

Marcello Antônio Ferreira Marques da Silva

Propriedades ópticas do fluoreto $K_2LiAlF_6:Cr^{3+}$

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física Armando Dias Tavares, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadora: Prof. Dra. Lílian Pantoja Sosman

Rio de Janeiro
2006

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/ BIBLIOTECA CTC/D

S586 Silva, Marcello Antônio Ferreira Marques da.
Propriedades ópticas do fluoreto $K_2LiAlF_6 : Cr^{3+}$ / Marcello Antônio
Ferreira Marques da Silva. – 2006.
xiii, 58f. : il.

Orientadora: Prof. Dra. Lílian Pantoja Sosman.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado Rio de Janeiro,
Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Ótica – Propriedades – Teses 2. Elpasolita – Propriedades – Teses.
I. Sosman, Lílian Pantoja. II. Universidade do Estado Rio de Janeiro,
Instituto de Física Armando Dias Tavares. III. Título.

CDU 535

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação.

Assinatura

Data

Marcello Antônio Ferreira Marques da Silva

Propriedades ópticas do fluoreto $K_2LiAlF_6 : Cr^{3+}$

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física Armando Dias Tavares, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovado em : _____

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Lílian Pantoja Sosman (Orientadora)
Instituto de Física da UERJ

Prof. Dr. Armando Dias Tavares Júnior
Instituto de Física da UERJ

Prof. Dr. Ossamu Nakamura
Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Isabel Cristina dos Santos Carvalho
Pontifícia Universidade Católica – Rio – Departamento de Física

Prof. Dr. Raul José da Silva Câmara Maurício da Fonseca
Instituto de Física da UERJ

Rio de Janeiro
2006

DEDICATÓRIA

À minha família.

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais: Sérgio e Luzia.
- À minha irmã Luciana;
- Aos meus tios: Eloiza e Bené.
- À Prof. Dra. Lílian Pantoja Sosman, pela sua paciência.
- Ao Prof. Dr. Ricardo B. Barthem (UFRJ).
- Dr. Nicholas Khaidukov.
- À Prof. Dra. Márcia Begalli por ter me guiado quando eu mais precisava.
- Ao Prof. Dr. Vitor Lemos, pelas inúmeras dúvidas tiradas ao longo da graduação e pós-graduação.
- Ao Prof. Dr. João Batista Canalle;
- Às bibliotecárias Maria Luisa Mesiano e Nadia Lobo e às funcionárias Juçara Dias Quintana e Mônica Gaspar de Moura.
- Aos meus colegas: Sandro Fonseca, Rafael, Erika, Luciano, Rodrigo, Marco André, Paulo Abreu, Ricardo, Dilson, Carlos Leta, Fábio, Ricardo e em especial à Mônica Borges.
- Às secretárias da Pós-graduação: Laurimar, Cristina e em especial à Keyla pelo carinho e a amizade.
- À FAPERJ pelo auxílio financeiro.
- A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração deste trabalho.

EPÍGRAFE

“O único jeito de se alcançar a imortalidade é repartindo o conhecimento.”

Ditado Budista

RESUMO

SILVA, Marcello Antônio Ferreira Marques da. *Propriedades ópticas do fluoreto K_2LiAlF_6 : Cr^{3+}* . 2006. 58f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

