

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

**Estudo da emissão do Cr^{3+} e Co^{2+}
em matriz de KZnF_3
sob pressão**

Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Orientador: Prof. Dra. Vólia Lemos Crivelenti

Campinas, Julho de 1995

*Este exemplar corresponde à edição final
da tese de doutorado defendida pelo
aluno Paulo de Tarso Cavalcante Freire
e aprovada pelo comissão julgadora.*

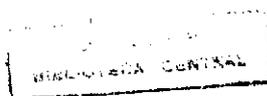
Meem lenti

Estudo da emissão do Cr^{3+} e Co^{2+} em matriz de KZnF_3 sob pressão

Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Orientador: Prof. Dra. Vólia Lemos Crivelenti

**Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb Wataghin'
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências
Campinas, Julho de 1995**



UNIDADE IFGW
 N.º CHAMADA: T/UNICAMP/
 F883E
 V. Ex. 1F/1047
 TEMPO BC/29272
 PROC. 667/96
 C D
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 06/12/96
 N.º CPD
 CM 00095370-7

30/01/97
 ANEXO

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

F883e

Freire, Paulo de Tarso Cavalcante
 Estudo da emissão do Cr^{3+} e Co^{2+} em
 matriz de $KZnF_3$ sob pressão / Paulo de
 Tarso Cavalcante Freire. -- Campinas, SP
 : [s.n.], 1995.

Orientadora: Vólia Lemos Crivelenti.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual
 de Campinas, Instituto de Física "Gleb
 Wataghin".

1. Fluorescência. 2. Fosforescência.
 3. Pressão hidrostática. 4. Metais de tran-
 sição. 5. Teoria de campos cristalinos.
 I. Crivelenti, Vólia Lemos. II. Universida-
 de Estadual de Campinas. Instituto de Físi-
 ca "Gleb Wataghin". III. Título.



INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE
PAULO DE TARSO CAVALCANTE FREIRE

DATA: 24 / 07 / 95

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dra. Vólia Lemos Crivelenti (Orientadora)

- Prof. Dr. Oreste Pilla

- Prof. Dr. Ulisses Azevedo Leitão

- Prof. Dr. Spero Penha Morato

- Prof. Dr. Alvin Elliot Kiel

A virtude da significação realimenta-se de metáforas e alegorias que gerações pretéritas elaboraram. Quem lida com redes simbólicas, acaba descobrindo, na malha das frases, imagens trazidas pela memória social (“o que lembro, tenho”, diz Guimarães Rosa) e ecos de velhas melodias que entoaram movimentos da alma renascentes, o amor e o ódio, a esperança e a angústia. Os fantasmas assomam vivos nas idéias, ensina Vico, e o que outrora foi ímpeto agora é razão.

Alfredo Bosi

Agradecimentos

À profa. Vólia, pela orientação, discussões e inúmeras sugestões que fizeram com que esta tese seja o que é;

Ao prof. Oreste Pilla, da Universidade de Trento, pelas muitas discussões, ajuda no laboratório e hospitalidade na velha Trento;

Aos amigos Araújo, Gomes, Leandro, Luis Guilherme, João Guilherme, Ivan, Bernardo, Antônio, Júlio, Zig, Marquinho, Araguacy, Túlio, Ana, Cibelle, (será impossível citar todos) pela companhia durante este período, e à Professora Iris Veloso, pela correção do português;

Aos colegas do GPO pelas discussões e ajuda nos primeiros momentos deste trabalho, Kazuo, Edilson, Fausto, Plentz, César, Brás, Pedro e Evaldo e aos novos colegas, Valéria, Delano, Edson, Marcelo, Eric, Mané, Pablo, pela companhia nas várias horas em frente às telhas das estações;

Aos professores Fernando e Maria, pelas dicas com o detetor e ao técnico André, pela ajuda no laboratório de Pressão;

Aos amigos de Fortaleza, Vanderley, Pereira, Célio, Gérson, Carla, Jacinto e Consuelo, pelas conversas durante as rápidas passagens pela Vila de Nossa Senhora da Assunção;

Aos amigos de Trento, Fritz, Rosana, Flavio, Montagna & família, Viliani & família, Paula, Maria e as crianças, pela hospitalidade;

Aos “curitibanos” Guida e Márlio, pela sempre agradável companhia;

Ao CNPq, pela bolsa de doutorado no período de março de 1991 a maio de 1994;

Ao departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pela dispensa para a realização do término deste trabalho;

E finalmente, ao Sr. Hélio e à D. Lily, e aos meus irmãos, Olívia, Hélder, Cristina e Cristóvão, acima de tudo, pelo apoio incondicional durante todos estes anos...

Por último, gostaria de dedicar este trabalho à pequena Maria Amélia, dizendo que a utopia não é o contrário da realidade, mas é a própria realidade, quando se trabalha o suficiente para transformá-la.

Lista de Trabalhos

PUBLICAÇÕES EM REVISTAS INTERNACIONAIS

- 1 — **Pressure-induced Level Crossing in $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$** , P. T. C. Freire, O. Pilla, V. Lemos, **Rapid Commun. Phys. Rev. B** **49**, 9232 (1994).
- 2 — **Sharp line emission of $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$** , O. Pilla, P.T.C. Freire, V. Lemos, **Phys. Rev. B** **52**, 177 (1995).
- 3 — **Pressure-induced Phase Transition in LiCsSO_4** , E.S. Silveira, P. T. C. Freire, O. Pilla, V. Lemos, **Phys. Rev. B** **51**, 953 (1995).*
- 4 — **Structural Phase Transitions in RbLiSO_4** , V. Lemos, F. Camargo, A. C. Hernandez, P. T. C. Freire, **J. Raman Spectrosc.** **24**, 133 (1993).*

* Publicado durante o período inicial do doutorado.

COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS NACIONAIS

- 1 — **Propriedades Ópticas do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ sob pressão**, P. T. C. Freire, V. Lemos, O. Pilla, XVI ENFMC, Caxambu, 05/93.
- 2 — **Cruzamento de Níveis Eletrônicos em $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$** , P. T. C. Freire, O. Pilla, V. Lemos, XVII ENFMC, Caxambu, 06/94.
- 3 — **Emission spectra of $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$** , P. T. C. Freire, O. Pilla, V. Lemos, XVIII ENFMC, Caxambu, 06/95.

TRABALHO EM CONFERÊNCIA INTERNACIONAL

- 1 — **Mixing of Electronic States in $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$** , V. Lemos, P.T.C. Freire, O. Pilla, submetido à XV AIRAPT & XXXIII EHPRG International Conference, Warsaw, Poland.

Resumo

Nesta tese são estudadas as luminescências do Cr^{3+} e do Co^{2+} na matriz cristalina KZnF_3 nas condições de pressão atmosférica e altas pressões hidrostáticas. Tais sistemas possuem a importante característica de emitirem numa larga banda do espectro eletromagnético, do infra-vermelho distante até próximo do visível. Como consequência, são bons materiais para a produção de lasers *sintonizáveis*. O espectro de luminescência do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ é caracterizado por uma banda larga correspondente à transição eletrônica ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ no regime de campo fraco. O efeito produzido pelo acréscimo de pressão hidrostática é um aumento do campo cristalino. Campo cristalino forte é caracterizado por uma luminescência de linhas finas, correspondentes à transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$. Neste trabalho foram determinadas as pressões nas quais ocorre o cruzamento dos estados eletrônicos excitados ${}^4\text{T}_2 - {}^2\text{E}$ do Cr^{3+} para o íon no sítio de simetria cúbica, bem como a pressão de cruzamento para o íon nos sítios de simetria trigonal e tetragonal à baixa temperatura. Foi realizada a identificação de todas as linhas finas que aparecem nos espectros de luminescência de baixa temperatura e altas pressões. Um estudo da luminescência do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ foi feito à baixa temperatura e diversas pressões. À pressão atmosférica foi possível fazer a identificação de várias linhas do espectro de emissão, correspondentes a transições zero-fônon e outras a transições eletrônicas envolvendo fônons. Os resultados permitiram determinar o comportamento de várias energias de transição eletrônica com a pressão.

