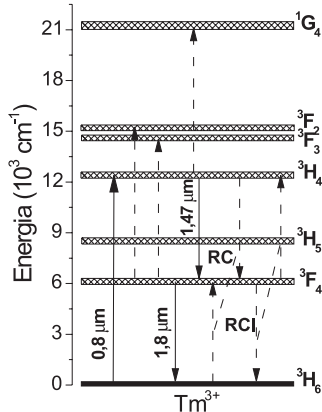


Figura 8. Diagrama parcial de níveis de energia do íon Tm³⁺, indicando as transições correspondentes à excitação em 0,8 μm e as emissões a partir dos níveis $^3\text{H}_4$ e $^3\text{F}_4$ (setas contínuas), e as absorções de estado excitado e processos de relaxação cruzada RC e RCI envolvendo esses níveis (setas tracejadas)

$^3\text{F}_4$, comprometendo a emissão em 1,8 μm . Além disso, outras AEE podem ocorrer a partir do $^3\text{F}_4$ como indicado na Figura 8.

Considerando-se a emissão em 1,47 μm , que também é de interesse para construção de amplificadores de banda larga em telecomunicações, tem-se que sua eficiência é comprometida pela dificuldade de inversão de população, uma vez que o nível emissor $^3\text{H}_4$ apresenta tempo de vida muito menor que o nível inferior $^3\text{F}_4$. Neste caso a relaxação reversa discutida acima, bem como as AEE a partir do $^3\text{F}_4$ são favoráveis à obtenção da ação laser em 1,47 μm .²⁷

Vidro calcogeneto Tm:GaLaS

A fonte de bombeio utilizada para medidas do espectro de $\Delta I/I$ de uma amostra de vidro GaLaS dopada com 2,0% em peso de Tm₂O₃ ($3,4 \times 10^{20}$ íons/cm³) foi também o laser de Ti:safira. O espectro é apresentado na Figura 9 (linha contínua) em comparação com o espectro de absorção do estado fundamental nessa região (círculos). Observam-se as absorções de estado excitado $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$ em torno de 1,12 μm , $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$ em torno de 1,16 μm , $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ em torno de 1,5 μm , bem como a absorção do estado fundamental $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ em 1,2 μm . Devido ao curto tempo de vida do nível $^3\text{H}_5$, transições de AEE ou EE não são observadas a partir do mesmo, logo, para calibrar os espectros de $\Delta I/I$, utilizamos a seção de choque de absorção do estado fundamental para este nível.

Os valores de tempo de vida dos níveis $^3\text{H}_4$ e $^3\text{F}_4$ são 60 e 910 μs , assim suas populações relativas são $N_{3H4}/N_e = 0,06$ e $N_{3F4}/N_e = 0,94$, respectivamente. Vale ressaltar que a AEE $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$ coincide parcialmente, em comprimento de onda, com a AEE $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$. No entanto, uma vez que o tempo de vida do nível $^3\text{F}_4$ é muito mais longo que o do $^3\text{H}_4$, no arranjo experimental utilizado (com frequência de bombeio de 14 Hz), o nível $^3\text{F}_4$ apresenta uma maior modulação do que o $^3\text{H}_4$ e, portanto, somente a AEE $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$ é observada. Para medir a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ independentemente, frequências mais altas de modulação do feixe de bombeio (~150 Hz) devem ser utilizadas. Este experimento resolvido em frequência foi recentemente descrito por de Sousa *et al.*⁶ A partir do espectro apresentado na Figura 9 determinou-se a forma de linha, os valores de energia e os valores de seção de choque das transições.

A emissão estimulada $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ em torno de 1,47 μm não é observada devido ao longo tempo de vida do estado $^3\text{F}_4$ e, conseqüentemente, a forte absorção reversa ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$). Este comportamento é freqüentemente observado em outras matrizes dopadas com Tm³⁺, e assim é sabido que não é possível obter ganho óptico em torno de 1,47 μm mediante excitação direta em 0,8 μm . Por outro lado, mecanismos de bombeio alternativos podem ser utilizados para esse