O interesse no estudo de materiais isolantes dopados com metais de transição do grupo do ferro se origina no fato destes sistemas apresentarem largas bandas de emissão nas regiões espectrais do visível e do infravermelho próximo, o que os torna atrativos como meios ativos sintonizáveis. Neste trabalho apresentaremos medidas de fotoluminescência, absorção e excitação a temperatura ambiente, a 77K e a 4K da elpasolita K_2LiAlF_6 contendo a fração de 0,01 de Cr^{3+} em sítio do Al^{3+} . A luminescência a 300K se compõe de uma larga banda que varia entre 650 e 850nm, com máximo de intensidade localizado em 734nm e tempo de vida de 0,48ms. O espectro a 77K, localizado também entre 650 e 850nm, apresenta uma banda larga com máximo de intensidade de 708nm e tempo de vida de 0,58ms, enquanto o espectro a 4K apresenta uma intensa transição em 665nm, com tempo de vida de 0,98ms e uma rica estrutura de fônons sobreposta à banda de base. Estas emissões são associadas à transição permitida por spin ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ do íon Cr^{3+} em sítio coordenado octaedricamente. A eficiência quântica calculada a partir dos resultados experimentais é de 0,58. Os espectros de absorção e excitação também foram obtidos a temperatura ambiente, a 77K e a 4K. Estes espectros apresentam duas bandas, também características do Cr^{3+} , associadas à transição do nível ${}^4A_2({}^4F)$ para os níveis excitados ${}^4T_1({}^4F)$ e ${}^4T_2({}^4F)$.

Palavras-chave: Elpasolita. Propriedades. Matéria condensada.

ABSTRACT

The interest in the study of insulating materials doped with transition metals arises from the fact that these systems present wide emission bands in the visible and near infrared regions, which turns them especially attractive as active media for tunable radiation. In this work we will present photoluminescence, absorption and excitation measurements at room temperature, 77K, and 4K temperature of the elpasolite K_2LiAlF_6 containing 0,01 of Cr^{3+} Al^{3+} sites. The luminescence at 300K is composed of a wide band between 650 and 850nm with barycenter at 734nm, and lifetime of 0,48ms. The spectrum at 7K also located between 650 and 850nm, presents a wide band with maximum at 708nm and lifetime of 0,58ms, while the spectrum at 4K presents an intense transition at 665nm, with lifetime of 0,98ms and a rich phonon structure. These emissions are associated to the allowed-spin transition ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ of the ion Cr^{3+} in octahedrally coordinated site. The obtained quantum efficiency is 0,58. This value indicates that the $K_2LiAlF_6 : Cr^{3+}$ is an attractive candidate as active media for tunable radiation. The absorption spectra were also obtained at room temperature, 77K, and 4K. These spectra present two bands, also characteristic of octahedrally coordinated Cr^{3+} associated to the transition from ${}^4A_2({}^4F)$ level to excited ${}^4T_1({}^4F)$ and ${}^4T_2({}^4F)$ levels.

Keywords: Elpasolite. Properties. Condensed matter.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| 1.1 Emissão espontânea | 5 |
| 2 Emissão estimulada | 6 |
| 1.3 Absorção | 7 |
| 1.4 (A) Sítio octaédrico (B) Sítio tetraédrico | 13 |
| 1.5 Os sistemas de eixos cartesianos dos orbitais d . ¹ | 14 |
| 1.6 Os níveis degenerados dos orbitais d em sitio de coordenação octaédrico | 14 |
| 1.7 Os níveis degenerados dos orbitais d do tetraedro. ³ | 15 |
| 2.1 Laboratório de espectroscopia óptica do IF-UFRJ | 17 |
| 2.2 Esquema do monocromador | 18 |
| 2.3 Dispositivo criogênico | 22 |
| 2.4 Diagrama do sistema experimental da fotoluminescência | 24 |
| 2.5 Diagrama do sistema experimental da absorção | 27 |
| 3.1 Sítio para ocupação Cr^{3+} em substituição ao Al^{3+} | 29 |
| 3.2 Grupo de octaedros AlF_6 compartilhando suas faces | 29 |
| 3.3 Diagrama de energia para configuração d^3 | 31 |
| 3.4 O deslocamento de energia para configuração d^3 | 35 |
| 3.5 Diagrama de coordenadas configuracionais | 37 |
| 4.1 Espectro da fotoluminescência a temperatura ambiente | 39 |
| 4.2 Espectro da fotolumiscência $77K$ | 40 |
| 4.3 Espectro da fotoluminescência a $4K$ | 42 |
| 4.4 Modos vibracionais mais intensos da rede cristalina K_2AlF_6 | 45 |
| 4.5 Espectro da absorção a temperatura ambiente | 47 |
| 4.6 Espectro da absorção a $77K$ | 49 |