Abstract

High resolution luminescence measurements were performed in $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ and $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ for pressure varying in the range 0 - 12.5 GPa and temperature chosen between 300 K and 15 K. These materials are solid-state wide band tunable lasers and their emission cover the region from far infra-red up to near visible spectrum. The reason for the tunability is that some of the electronic transitions of the impurity couple to the host lattice and exhibit broad band emission. At atmospheric pressure the multiphonon broad band emission from $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ is due to the ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ transition. The emission can be displaced towards the red portion of the visible spectrum by application of pressure. The limit is established by the crossing from low- to high-crystal-field regime. The results of this work lead to the determination of the crossing pressure at room temperature as well as at $T = 90$ K and furnish the direct measure of the separation between ${}^2\text{E}$ and ${}^4\text{T}_2$ states. The results are important because they open the possibility to select the tuning range for available pressures. Broadenings and line displacements observed for ${}^2\text{E}$ close to the crossing region were attributed to the mixing of ${}^2\text{E}$ and ${}^4\text{T}_2$ states. In the high-crystal field regime, sharp lines dominate the spectra. These lines were identified with ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ transitions from cubic and lower symmetry centers. Time-resolved spectroscopy provides support for our interpretation.

Emission from $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ at $T = 20$ K occurs with several sharp lines superimposing on a broad band. Assignments of the sharp lines are given here based on comparison with previous reported data. Pressure data furnish the behavior of several electronic transition energies. A complete understanding of the emission properties of this material is achieved through our analysis.

Conteúdo

Agradecimentos	ii
Lista de Trabalhos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Conteúdo	vii
1 Introdução	1
1.1 Origem do Problema	1
1.2 Motivação do Trabalho	1
1.3 Esquema da tese	5
2 Aspectos Teóricos	7
2.1 Descrição dos estados eletrônicos	7
2.2 Aproximação de Campo Cristalino	11
2.3 Modelo da Coordenada Configuracional	17
2.4 Regras de seleção	19

3	Descrição Experimental	26
3.1	Excitação e Análise da Resposta	29
3.2	As Amostras	29
3.3	A célula de Pressão	30
3.4	Controle de Temperatura	34
3.5	Cálculo da pressão a baixas temperaturas	35
4	Estudo no $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$	38
4.1	Introdução	38
4.2	Considerações Gerais sobre o $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$	38
4.3	Espectros à temperatura ambiente	43
4.4	Medidas a baixas temperaturas	47
4.5	Parâmetros B, C, e ζ	70
5	Estudo no $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$	72
5.1	Introdução	72
5.2	Interpretação prévia do espectro de emissão do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ à pressão atmosférica	74
5.3	Resultados Experimentais	76
5.4	Conclusão	90
6	Conclusões	92
	Bibliografia	93

Capítulo 1

Introdução

1.1 Origem do Problema

O estudo, tanto da luminescência de impurezas em cristais quanto da emissão estimulada, deu origem aos primeiros lasers no início da década de sessenta.

No entanto, o ponto de partida para a abordagem do problema da luminescência de impurezas em cristais era mais antigo e seu objetivo mais modesto: descrever como um íon se liga aos átomos vizinhos dentro de uma estrutura cristalina em termos de alguma teoria eletrônica. Íons impurezas no interior dos sólidos absorvem luz e emitem em comprimentos de onda bem específicos. Para descobrir como ocorriam a absorção e a emissão era necessário primeiramente saber como os íons se ligam aos demais átomos da estrutura cristalina; na verdade, saber como eram as ligações entre os átomos. Em 1929 Becquerel sugeriu que o íon de um metal num complexo está sujeito a um campo elétrico originado pelos ligantes. As pesquisas posteriores a este trabalho levaram ao estabelecimento de três diferentes métodos que se revelaram muito úteis na abordagem do problema: 1) a teoria da ligação de valência; 2) a teoria do orbital molecular; 3) a teoria do campo cristalino e campo ligante. A aplicabilidade dos mesmos dependia do sistema em estudo.

O desenvolvimento destas idéias culminou com a invenção do primeiro laser que consistia de um íon de metal de transição dentro de um óxido cristalino.

1.2 Motivação do Trabalho

O primeiro laser, o laser de rubi [1], emite em linhas discretas. Lasers contínuos apareceram por volta de 1964 [2] e os industrializados emitiam no infravermelho, numa

estreita faixa do espectro eletromagnético e a baixas potências. Um laser que emite no contínuo numa ampla faixa de comprimentos de onda, com potência apreciável, possui uma grande aplicabilidade na ciência: espectroscopia, fotoquímica, comunicações e transferência de informações, ciências médicas e biológicas, processos mecânicos, detecção remota, entre outros [3]. Esta perspectiva de aplicação foi o estímulo maior para o desenvolvimento deste trabalho.

Os lasers sintonizáveis podem ser construídos de diversos tipos de material. Dentre eles o laser de corante, geralmente um composto orgânico dissolvido numa solução também orgânica, é o mais difundido. Porém, é um laser que possui sérios inconvenientes: é poluente, é cancerígeno, tem uma estabilidade relativamente baixa e possui pouca durabilidade devido à quebra das cadeias carbônicas sob bombeamento. Outro inconveniente de uso é que a troca de corantes é um processo praticamente inviável dado ao fato de que o sistema de filtros e acessórios ficam impregnados com o corante sem condição de limpeza completa. Muitos laboratórios montam vários destes lasers em fila, cada um com um corante apropriado para uma determinada faixa de energia. Atualmente há uma ênfase no desenvolvimento de lasers semicondutores. Estes têm como limite de emprego a baixa potência de saída e o fato de seu desempenho ser afetado por mudanças de temperatura. O laser a gás, como o CO_2 , possui como fator limitante de uso a característica de seu intervalo de sintonia ser bem pequeno. Recentemente têm sido propostos lasers de estado sólido, que consistem de óxidos ou fluoretos dopados com íons de terras raras ou com íons de metais de transição [3] - [5]. Os lasers de estado sólido industrializados hoje são o de titânio-safira e o de alexandrita que cobrem a faixa contida nos intervalos 680 - 1100 nm e 700 - 800 nm [5].

As características ideais de um laser sintonizável são a estabilidade, o longo tempo de vida, a operacionalidade à temperatura ambiente e a praticidade no manuseio do material laser. Um laser sintonizável no visível seria de imensa utilidade em pesquisa envolvendo semicondutores.

Os íons de metais de transição em diversas matrizes usualmente atuam como lasers de estado sólido sintonizáveis. Apenas para alguns destes íons, Ti^{3+} , V^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , foi observada ação laser sintonizável [6]. Do ponto de vista da estabilidade dentro das matrizes cristalinas os íons de metais de transição, Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} e Fe^{2+} , são bastante estáveis no que diz respeito à oxidação e à redução. Entre os íons que apresentam características lasers e aqueles que mostram grande estabilidade química, o Cr^{3+} e o Co^{2+} são os que mais se destacam.

Muitos lasers sintonizáveis de estado sólido são óxidos dopados com cromo como a alexandrita (BeAl_2O_4), a esmeralda ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$) [7], as granadas [YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), GGG ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$), GSAG ($\text{Gd}_3(\text{Sc},\text{Al})_3\text{O}_{12}$) e GSGG ($\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Sc})\text{Ga}_3\text{O}_{12}$] [8] e os tungstatos [9]. Desde a descoberta de que a alexandrita era um bom material para laser de estado sólido à temperatura ambiente, as pesquisas direcionaram-se para a procura de materiais que possuíssem propriedades semelhantes. O KZnF_3 dopado com Cr^{3+} foi o primeiro cristal de fluoreto apresentando atividade laser à temperatura ambiente [9].

Na Tabela I.1 é apresentado o intervalo em comprimento de onda no qual os íons Cr^{3+} e Co^{2+} emitem na forma de banda larga. Na Figura 1.1 são mostrados os espectros de emissão do Cr^{3+} e do Co^{2+} na matriz de KZnF_3 .

Tabela I.1: Intervalo do espectro eletromagnético no qual ocorre a emissão do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ e do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$.