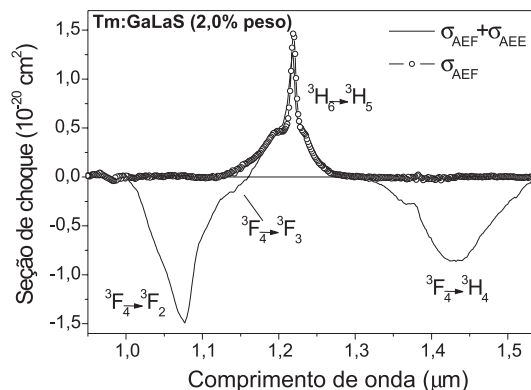


Figura 9. Espectros de $\sigma_{AEF} + \sigma_{AEE}$ (linha contínua) e de σ_{AEF} (círculos), do vidro Tm:GaLaS (2,0% peso), na região do infravermelho próximo. As transições são indicadas de acordo com a Figura 8

fim. O amplificador de Tm^{3+} bombeado por conversão ascendente de energia, por exemplo, foi descrito por Komukai *et al.*²⁷ No mesmo, o esquema de bombeio baseia-se na absorção sequencial de três fótons de 1,06 μm através das transições: ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ (AEF); ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ (AEE) e ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ (AEE). Baseando-se na Figura 8, após a absorção de estado fundamental em 1,06 μm , os íons Tm^{3+} decaem do ${}^3\text{H}_5$ para o ${}^3\text{F}_4$, a partir do qual a primeira AEE parte para o nível ${}^3\text{F}_2$, seguida de rápida relaxação para o ${}^3\text{H}_4$. Uma vez que a AEE ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ é mais ressonante com o comprimento de onda de excitação, a inversão de população entre os níveis ${}^3\text{H}_4$ e ${}^3\text{F}_4$ é alcançada. Por sorte, a AEE ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ é muito pequena e não constitui um canal de perda de população significativo para o nível ${}^3\text{H}_4$.

Na Figura 9 verifica-se que a seção de choque de pico da AEE ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ é $8,5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ e utilizando-se este valor e a forma de linha dessa transição torna-se possível calcular a probabilidade do mecanismo de transferência de energia denominado relaxação cruzada inversa (RCI) como mostrado na Figura 8. O mecanismo denominado RCI é aquele no qual dois íons excitados ao nível ${}^3\text{F}_4$ interagem não radiativamente, de forma que um deles resulta no estado fundamental ${}^3\text{H}_6$ e outro é promovido ao estado excitado ${}^3\text{H}_4$, e o mecanismo denominado RC é o inverso. Os parâmetros microscópio que descrevem estas transferências de energia podem ser calculados.²⁸ A Tabela 1 traz os valores dos microparâmetros C_{da} correspondentes às relaxações cruzadas RC e RCI. Estes microparâmetros foram calculados para diferentes mecanismos de interação usando o modelo de Kushida.²⁹

Tabela 1. Parâmetros microscópicos de transferência de energia calculados para diferentes mecanismos de interação (dd = dipolo-dipolo; dq = dipolo-quadrupolo; qq = quadrupolo-quadrupolo) no vidro Tm:GaLaS , de acordo com o diagrama da Figura 8^{29,30}

Relaxações Cruzadas	C_{da}^{dd}	C_{da}^{dq}	C_{da}^{qq}
RC	$1,3 \times 10^{-40}$	$1,9 \times 10^{-54}$	$4,7 \times 10^{-68}$
RCI	$0,05 \times 10^{-40}$	$0,02 \times 10^{-54}$	$0,19 \times 10^{-68}$

A RCI é um processo não ressonante e para que haja superposição espectral entre a emissão do íon doador e a absorção do íon aceitador no vidro calcogeneto é necessário que haja a aniquilação de pelo menos 3 fônons de 425 cm^{-1} . Como os parâmetros microscópicos correspondentes à RCI são duas ordens menores que os da RC, infere-se que a emissão estimulada em 1,8 μm não é prejudicada de maneira muito significativa pela RCI.³⁰

A Figura 10 apresenta os espectros de AEE e de AEF na região do visível. Novamente não se observa emissão estimulada (EE) nesta região do espectro, devido aos curtos valores de tempo de vida e,

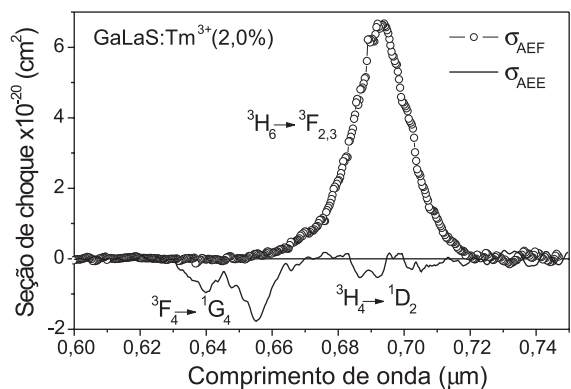


Figura 10. Espectros de σ_{AEE} (linha contínua) e de σ_{AEF} (círculos) do vidro Tm:GaLaS (2,0% peso), na região do visível. As transições são indicadas de acordo com a Figura 8

como consequência, são baixas as populações relativas (N_i/N_e) dos níveis que poderiam apresentar EE.