| | |
|---|----|
| 4.7 Espectro da absorção a $4K$ | 50 |
| 4.8 Espectro da excitação em temperatura ambiente | 52 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Especificações do monocromador..... | 17 |
| Tabela I - Modos vibracionais mais intensos do $K_2LiAlF_6 : (1\%)Cr^{3+}$ a $4K \triangleright$ | 39 |
| Tabela II - Modos vibracionais dos compostos de fluoretos dopados com Cr^{3+} | 40 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| Introdução | 1 |
| 1 Conceitos básicos das transições ópticas | 3 |
| 1.1 Transições ópticas | 3 |
| 1.1.1 Emissão espontânea | 4 |
| 1.1.2 Emissão estimulada | 5 |
| 1.1.3 Absorção | 6 |
| 1.1.4 Luminescência em sólidos | 8 |
| 1.2 Teoria do campo cristalino | 8 |
| 1.2.1 Modelo de campo cristalino | 9 |
| 1.2.2 Simetria de orbitais atômicos em campos cristalinos | 12 |
| 2 Métodos Espectroscópicos | 16 |
| 2.1 Aparato Experimental | 16 |
| 2.1.1 Monocromadores | 16 |
| 2.1.2 Amplificador – retificador de fase sensível, “Lock in” | 19 |
| 2.1.3 Fotomultiplicadora | 20 |
| 2.1.4 Filtros ópticos | 21 |
| 2.1.5 Moduladores de amplitudes _ “chopper” | 21 |
| 2.1.6 Criostato | 21 |
| 2.2 Fotoluminescência | 23 |
| 2.2.1 Tempo de vida da luminescência | 25 |
| 2.2.2 Excitação | 25 |
| 2.2.3 Absorção | 26 |
| 3 Sistema Físico | 28 |
| 3.1 Propriedades cristalográficas | 28 |
| 3.1.1 A estrutura do CaF_2 | 28 |
| 3.2 Propriedades ópticas do Cr^{3+} | 30 |
| 3.3 Teoria de Tanabe-Sugano | 30 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.3.1 | Diagramas de Tanabe-Sugano | 30 |
| 3.3.2 | Matrizes de energia da configuração d^3 | 32 |
| 3.4 | Eficiência quântica de uma transição | 34 |
| 3.5 | O deslocamento de Stokes | 34 |
| 3.6 | O parâmetro de Huang-Rhys | 36 |
| 4 | Resultados experimentais e conclusões | 38 |
| 4.1 | Resultados experimentais do $K_2LiAlF_6:(1\%)Cr^{3+}$ | 38 |
| 4.1.1 | Espectro da fotoluminescência do $K_2LiAlF_6:(1\%)Cr^{3+}$ a temperatura ambiente... .. | 38 |
| 4.1.2 | Espectro da fotoluminescência do $K_2LiAlF_6:(1\%)Cr^{3+}$ a 77K | 39 |
| 4.1.3 | Espectro da fotoluminescência do $K_2LiAlF_6:(1\%)Cr^{3+}$ a 4K | 41 |
| 4.1.4 | Espectro de absorção do $K_2LiAlF_6:(1\%)Cr^{3+}$ a temperatura ambiente | 46 |
| 4.1.5 | Espectro de absorção do $K_2LiAlF_6:(1\%)Cr^{3+}$ a 77K | 48 |
| 4.1.6 | Espectro de absorção do $K_2LiAlF_6:(1\%)Cr^{3+}$ a 4K | 49 |
| 4.1.7 | Espectro da excitação do $K_2LiAlF_6:(1\%)Cr^{3+}$ a temperatura ambiente | 51 |
| 4.2 | Conclusões | 53 |
| | Referências | 55 |
| | Referência das figuras | 58 |