Íon	Intervalo (nm)
Cr^{3+}	700 - 950
Co^{2+}	1500 - 2500

A Tabela I.2 apresenta alguns tipos de corantes que emitem na região do espectro eletromagnético, na qual ocorre a emissão do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$. Isto foi incluído aqui para ilustrar como é possível substituir o uso de vários corantes, por um laser de um único tipo de íon na matriz de fluoreto. Destaca-se também que o máximo comprimento de onda no qual os corantes existentes emitem é de 1000 nm não havendo qualquer corante com emissão comparável à do Co^{2+} . Na região acima de 1000 nm usam-se geralmente lasers semicondutores. Estes são alguns dos fatores que tornam importante o estudo de materiais de lasers de estado sólido e, especialmente, aqueles constituídos por metais de transição em matrizes cristalinas.

Tabela 1.2: Comparação entre a emissão de lasers de corante e o laser sintonizável $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$.

Material ref. [10]	Intervalo de emissão (nm)
3,3-dietil,11-metoxiti- atricarbo-cianino iodeto	773 - 798
1,3,31,3,3-hexametil- 4,5,4,5-dibenzoindo- tricarbo-cianino perclorato	816 - 833
1,1-dietil-2,2-tricarbo- cianino iodato	886 - 898
3,3-dietil-12-etiltiate- tricarbo-cianino iodeto	916 - 924

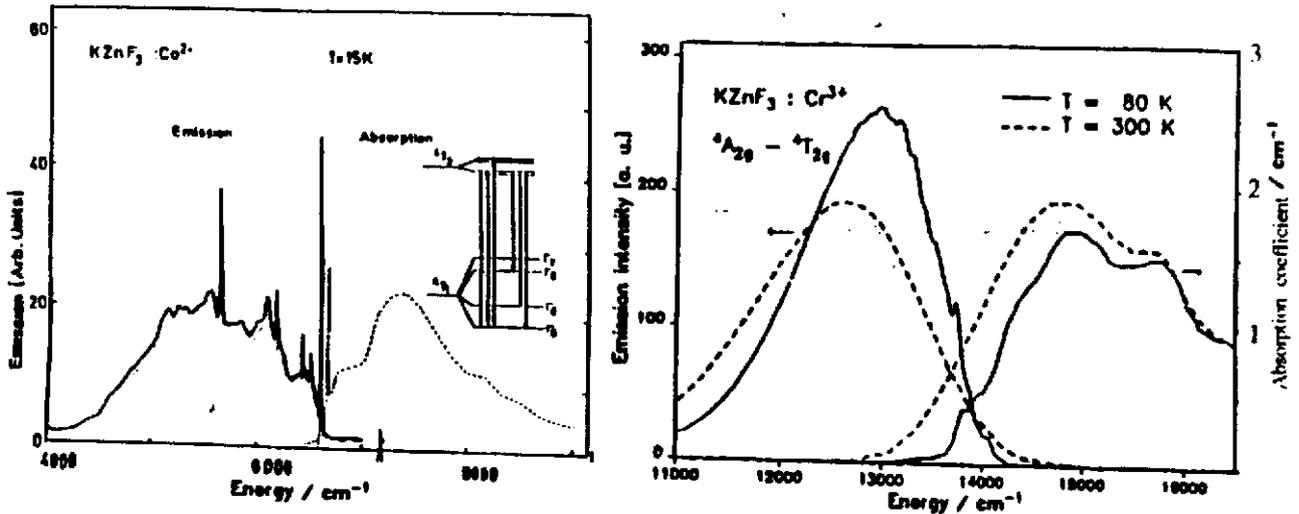


Figura 1.1: Emissão do Co^{2+} e do Cr^{3+} no KZnF_3 , segundo as refs. [11] e [12].

Atualmente as pesquisas sobre materiais para lasers de estado sólido que emitem no infra-vermelho direcionam-se para novos materiais hospedeiros, bem como a compreensão dos processos não-radiativos e de absorção por estados excitados que reduzem a luminescência a altas temperaturas [5].

Um bom conhecimento das propriedades vibrônicas é fundamental para racionalizar as prospectivas aplicações tecnológicas em lasers sintonizáveis. A busca deste conhecimento constitui a motivação principal deste trabalho.

1.3 Esquema da tese

O objetivo desta tese é estudar as propriedades óticas de Cr^{3+} e do Co^{2+} na matriz do KZnF_3 sob pressão. A importância deste estudo está centrada nos seguintes pontos: a) o $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ e o $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ cobrem uma região do espectro eletromagnético desde o infra-vermelho distante até próximo do visível; b) com o uso de pressão é possível fazer a escolha da sintonia e levar a emissão laser do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ para a região do visível.

No capítulo dois é descrita a parte teórica para o entendimento da luminescência de íons de metais de transição em sólidos cristalinos. Alguns aspectos mais específicos são apresentados em detalhes ao longo do texto para reforçar algum ponto da interpretação de nossos resultados experimentais.

No capítulo três é fornecida a descrição da parte experimental: espectrômetros, detetores, lasers, sistema de resfriamento, sistema de vácuo para as medidas a baixas temperaturas, a célula de pressão, etc. Também neste capítulo é mostrado como foi realizada a delicada tarefa de calibração da temperatura e da pressão na região criogênica.

No capítulo quatro os resultados obtidos para o $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ são discutidos. Inicialmente é descrito o ambiente ocupado pelo íon cromo dentro da matriz cristalina. A seguir é descrita a luminescência do Cr^{3+} no fluoreto à temperatura ambiente e a diversas pressões. Os resultados serviram para estimar o valor de pressão limite no qual o $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ pode ser classificado como material de campo cristalino fraco. A outra etapa é a discussão da luminescência à baixa temperatura e diversas pressões onde os detalhes mais interessantes e relevantes acontecem. Em particular são determinadas as pressões de cruzamento campo fraco – campo forte para todos os três tipos de centros que o Cr^{3+} pode ocupar na matriz de KZnF_3 . Também foi possível fornecer valores para as constantes de Racah B e C, bem como o parâmetro

do campo cristalino Δ .

No capítulo cinco, inicialmente discutem-se os resultados existentes na literatura sobre a luminescência do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ a baixa temperatura e pressão atmosférica. A seguir é descrita a dependência da emissão do Co^{2+} com a pressão para baixas temperaturas. A identificação de várias linhas zero-fônon e algumas estruturas correspondentes a transições eletrônicas envolvendo fônons foi realizada comparando nossos resultados para $P \neq 0$ e aqueles disponíveis à pressão atmosférica. Uma análise criteriosa dos resultados permitiu especificar o comportamento de várias energias de transição eletrônica com a pressão.

Encerrando a tese, o capítulo seis faz um resumo dos principais resultados encontrados.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2.1 Descrição dos estados eletrônicos

A descrição de um átomo com vários elétrons só é possível através de aproximações, uma vez que o problema não possui solução analítica exata. Um tipo de aproximação usada é o acoplamento Russell-Saunders (RS) ou acoplamento LS que é baseado na suposição de que os momentos angulares orbitais dos elétrons combinam-se para dar o momento angular total L do átomo e que os momentos angulares de spin combinam-se para fornecer o spin total S . Isso ocorre nos casos em que os efeitos relativísticos são pequenos, isto é, quando termos lineares do operador de spin do sistema (termo que responde pela interação spin-órbita, por exemplo) podem ser vistos como uma pequena perturbação e termos quadráticos do operador de spin (interação spin-spin) podem ser completamente desprezados.

O acoplamento LS, na prática, corresponde ao acoplamento de todos os momentos angulares orbitais (l_i) dos elétrons entre si e ao acoplamento de todos os spins (s_i) dos elétrons entre si; no hamiltoniano do sistema o termo H_{SO} que corresponde à interação spin-órbita pode ser considerado como uma ulterior perturbação ao termo H_{ee} , que corresponde à interação elétron-elétron [13].