Fibra monocristalina de Tm:GdLaVO_4

As Figuras 11 e 12 apresentam os espectros de AEE e de AEF na região do IV próximo e do visível de uma fibra monocristalina de $\text{Gd}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{VO}_4$ dopada com 3,0 mol% Tm^{3+} . As características espectrais são bastante parecidas com as já observadas para o vidro Tm:GaLaS . Observam-se as mesmas intensas absorções de estado excitado no infravermelho em torno de 1,47, 1,13 e 1,07 μm , e no visível em 0,68 e 0,65 μm .¹¹

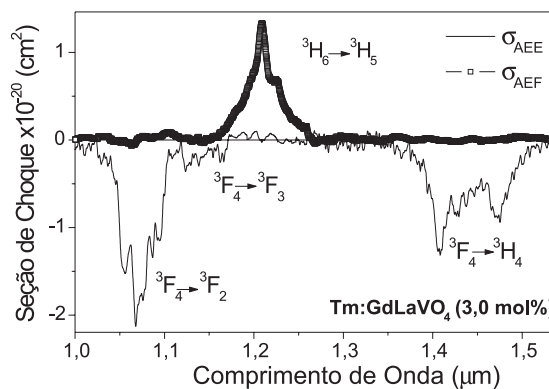


Figura 11. Espectros de σ_{AEE} (linha contínua) e de σ_{AEF} (círculos) da fibra monocristalina de Tm:GdLaVO_4 (3,0 mol%) na região do infravermelho próximo. As transições correspondentes às bandas são indicadas de acordo com a Figura 8

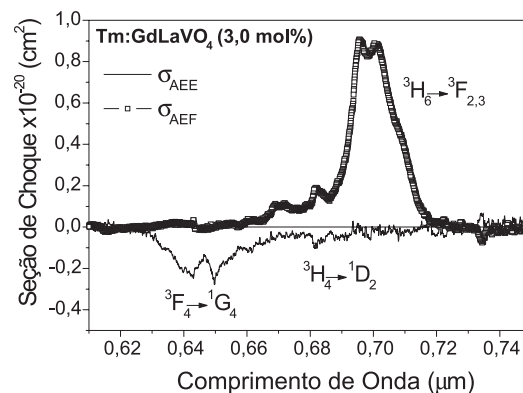
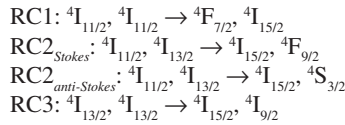


Figura 12. Espectros de σ_{AEE} (linha contínua) e de σ_{AEF} (círculos) da fibra monocristalina de Tm:GdLaVO_4 (3,0 mol%), na região do visível. As transições são indicadas

SISTEMAS DOPADOS COM ÉRBITO

As emissões de maior interesse tecnológico do íon Er^{3+} , sob bombeio por laser de diodo em 0,98 μm , são aquelas em 1,55 (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e 2,8 μm (${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) como indicado no diagrama de níveis da Figura 13. A emissão em 1,55 μm é largamente utilizada em telecomunicações, já que corresponde ao comprimento de onda de menor atenuação das fibras ópticas de sílica. Em 2,8 μm , materiais dopados com Er^{3+} são de grande interesse em medicina por corresponder a uma região de alta absorção da água e por isso permitir cortes muito precisos e pouco incisivos, como no caso da emissão em 1,8 μm do Tm^{3+} . Assim como no túlio também, o tempo de vida do nível superior do érbio (${}^4\text{I}_{11/2}$) é mais curto que o tempo do nível inferior (${}^4\text{I}_{13/2}$) e por essa razão, em alguns casos, há auto-terminação da emissão

estimulada em 2,8 μm. Todavia, esta emissão é observada em casos em que os processos de transferência de energia não radiativa RC2 e RC3 atuam como meios de perda para a população do nível ⁴I_{13/2}. Os mecanismos de relaxação cruzada RC1 e RC2 também contribuem para a desexcitação do nível superior ⁴I_{11/2}. O processo RC2 é não ressonante e pode resultar num mecanismo Stokes (energia cedida maior que energia recebida) ou anti-Stokes (energia cedida menor que energia recebida). Estes processos estão resumidos abaixo:³¹



Além das relaxações cruzadas, as absorções de estado excitado a partir dos níveis emissores (⁴I_{11/2}, ⁴I_{13/2}), indicadas na Figura 13, também promovem os íons Er³⁺ a níveis excitados de mais alta energia (⁴F_{7/2} e ⁴F_{9/2}), dando origem ao processo de *Upconversion* no verde (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) e no vermelho (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}).