Para átomos muito pesados onde as interações relativísticas tornam-se mais fortes e para elétrons com grande número quântico n (longe do núcleo) o acoplamento LS não é mais uma boa aproximação, pois a interação eletrostática entre elétrons diminui à medida que estes se afastam do núcleo (pois estão mais distantes uns dos outros), enquanto que os efeitos relativísticos não. Para esses casos usa-se um outro tipo de aproximação para se descrever o sistema, o chamado acoplamento jj . Na prática o acoplamento jj corresponde ao acoplamento do momento angular

orbital com o momento angular de spin, formando o momento angular total para cada elétron e , a seguir, o acoplamento destes momentos angulares totais individuais, formando o momento angular total do sistema J . No hamiltoniano do sistema a interação spin-órbita é considerada como perturbação anteriormente ao termo de interação elétron-elétron. Neste trabalho, devido à especificidade dos sistemas abordados, este último tipo de acoplamento não é considerado.

Para se indicar um determinado nível energético num átomo, é comum a seguinte notação usada pelos espectroscopistas : iA_k . A letra maiúscula especifica o valor do módulo do momento angular orbital total ($S \rightarrow L=0$, $P \rightarrow L=1$, $D \rightarrow L=2$, etc; os outros valores de L podem ser vistos na ref. [13]). O subíndice k especifica o valor do módulo do momento angular total. O índice superior i é a multiplicidade e é dado por $i = 2S + 1$, onde S é o módulo do momento angular de spin total. Para descrever completamente os estados de um átomo, além das indicações de S , L e J devem ser enumerados todos os estados dos elétrons. O estado eletrônico do cromo pode ser especificado por $[Ar] 3d^5 4s^1$ quando o átomo está no estado normal, isto é, não ionizado [13] - [15].

O hamiltoniano de um átomo com vários elétrons contém um termo referente à energia cinética dos elétrons $H_{cin} = -\sum \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$, um termo referente à energia potencial $H_{pot} = -\sum Z_i \frac{e^2}{r_i}$, um termo que responde pela interação eletrostática $H_{ee} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{r_{ij}}$ e mais um termo que se refere à interação spin-órbita $H_{SO} = \sum \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$, onde $\xi(r_i)$ é a constante de acoplamento spin-órbita, \vec{l}_i é o vetor momento angular orbital do elétron i e \vec{s}_i é o vetor momento angular de spin do elétron i . Estes dois últimos termos podem ser tratados como perturbação em relação aos termos de energia cinética e energia potencial. O hamiltoniano fica então:

$$H = -\sum_{i=1}^3 \left(Z_i \frac{e^2}{r_i} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i. \quad (2.1)$$

O campo cristalino é classificado como forte, médio ou fraco. Esta classificação depende da ordem em que o hamiltoniano do campo cristalino, H_c , é considerado como uma perturbação de H , a saber:

$$H_c > H_{ee} > H_{SO} : \text{forte} \quad (2.2)$$

$$H_{ee} > H_c > H_{SO} : \text{médio} \quad (2.3)$$

$$H_{ee} > H_{SO} > H_c : \textit{fraco} \quad (2.4)$$

O íon metal de transição é tratado no regime de campo cristalino forte [16]. Todos os íons de metais de transição possuem configuração $3d^n$ com um “caroço” eletrônico de argônio, ou seja, uma configuração $[\text{Ar}] 3d^n$. Por outro lado, um íon terra-rara é tratado no regime de campo cristalino fraco. Todos os íons terra-rara possuem configuração $4f^n$. A explicação para a baixa intensidade do campo cristalino sentido pelos íons de terra-rara é que nestes elementos os elétrons f são protegidos pelo efeito do campo dos ligantes pelos elétrons s e p que estão além dos elétrons f . Esta explicação também justifica o fato de que a magnitude de separação do campo ligante nestes elementos ser de até duas ordens de grandeza daquela dos íons de metais de transição [16] - [18].

No problema dos três elétrons (o Cr^{3+} , particularmente, pois foi o sistema estudado por nós) quando a interação elétron-elétron e a interação spin-órbita (SO) são levadas em consideração, ainda com $H_{ee} > H_{SO}$, usa-se para estudar a degenerescência o acoplamento Russell-Saunders (RS). Neste sistema com $l = 2$ existem $g = 2(2l + 1) = 10$ orbitais com a mesma energia. Como a camada é ocupada por $N = 3$ elétrons, existem $10! / (3! (10 - 3)!)$ maneiras diferentes dos elétrons serem distribuídos nesta camada; portanto uma degenerescência de 120 [15].

A degenerescência para os três elétrons equivalentes acima referidos pode ser melhor vista descrevendo-se o conjunto dos seus possíveis momentos angulares totais. Ora, todos os elétrons do sistema aqui considerado possuem $l = 2$ e portanto os valores possíveis de m_l , a componente z do momento angular orbital, são $-2, -1, 0, 1$ e 2 . O momento angular de spin do elétron é $1/2$ e os possíveis valores de m_s , a componente z do momento angular de spin, são $-1/2$ e $1/2$. Define-se M_L e M_S , respectivamente, as componentes z do momento angular orbital total do sistema e do momento angular de spin total do sistema como $M_L = \sum m_l$ e $M_S = \sum m_s$. A seguir é feita uma tabela distribuindo em termos de M_L e M_S os três elétrons d . Na tabela o conjunto $(a^+ b^+ c^-)$ significa que o primeiro elétron possui $m_l = a$ e $m_s = +1/2$, o segundo elétron possui $m_l = b$ e $m_s = +1/2$ e o terceiro elétron $m_l = c$ e $m_s = -1/2$. Na referida tabela não são colocados os elétrons com $M_L < 0$ e $M_S < 0$ porque para preencher-se estas regiões da tabela é necessário apenas trocar os valores de m_l e m_s , multiplicando por -1 , respectivamente.

Tabela II.1- Estados eletrônicos para a configuração de elétrons d^3

M_S M_L	+3/2	+1/2	-1/2	-3/2	Nº conf.
5		(2 ⁺ 2 ⁻ 1 ⁺)			2
4		(0 ⁺ 2 ⁺ 2 ⁻)(2 ⁺ 1 ⁺ 1 ⁻)			4
3	(2 ⁺ 1 ⁺ 0 ⁺)	(2 ⁺ 1 ⁺ 0 ⁻) (2 ⁺ 1 ⁻ 0 ⁺)(1 ⁺ 2 ⁻ 0 ⁺) (2 ⁺ - 1 ⁺ 2 ⁻)			10
2	(2 ⁺ 1 ⁺ - 1 ⁺)	(2 ⁺ 0 ⁺ 0 ⁻)(1 ⁺ 1 ⁻ 0 ⁺) (-2 ⁺ 2 ⁺ 2 ⁻)(2 ⁺ 1 ⁺ - 1 ⁻) (2 ⁻ 1 ⁺ - 1 ⁺)(2 ⁺ 1 ⁻ - 1 ⁺)			14
1	(2 ⁺ - 2 ⁺ 1 ⁺) (2 ⁺ - 1 ⁺ 0 ⁺)	(2 ⁺ - 2 ⁻ 1 ⁺) (2 ⁻ - 1 ⁺ 0 ⁺)(2 ⁺ - 1 ⁻ 0 ⁺) (1 ⁺ 0 ⁺ 0 ⁻)(2 ⁻ - 2 ⁺ 1 ⁺) (1 ⁺ 1 ⁻ - 1 ⁺)(-2 ⁺ 2 ⁺ 1 ⁻) (2 ⁻ - 1 ⁺ 0 ⁺)			20
0	(1 ⁺ - 1 ⁺ 0 ⁺) (2 ⁺ - 2 ⁺ 0 ⁺)	(2 ⁺ - 2 ⁻ 0 ⁺) (-2 ⁺ 2 ⁻ 0 ⁺)(1 ⁺ - 1 ⁻ 0 ⁺) (-1 ⁺ 1 ⁻ 0 ⁺)(2 ⁺ - 1 ⁺ - 1 ⁻) (-2 ⁺ 1 ⁺ 1 ⁻)(2 ⁺ - 2 ⁺ 0 ⁻) (1 ⁺ 0 ⁻ - 1 ⁺)			20
-1					20
-2					14
-3					10
-4					4
-5					2

Agora pode-se ver a que estados correspondem estas configurações. Inicialmente têm-se um $M_L = 5$, $M_S = 1/2$ o que implica que $L \geq 5$ e $S \geq 1/2$. Como 5 é o maior valor assumido por M_L e uma vez que não existe $S > 1/2$ para $M_L = 5$, então $M_L = 5$, $M_S = 1/2 \Rightarrow L = 5$, $S = 1/2$ ou um nível 2H . Para este estado, como pode ser observado da tabela, existem ainda as configurações com $M_L = 4, 3, \dots, -4, -5$ e $M_S = 1/2$. Das configurações restantes o maior valor de M_L , M_S é $M_L = 4$, $M_S = 1/2$, isto porque na tabela se observa a existência de duas configurações sendo que uma delas já pertence à 2H ($M_L = 4$, $M_S = 1/2$). Então $L = 4$, $S = 1/2$ ou 2G . As configurações para $M_L = 4, 3, \dots, -4$ e $M_S = 1/2$ podem ser vistas na tabela. A seguir o próximo estado com maiores M_L e M_S é o $M_L = 3$, $M_S = 3/2 \rightarrow L = 3$, $S = 3/2$ ou 4F . Então para $L = 3$, $S = 3/2$ teremos $M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2$,

-3, além dos estados com spin total $M_S = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. Pela tabela se vê a existência de quatro configurações para $M_L = 3, M_S = 1/2$, entre as quais três pertencem aos estados $^2H, ^2G$ e 4F pois, como visto anteriormente, cada um destes estados possui uma configuração com $M_L = 3, M_S = 1/2$. Logo, há um $M_L = 3, M_S = 1/2$ correspondendo a um novo estado, qual seja, $L = 3, S = 1/2$ ou 2F . Pela tabela observa-se a ocorrência de um $M_L = 2, M_S = 3/2$ mas que está relacionado, como já visto, ao estado 4F . Para $M_L = 2, M_S = 1/2$ existem seis configurações das quais quatro correspondem a estados $^2H, ^2G, ^4F$ e 2F . Então, $M_L = 2, M_S = 1/2 \rightarrow L = 2, S = 1/2$ ou 2D . Resta ainda uma configuração com $M_L = 2, M_S = 1/2$ que está relacionada a um segundo estado 2D . Pela tabela o próximo conjunto M_L, M_S é $M_L = 1, M_S = 3/2$ que possui duas configurações. Uma delas já está relacionada ao estado 4F . A outra é, portanto, relacionada a um estado com $L = 1, S = 3/2$ ou 4P que implica um $M_L = 1, 0, -1$ e $M_S = \pm 3/2, \pm 1/2$. O próximo conjunto M_L, M_S é $M_L = 1, M_S = 1/2$ que possui oito configurações. Destas, sete já pertencem aos estados anteriormente vistos $^2H, ^2G, ^4F, ^2F, a^2D, b^2D$ e 4P e portanto o que resta é devido a um $L = 1, S = 1/2$ ou um estado 2P . Para $M_L = 0$ e $M_S = 3/2, 1/2$ não há qualquer estado novo e, conseqüentemente, para elétrons d^3 , a interação e-e fornece os estados $^2G, ^4F, ^2F, a^2D, b^2D, ^4P$ e 2P .

Os níveis descritos no parágrafo acima resultam de uma aproximação na ausência de campo cristalino, ou seja, a interação elétron - elétron é considerada como a primeira perturbação ao hamiltoniano com o termo de energia potencial mais o termo de energia cinética.

2.2 Aproximação de Campo Cristalino

Em presença de campo cristalino a situação se modifica. A título de exemplo, é fornecida a descrição detalhada para um íon com N elétrons d colocado num campo octaédrico na aproximação do campo forte. Os estados do complexo podem ser associados com várias configurações eletrônicas $t_g^n e_g^{N-n}$ [19], conforme analisado a seguir.

Para um único elétron d com momento angular $l=2$, o desdobramento dos níveis degenerados, quando o átomo que possui este elétron passa da simetria esférica $O(3)$ para a simetria O_h , pode ser especificado. Primeiramente define-se o caráter da representação $\Gamma^{l=2}$ através das identidades $\chi_E^{(l)} = 2l + 1, \chi_i^{(l)} = (-1)^l 2l + 1, \chi_\sigma^{(l)} = 1, \chi_{(S_{2\pi/n})}^{(l)} = \cos\{(2l+1)2\pi/n\} \times \cos\{\pi/n\}^{-1}, \chi_{(C_{2\pi/n})}^{(l)} = \text{sen}\{(2l+1)2\pi/n\} \times$

$sen\{\pi/n\}^{-1}$ (onde E é a identidade, i é a inversão, $C_{2\pi/n}$ é a rotação própria e $S_{2\pi/n}$ é a rotação imprópria). A seguir usando-se a seguinte relação [20]:

$$n(\Gamma_i) = \frac{1}{N} \sum_R \chi_{\Gamma_i}(R)^* \chi_{\Gamma_i}(R) N_R, \quad (2.5)$$

pode-se determinar o número $n(\Gamma_i)$ de representações irredutíveis contidas na representação (reduzível) de momento angular Γ^l onde $\chi_{\Gamma_i}(R)^*$ é o complexo conjugado do caráter da representação do momento angular, χ_{Γ_i} é o caráter da representação irredutível do grupo O_h , R é uma classe do referido grupo e N é o número de elementos deste grupo. Desta forma, obtêm-se:

Tabela II.2 - Redução da representação $\Gamma^{(2)}$ em termos das representações irredutíveis do grupo O_h

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$\Gamma^{(2)}$	5	-1	1	-1	1	5	-1	1	-1	1	$E_g + T_{2g}$

Assim para $N = 3$ o campo cristalino O_h , em particular, quebrará a degenerescência de d^3 devido à simetria $O(3)$, separando os níveis em quatro “estados cristalinos” : t_{2g}^3 , $t_{2g}^2 e_g^1$, $t_{2g}^1 e_g^2$ e e_g^3 .

Em sequência, estes estados são examinados um a um. Iniciando-se pela configuração cristalina t_{2g}^3 , para especificar os níveis eletrônicos desta configuração, faz-se a decomposição da representação do produto $t_{2g} \times t_{2g} \times t_{2g}$ em termos das representações irredutíveis (RI) do grupo O_h . O resultado fornece: $4T_{2g} + 3T_{1g} + 2E_g + A_{2g} + A_{1g}$. Em virtude do princípio da exclusão nem todos estes estados serão permitidos. Para selecionar os estados permitidos e ainda descobrir a multiplicidade dos mesmos (isto é, o índice $2S + 1$) usa-se o método do abaixamento de simetria. Este consiste em observar a separação dos referidos níveis em grupos de menor simetria e que sejam subgrupos do grupo O_h . Isto porque os níveis degenerados são frequentemente separados em representações não-degeneradas nestes subgrupos. No processo é considerado o fato de que a multiplicidade de spin de um determinado estado não é afetada pelo abaixamento da simetria espacial. Para o grupo O_h é possível fazer a correlação com os grupos T_d , T_h , D_{4h} ou O . É conveniente usar a correlação com o D_{4h} .

A tabela de correlação O_h com D_{4h} é reproduzida a seguir:

Tabela II.3 - Tabela de Correlação do grupo O_h com o grupo D_{4h}

O_h	D_{4h}
A_{1g}	A_{1g}
A_{1u}	A_{1u}
A_{2g}	B_{1g}
A_{2u}	B_{1u}
E_g	$A_{1g} + B_{1g}$
E_u	$A_{1u} + B_{1u}$
T_{1g}	$A_{2g} + E_g$
T_{1u}	$A_{2u} + E_u$
T_{2g}	$B_{2g} + E_g$
T_{2u}	$B_{2u} + E_u$

A Tabela II.3 mostra que um estado t_{2g} do campo O_h é separado num estado b_{2g} e num estado e_g de D_{4h} . Como é desejado tratar do estado t_{2g}^3 , verifica-se que este se desdobrará em D_{4h} nos estados:

$$e_g^3, b_{2g}^1 e_g^2, b_{2g}^2 e_g^1 \text{ e } b_{2g}^3.$$

A questão a seguir é ver quais estados eletrônicos são originados de cada uma destas configurações.