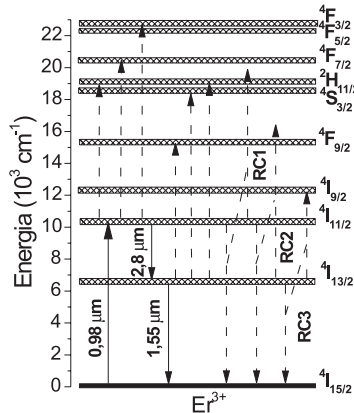


Figura 13. Diagrama parcial de níveis de energia do íon Er³⁺ indicando as transições correspondentes à excitação em 0,98 μm e as emissões a partir dos níveis ⁴I_{13/2} e ⁴I_{11/2} (setas contínuas), e as absorções de estado excitado e processos de relaxação cruzada RC1, RC2 e RC3 envolvendo esses níveis (setas tracejadas)

Vidro fluoreto Er:IGPZCa

No caso das medidas em matrizes contendo Er³⁺, a fonte de excitação utilizada é um laser de Ar⁺ em 0,488 μm. A Figura 14 apresenta o espectro ΔI/I de uma amostra de vidro fluoreto IGPZCa dopada com

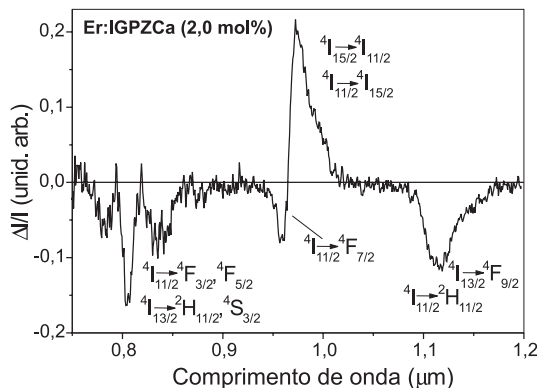


Figura 14. Espectro ΔI/I de uma amostra de vidro fluoreto Er:IGPZCa (2,0 mol%). As transições estão indicadas de acordo com a Figura 13

2,0% mol Er³⁺. Como se pode observar, o espectro contém bandas de absorção de estado excitado a partir dos níveis ⁴I_{11/2} e ⁴I_{13/2} na região de 0,75 a 1,2 μm. As distribuições de populações nos níveis ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴I_{11/2} e ⁴I_{13/2}, estimadas a partir do tempo de vida destes níveis, são: 0,01; 0,01; 0,41 e 0,57, respectivamente. A calibração do espectro foi realizada utilizando-se as seções de choque de absorção de estado fundamental e de emissão estimulada das transições entre os níveis ⁴I_{11/2} e ⁴I_{15/2}, segundo a expressão ΔI/I ∝ σ_{AEF} + (Ni/Ne)σ_{EE} em um ponto em que não há absorção de estado excitado. A seção de choque de emissão estimulada foi obtida como no caso do Nd³⁺ através da Equação 11. O espectro calibrado de N_i/N_e(σ_{EE} - σ_{ESA}), obtido subtraindo-se σ_{AEF}, é apresentado na Figura 15 (linha contínua) juntamente com o espectro de σ_{AEF} obtido separadamente (linha tracejada).

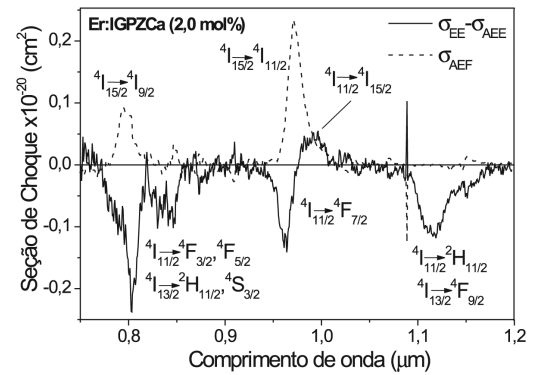


Figura 15. Espectros de σ_{EE} - σ_{AEE} (linha contínua) e de σ_{AEF} (linha tracejada) do vidro fluoreto Er:IGPZCa (2,0 mol%). As transições estão indicadas de acordo com a Figura 13