TERMO $b_{2g}^1 e_g^2$: Antes de mais nada é necessário fazer a redução do termo $(e_g)^2$ de D_{4h} em função das RI de um subgrupo deste grupo. Com o subgrupo D_{2h} a tabela de correlação a ser usada será [21]:

Tabela II.4 - Tabela de Correlação do grupo D_{4h} com os grupos D_{2h} (C'_2) e D_{2h} (C''_2)

D_{4h}	D_{2h} (C'_2)	D_{2h} (C''_2)
A_{1g}	A_g	A_g
A_{2g}	B_{1g}	B_{1g}
B_{1g}	A_g	B_{1g}
B_{2g}	B_{1g}	A
E_g	$B_{2g} + B_{3g}$	$B_{2g} + B_{3g}$
A_{1u}	A_u	A_u
A_{2u}	B_{1u}	B_{1u}
B_{1u}	A_u	B_{1u}
B_{2u}	B_{1u}	A_u
E_u	$B_{2u} + B_{3u}$	$B_{2u} + B_{3u}$

De acordo com esta tabela E_g é separado nos níveis $B_{2g} + B_{3g}$.

Considerando dois elétrons em E_g ou o orbital e_g^2 , estes dois elétrons darão origem à três configurações em D_{2h} ou seja:

$$(e_g) \times (e_g) \rightarrow b_{2g}^2, b_{2g} b_{3g}, b_{3g}^2.$$

A configuração b_{2g}^2 corresponde a dois elétrons na representação resultante do produto, no caso, a_g . Isto é fácil de ver uma vez que o produto de qualquer RI unidimensional por ela mesma produz a representação totalmente simétrica. Então, como os spins devem ser contrários na acomodação dos dois elétrons em (b_{2g}) , teremos que a configuração b_{2g}^2 produzirá um termo 1A_g em D_{2h} . Pelo mesmo raciocínio anterior, b_{3g}^2 produzirá um termo 1A_g no grupo de menor simetria. Quanto ao termo $b_{2g} b_{3g}$ em 1A_g , isto significa um elétron em um dos níveis e o outro elétron no segundo, o que permite uma multiplicidade 1 quando os spins são opostos e uma multiplicidade 3, quando os spins são paralelos nos dois *distintos* níveis; como $(b_{2g}) \times (b_{3g})$ produz a representação b_{1g} , observa-se então a ocorrência dos níveis $^1B_{1g}$ e $^3B_{1g}$ em D_{2h} .

Por outro lado, no grupo D_{4h} , decompondo-se a representação redutível $(E_g \times E_g)$ em termos de RI obtêm-se que $E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$. Comparando-se finalmente as representações de E_g^2 em D_{4h} , $(A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g})$ com as representações no grupo reduzido D_{2h} , $(^1A_g, ^1A_g, ^1B_{1g}, ^3B_{1g})$ obtêm-se a correlação descrita na tabela abaixo:

Tabela II.5 - Correlação do grupo D_{4h} com o grupo D_{2h} (C_2')

D_{4h}	D_{2h} (C_2')
$^1A_{1g}$	\rightarrow 1A_g
$^1B_{1g}$	\rightarrow 1A_g
$?A_{2g}$	\rightarrow $^1B_{1g}$ ou $^3B_{1g}$
$?B_{2g}$	\rightarrow $^1B_{1g}$ ou $^3B_{1g}$

Nesta correlação observa-se uma ambigüidade, A_{2g} e $B_{2g} \rightarrow ^1B_{1g}$ ou $^3B_{1g}$. Para tentar eliminar esta ambigüidade faz-se agora a redução de D_{4h} com D_{2h} (C''_2). Sejam dois elétrons em E_g ou o orbital e_g^2 . As configurações possíveis serão novamente b_{2g}^2 , $(b_{2g})(b_{3g})$ e b_{3g}^2 . Com os resultados já conhecidos de $b_{2g}^2 = a_g$, $(b_{2g}) \times (b_{3g}) = b_{1g}$ e $b_{3g}^2 = a_g$, obtêm-se que b_{2g}^2 e b_{3g}^2 corresponderão a estados 1A_g em D_{2h} , enquanto que $(b_{2g})(b_{3g})$ corresponderá a $^1B_{1g}$ ou $^3B_{1g}$. Usando este critério a tabela de correlação pode ser reescrita como:

Tabela II.6 - Correlação do grupo D_{4h} com o grupo D_{2h} (C_2'')

D_{4h}	D_{2h} (C_2'')
${}^1A_{1g}$	\longrightarrow 1A_g
${}^1B_{2g}$	\longrightarrow 1A_g
${}^?A_{2g}$	\longrightarrow ${}^1B_{1g}$ ou ${}^3B_{1g}$
${}^?B_{1g}$	\longrightarrow ${}^1B_{1g}$ ou ${}^3B_{1g}$

Mais uma vez verifica-se uma ambigüidade: A_{2g} e $B_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1g}$ ou ${}^3B_{1g}$. Entretanto, como visto anteriormente, a multiplicidade de B_{1g} é 1. Portanto, resta apenas a possibilidade de A_{2g} possuir multiplicidade 3. Conclui-se assim que:

$$E_g \longrightarrow {}^1A_{1g} + {}^3A_{2g} + {}^1B_{1g} + {}^1B_{2g}. \quad (2.6)$$

Multiplicando agora este estado pela representação b_{2g} (que corresponde a um estado de um elétron; spin $\pm 1/2$), obtêm-se:

$$\begin{aligned} b_{2g} \times {}^1A_{1g} &= {}^2B_{2g} \\ b_{2g} \times {}^3A_{2g} &= {}^4B_{1g} + {}^2B_{1g} \\ b_{2g} \times {}^1B_{1g} &= {}^2A_{2g} \\ b_{2g} \times {}^1B_{2g} &= {}^2A_{1g} \end{aligned}$$

Os novos estados podem ser vistos da tabela de multiplicação do grupo D_{4h} (isto é, $B_{2g} \times A_{1g} = B_{2g}$, etc.) [21].

TERMO b_{2g}^3 : Este termo não pode ocorrer porque b_{2g}^3 pode acomodar no máximo dois elétrons, $m_s = \pm 1/2$ e portanto, três elétrons neste termo implicaria numa violação do princípio da exclusão.

TERMO $b_{2g}^2 e_g$: Este termo é simples de ser tratado pois $b_{2g} \times b_{2g} = a_{1g}$ e também $a_{1g} \times e_g = e_g$. Em decorrência, conclui-se que $b_{2g}^2 e_g$ dá origem a um estado 2E_g . Neste caso não há dúvidas quanto à multiplicidade pois um elétron na configuração e_g produz um único termo com dois possíveis estados de spin, $m_s = \pm 1/2$ (E esse é exatamente o significado físico da multiplicidade: indica o número de possíveis estados de spin para um determinado nível eletrônico).

TERMO e_g^3 : Para tratar este termo geralmente se usa o chamado *formalismo do buraco*. Esse formalismo consiste no seguinte: como e_g pode acomodar no máximo quatro elétrons, e_g^3 é equivalente a um buraco e_g . Entretanto, um buraco e_g é equivalente a um elétron e_g a menos da energia e assim este termo dá origem a um

estado 2E_g .

Na verdade este formalismo é mais importante do que pode parecer neste exemplo simples. Quando se necessita estudar outros sistemas de vários elétrons, por exemplo, quando se estuda um íon d^7 , ou seja, sete elétrons na camada d, pode-se pensar neste sistema como sendo uma camada d completa com três buracos. Uma vez que buracos são equivalentes a elétrons os termos que surgem no tratamento do campo cristalino de um tal sistema é o mesmo de um sistema de três elétrons. A diferença é que os níveis, no que diz respeito à energia, estão invertidos. Da mesma forma um sistema d^9 é equivalente a um sistema d e um sistema d^8 a um sistema d^2 . Portanto, há uma relação inversa entre um d^{10-n} e um d^n .