Com os dados de absorção de estado excitado e de emissão estimulada a partir dos níveis metaestáveis ⁴I_{13/2} e ⁴I_{11/2}, os parâmetros microscópicos de transferência de energia C_{da} podem ser calculados utilizando-se os modelos de Kushida²⁹ ou de Dexter.²⁸

Cristal de Er:Y₃Al₅O₁₂ (Er:YAG)

A Figura 16 apresenta o espectro de N_i/N_e(σ_{EE} - σ_{ESA}) de um cristal bulk de Er:YAG (2,0 mol%).⁵ A seção de choque de absorção do estado fundamental está representada em linha tracejada na Figura 16. As populações relativas em cada nível ocupado foram calculadas como descrito anteriormente e são: 0,014 para o ⁴S_{3/2}, 0,116 para o ⁴I_{11/2} e

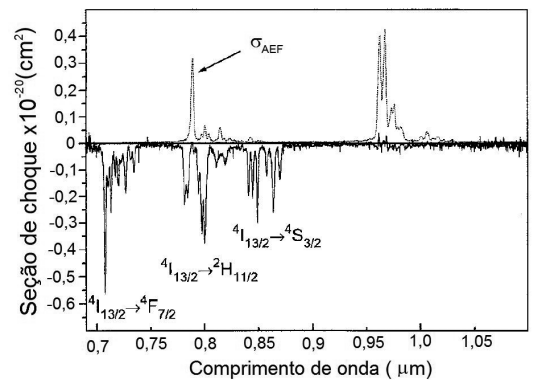


Figura 16. Espectros de σ_{AEE} (linha contínua) e de σ_{AEF} (linha tracejada) do cristal Er:YAG (2,0 mol%). As transições estão indicadas próximas às bandas, de acordo com a Figura 13. Reproduzido da ref. 4, com permissão da Springer

0,87 para o ${}^4I_{13/2}$. Diferentemente do espectro do Er:IGPZCa (Figura 15), nota-se que a emissão em torno de 0,98 μm (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$) não é observada no espectro da Figura 16. Isto porque, devido à alta energia de fônon do cristal YAG (840 cm^{-1}), em comparação com a do vidro fluoreto (520 cm^{-1}), a probabilidade de decaimento multifônon a partir do nível ${}^4I_{11/2}$ é maior no Er:YAG. Assim, o único nível metaestável nesse cristal é o ${}^4I_{13/2}$ com tempo de vida de 7,6 ms, muito maior que o do ${}^4I_{11/2}$ (0,1 ms) e, portanto, todas as AEE partem do primeiro nível. Conseqüentemente, 0,98 μm é um comprimento de onda bastante adequado para o bombeio do laser de Er³⁺ em 1,55 μm . Já pra o laser de 2,8 μm , é interessante que o bombeio seja feito em 0,8 μm , pois como se pode observar no espectro, a transição AEE a partir do nível inferior ${}^4I_{13/2}$, nesse comprimento de onda, apresenta uma seção de choque muito mais alta que a seção de choque de AEF ($\sigma_{AEE} = 3,7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$; $\sigma_{AEF} = 0,6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$).⁵ Isto implica em um canal de desexcitação do nível metaestável inferior ${}^4I_{13/2}$ bastante eficiente, que torna viáveis a inversão de população ao ${}^4I_{11/2}$ e conseqüente ação laser em 2,8 μm . A prova disso é a existência de lasers comerciais de Er:YAG.

CONCLUSÃO

Da análise de todos os dados apresentados, conclui-se que as absorções de estado excitado podem ter um papel fundamental na determinação da potencialidade de materiais dopados com íons terras raras, como meios ativos para lasers e outros dispositivos ópticos. Portanto, em qualquer tentativa de caracterização dessa natureza, torna-se indispensável a inclusão do estudo dessas transições. Fazendo uso da técnica de bombeio e prova aqui apresentada, pode-se determinar não somente as seções de choque de AEE, mas também as seções de choque de EE, que são dados indispensáveis em qualquer tentativa de se desenvolver um laser. Além disso, uma grande vantagem da técnica de bombeio e prova é permitir que sejam obtidas informações de níveis de energia cujas transições não são observadas no espectro de absorção de estado fundamental, por estarem sobrepostas à banda de absorção da matriz hospedeira. Ressalta-se ainda que embora os dados e discussões tenham sido particularizados para sistemas dopados com íons terras raras trivalentes, as AEE também são observadas em íons de metais de transição e íons terras raras divalentes.

REFERÊNCIAS

- Gan, F.; *Laser Materials*, World Sciences: Singapore, 1995.
- Kaminskii, A. A.; *Laser Crystals: Physical Properties*, 2nd ed., Springer-Verlag: Heidelberg, 1990.
- Scheps R.; *Progress in Quantum Electronics* **1996**, 20, 271.
- Köetke, J.; Huber, G.; *Appl. Phys. B* **1995**, 61, 151.
- Le Boulanger, P.; Doualan, J.-L.; Girard, S.; Margerie, J.; Moncorgé, R.; *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 11380.
- de Sousa, D. F.; Peters, V.; Huber, G.; Toncelli, A.; Parisi, D.; Tonelli, M.; *Appl. Phys. B* **2003**, 77, 817.
- Kück, S.; Fornasiero, L.; Mix, E.; Huber, G.; *Appl. Phys. B* **1998**, 67, 151.
- Fornasiero, L.; Kück, L.; Jensen, T.; Huber, G.; Chai, B. H. T.; *Appl. Phys. B* **1998**, 67, 549.
- Fornasiero, L.; Kellner, T.; Kück, S.; Meyn, J. P.; Möbert, P. E.-A.; Huber, G.; *Appl. Phys. B* **1999**, 68, 67.
- Adam, J. L.; Doualan, J. L.; Griscom, L.; Girard, S.; Moncorgé, R.; *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, 256, 276.
- de Camargo, A. S. S.; Andreetta, M. R. B.; Hernandez, A. C.; Nunes, L. A. O.; *Opt. Mater.* **2006**, 28, 551.
- Fagundes-Peters, D.; de Camargo, A. S. S.; Nunes, L. A. O.; *Appl. Phys. B* **2006**, 85, 101.
- Lawson, J. K.; Payne, S. A.; *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 14003.
- Owen, J. F.; Dorain, P. B.; Kobayasi, T.; *J. Appl. Phys.* **1981**, 52, 1216.
- Suchow, L.; Stempel, N. R.; *J. Electrochem. Soc.* **1964**, 111, 191.
- Danger, T.; Köetke, J.; Brede, R.; Heumann, E.; Huber, G.; Chai, B. H. T.; *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 1413.
- Schweizer T.; Möbert, P. E.-A.; Hector, J. R.; Hewak, D. W.; Brocklesby, W. S.; Payne, D. N.; Huber G.; *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 1537.
- Doualan, J. L.; Le Boulanger, P.; Girard, S.; Margerie, J.; Ermeneux, F. S.; Moncorgé, R.; *J. Lumin.* **1997**, 72, 179.
- Garnier, N.; Moncorgé R.; Manaa, H.; Descroix, E.; Laporte, P.; Guyot Y.; *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 4323.
- Romero, J. J.; Jaque, D.; Ramos-Lara, F.; Boulon, G.; Guyot, Y.; Caldiño, U.; Garcia Solé, J.; *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, 1754.
- Guyot, Y.; Manaa, H.; Rivoire J. Y.; Moncorgé, R.; Garnier, N.; Descroix, E.; Bon, M.; Laporte, P.; *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 784.
- Miniscalco, W. J.; Quimby, R. S.; *Opt. Lett.* **1991**, 16, 258.
- de Camargo, A. S. S.; Jacinto, C.; Catunda, T.; Nunes, L. A. O.; *Appl. Phys. B.* **2006**, 3, 565.
- Tucker, A. W.; Birnbaum, M.; Fincher, C. L.; Erler, J. W.; *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 1645.
- Xia, H. R.; Meng, X. L.; Guo M.; Zhu, L.; Zhang, H. J.; Wang, J. Y.; *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 5134.
- de Camargo, A. S. S.; Nunes, L. A. O.; Ardila, D. R.; Andreetta, J. P.; *Opt. Lett.* **2004**, 29, 59.
- Komukai, T.; Yamamoto, T.; Sugawa, T.; Miiyajima, T.; *IEEE J. Quantum Electron.* **1995**, 31, 1880.
- Dexter, D. L.; *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 836.
- Kushida, T.; *J. Phys. Soc. Jpn.* **1973**, 34, 1318.
- de Camargo, A. S. S.; de Oliveira, S. L.; de Sousa, D. F.; Nunes, L. A. O.; Hewak, D. W.; *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, 9495.
- de Sousa, D. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2001.