Em resumo, a correlação $O_h \rightarrow D_{4h}$ produziu os termos ${}^2B_{2g}$, ${}^4B_{1g}$, ${}^2B_{1g}$, ${}^2A_{2g}$, ${}^2A_{1g}$, 2E_g e 2E_g . Olhando a tabela de correlação II.3 no sentido $D_{4h} \rightarrow O_h$ nota-se que ${}^4B_{1g}(D_{4h})$ que é o único quarteto, deve correlacionar-se com ${}^4A_{2g}(O_h)$. Restam para ser correlacionados todos os dupletos: ${}^2B_{2g}$, ${}^2B_{1g}$, ${}^2A_{2g}$, ${}^2A_{1g}$, 2E_g e 2E_g . A tabela de correlação mostra que tanto A_{2g} quanto E_g do grupo D_{4h} não podem ser correlacionados sozinhos com representações de O_h , logo é possível inferir que a correlação adequada é: ${}^2A_{2g} + {}^2E_g \rightarrow {}^2T_{1g}$. O outro 2E_g de D_{4h} deve ser relacionado juntamente com um outro termo e dos que restam necessariamente será o ${}^2B_{2g}$, isto é, ${}^2E_g + {}^2B_{2g} = {}^2T_{2g}$. Ficam faltando ${}^2A_{1g}$ e ${}^2B_{1g}$ em D_{4h} que separadamente podem produzir os termos ${}^2A_{1g}$ e ${}^2A_{2g}$ em O_h , ou juntos, ${}^2A_{1g} + {}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$. Entretanto, como existe no máximo um termo ${}^2A_{2g}$ no produto $t_{2g} \times t_{2g} \times t_{2g}$, a possibilidade de ${}^2A_{1g}$ e ${}^2B_{1g}$ serem correlacionados separadamente fica descartada, pois A_{2g} em O_h já é devido ao quarteto. Resumindo, o termo t_{2g}^3 produz os seguintes estados:

$$t_{2g}^3 \longrightarrow {}^4A_{2g} + 2 {}^2T_{1g} + {}^4T_{1g} + 2 {}^2T_{2g} + {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g}. \quad (2.7)$$

Usando o abaixamento de simetria para os outros “estados cristalinos” encontra-se que:

$$e_g t_{2g}^2 \longrightarrow {}^2A_{1g} + {}^2A_{2g} + 2 {}^2E_g + 2 {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g} + {}^4T_{1g} + 2 {}^2T_{2g} + {}^4T_{2g}, \quad (2.8)$$

$$e_g^2 t_{2g} \longrightarrow 2 {}^2T_{1g} + {}^4T_{1g} + 2 {}^2T_{2g}, \quad (2.9)$$

$$e_g^3 \longrightarrow {}^2E_g. \quad (2.10)$$

Para o ulterior desdobramento dos níveis eletrônicos devido à interação spin-órbita, procede-se da maneira descrita abaixo para o estado 4T_2 .

Faz-se o produto da representação do spin $\Gamma_{3/2}$, pois trata-se de um quarteto, pela representação T_2 do grupo O_h . A seguir procede-se à redução dessa representação produto, $\Gamma_{3/2} \times T_2$, em termos das representações irredutíveis do grupo dobrado O'_h . Encontra-se, então, que:

$${}^4T_2 = \Gamma_{3/2} \times T_2 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8. \quad (2.11)$$

2.3 Modelo da Coordenada Configuracional

O tratamento dos estados eletrônicos dos íons de metais de transição realizado até aqui considera os núcleos fixos. Na verdade, os núcleos vibram em torno de suas posições de equilíbrio e uma descrição completa dos estados internos do íon requer a especificação tanto dos estados eletrônicos quanto dos estados vibracionais.

Uma sofisticação usada no modelo teórico para permitir a existência das bandas laterais e, conseqüentemente, responder por todos os aspectos mostrados pela experiência, é o chamado *modelo da Coordenada Configuracional*. Nele supõe-se a ocorrência de um único modo de vibração do cristal. A coordenada que descreve este modo é indicada por Q e é denominada de coordenada configuracional.

A Figura 2.1 mostra um diagrama de coordenada configuracional. Estão indicados dois estados excitados e o estado fundamental (particularizado para o íon d^3 , isto é, estão representados os níveis 2E e 4T_2 , e 4A_2 , respectivamente). Na figura também é mostrado que o primeiro estado excitado, à pressão ambiente, passa a ser o segundo estado excitado quando a pressão aplicada sobre a matriz na qual se encontra o íon é suficientemente alta; esse aspecto dos estados excitados será discutido exaustivamente no capítulo 4. Quando o íon encontra-se no estado fundamental 4A_2 , o valor médio da coordenada configuracional é Q_A . O estado vibracional de ordem n é descrito pela função do oscilador harmônico $|n\rangle$. Quando o íon encontra-se num estado eletrônico excitado, por exemplo, o estado 4T_2 , o valor médio da coordenada configuracional é Q_T e o estado vibracional m é descrito pela função $|m\rangle$. O modelo assume que as parábolas descrevendo os estados vibracionais são iguais.

Normalmente se caracteriza a diferença de acoplamento elétron-fônon por uma constante, chamada parâmetro de Huang-Rhys. Quanto maior a separação entre a parábola do estado excitado e a do estado fundamental no diagrama coordenada-

configuracional, maior o valor de S . Mais especificamente, o valor do parâmetro de Huang-Rhys é proporcional ao quadrado da diferença entre as coordenadas configuracionais do estado excitado e do estado fundamental:

$$S = \frac{1}{2} M \omega^2 \frac{1}{\hbar} (Q_T - Q_A)^2. \quad (2.12)$$

As transições eletrônicas entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado podem ser analisadas usando-se este diagrama da coordenada configuracional. Os espectros são fortemente dependentes da diferença de acoplamento elétron-fônon entre os dois estados.

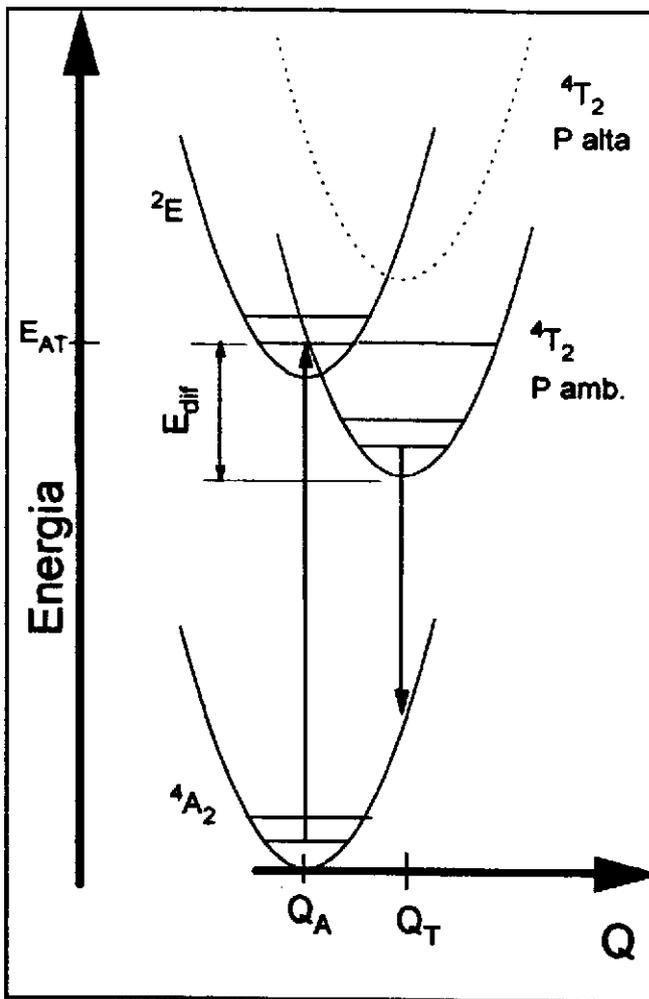


Figura 2.1: Diagrama de coordenada configuracional representando os estados $2E$, $4T_2$ e $4A_2$, de acordo com a ref. [6], [22].

Para prever o valor da intensidade da banda larga, usa-se a chamada aproximação harmônica para os potenciais nucleares. A energia para o elétron em tais potenciais tem a forma:

$$E_A(Q) = 1/2M\omega^2(Q - Q_A)^2, \quad (2.13)$$

$$E_T(Q) = E_{AT} - 1/2M\omega^2(Q_T - Q_A)^2 + 1/2M\omega(Q - Q_T)^2, \quad (2.14)$$

onde E_{AT} , que é o intervalo de energia entre os estados 4A_2 e 4T_2 para $Q = Q_T$, e $\{-1/2 M \omega^2(Q_T - Q_A)^2\} = E_{dif}$, estão indicados na Figura 2.1.

Keil [23] expande o potencial em termos das coordenadas dos modos normais do estado fundamental e admite que a forma de linha é dada por uma soma de funções deltas. A seguir mostra que quando o único estado vibracional do nível 4T_2 ocupado é $n = 0$, a intensidade da banda é dada por:

$$I_{AT} = \sum_m e^{-S} \frac{S^m}{m!} \times \delta(m\hbar\omega + E_{AT} - S\hbar\omega - E). \quad (2.15)$$

Estas funções deltas estão centradas em várias energias e quanto maior o número de modos vibracionais de várias frequências presentes, menor o espaçamento das funções δ , até que se chega a um ponto em que o espaçamento é menor que a resolução do espectrômetro e o espectro torna-se contínuo.

2.4 Regras de seleção

Considerando a radiação eletromagnética na teoria da eletrodinâmica clássica e um átomo no qual esta radiação incide, obtêm-se que o elemento de matriz para a probabilidade de transição eletrônica deste sistema é:

$$\langle f | \exp\{-i(\vec{k} \cdot \vec{r})\} \vec{u} \cdot \vec{p} | i \rangle,$$

onde \vec{u} é o vetor unitário que determina a polarização da radiação incidente, isto é, a direção do vetor campo elétrico da luz incidente, \vec{k} é o vetor de onda e \vec{p} é o vetor momento linear do sistema [24].

A função exponencial do elemento de matriz pode ser expandida na forma

$$\exp\{-i(\vec{k} \cdot \vec{r})\} = 1 - i(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{[-i(\vec{k} \cdot \vec{r})]^2}{2} + \dots \quad (2.16)$$

É possível considerar apenas o primeiro termo da série quando $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$. Isto é de fato o que ocorre no caso, por exemplo, da luz visível cujo comprimento de onda ($\lambda \simeq 5000 \text{ \AA}$) é bem maior que as dimensões atômicas ($a \simeq 5 \text{ \AA}$). Nesta aproximação conhecida como aproximação do dipolo elétrico, o elemento de matriz para a probabilidade de transição eletrônica do sistema fica simplificado como:

$$\langle f | \vec{u} \cdot \vec{p} | i \rangle,$$

e usando a relação de comutação

$$[\vec{r}, H_0] = \left[\vec{r}, \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] = \frac{i\hbar}{m} \vec{p}, \quad (2.17)$$

fica-se com,

$$\left\langle f | \vec{u} \cdot [\vec{r}, H_0] \frac{m}{i\hbar} | i \right\rangle,$$

ou ainda,

$$\frac{m}{i\hbar} \vec{u} \cdot (E_i - E_f) \langle f | \vec{r} | i \rangle,$$

o que mostra que o elemento de matriz para a transição depende fundamentalmente do vetor \vec{r} .

Este elemento de matriz pode ser escrito de uma maneira mais geral como $\langle f, \mu | V^{(\alpha)} | i, \nu \rangle$. Aqui $|f, \mu\rangle$ é um conjunto de autofunções as quais se transformam como a RI $\Gamma^{(\mu)}$ do grupo de simetria $G(R)$, $|i, \nu\rangle$ é um outro conjunto de autofunções pertencentes a um diferente autovalor e $V^{(\alpha)}$ é um conjunto de funções perturbativas que se transformam de acordo com a RI $\Gamma^{(\alpha)}$. O intuito desta generalização é que o operador $V^{(\alpha)}$ possa representar a interação da radiação com a matéria, independentemente do processo dominante. Para um processo assistido por dipolo elétrico, $V^{(\alpha)} = -\vec{p} \cdot \vec{E}$, onde \vec{p} é o momento de dipolo elétrico em presença do campo elétrico da radiação incidente \vec{E} . Quando o elemento de matriz é zero, a transição de dipolo elétrico é proibida. A transição também pode ocorrer induzida por processo de dipolo magnético em virtude da interação do íon com a componente magnética da radiação. A intensidade relativa destas transições é dada aproximadamente pela relação

$$(ea_0E)^2 : (\mu_B B)^2 = 1 : \hbar^2 / (2ma_0c)^2 = 1 : 10^{-5},$$

onde e é a carga do elétron, a_0 é o raio de Bohr, μ_B é o módulo do momento de dipolo magnético, m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz e E e B são os módulos dos vetores campo elétrico e campo magnético, respectivamente. Como consequência, quando uma transição radiativa é proibida por um processo de dipolo elétrico, ela poderá ocorrer por um processo de dipolo magnético muito mais fraco. O exame do elemento de matriz de \vec{r} e $\vec{\mu}$ entre o estado inicial i e o estado final f indica se uma transição ótica pode ocorrer ou não, definindo assim as regras de seleção. Uma vez que os elementos de matriz entre estados de diferentes spins totais são nulos, existe uma regra de seleção de spin, $\Delta S = 0$, para uma transição ótica na qual o S é um bom número quântico.

Para o caso do íon Cr^{3+} na matriz KZnF_3 temos que o estado fundamental à pressão ambiente é o 4A_2 , enquanto os dois primeiros estados excitados são o 4T_2 e o 2E [25]. Então, à princípio, a transição eletrônica ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ é permitida por spin, enquanto que a transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ é proibida.

É conhecido, através da teoria de grupos, que o conjunto do produto das funções obtidas multiplicando-se dois conjuntos independentes, é função de base para o produto das representações e o produto $V^{(\alpha)}|i, \nu\rangle$ pode ser expresso em termos das funções de base das RI contidas no produto das representações [20]. Se a RI $\Gamma^{(\mu)}$ não aparece na decomposição da representação produto $\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\nu)}$, então o elemento de matriz $\langle f, \mu | V^{(\alpha)} | i, \nu \rangle$ é zero.

A representação de dipolo elétrico para o grupo O_h é a T_{1u} , pois a esta representação pertence o elemento (x, y, z) ou o vetor \vec{r} . Os possíveis tipos de transições de dipolo elétrico serão dados por $\Gamma_a \rightarrow \Gamma_b$, onde

$$T_{1u} \times \Gamma_a = \Gamma_b, \quad (2.18)$$

com Γ_a e Γ_b sendo RI do grupo O_h . Um resultado que se pode tirar rapidamente do fato de T_{1u} pertencer a uma representação ímpar, é que o produto desta representação por qualquer representação Γ_g (de paridade par) dá como resultado representações de paridade ímpar, enquanto que o produto da representação T_{1u} por qualquer representação ímpar dá como resultado representações pares. Como os estados eletrônicos do íon d^3 são oriundos de representações pares T_{2g} e E_g , então todas as transições eletrônicas de dipolo elétrico entre os vários níveis do sistema são proibidas, uma vez que são proibidas transições eletrônicas de dipolo elétrico

entre estados de iguais paridades. Isto é mostrado explicitamente na tabela abaixo:

Tabela II.7 - Transições de dipolo elétrico permitidas para o grupo O_h

T_{1u}	\times	A_{1g}	$=$	T_{1u}
T_{1u}	\times	A_{1u}	$=$	T_{1g}
T_{1u}	\times	A_{2g}	$=$	T_{2u}
T_{1u}	\times	A_{2u}	$=$	T_{2g}
T_{1u}	\times	E_g	$=$	$T_{1u} + T_{2u}$
T_{1u}	\times	E_u	$=$	$T_{1g} + T_{2g}$
T_{1u}	\times	T_{1g}	$=$	$A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$
T_{1u}	\times	T_{1u}	$=$	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
T_{1u}	\times	T_{2g}	$=$	$A_{2u} + E_u + T_{2u} + T_{2u}$
T_{1u}	\times	T_{2u}	$=$	$A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Da tabela é observado que são permitidas transições de dipolo elétrico entre estados de paridades diferentes, como falado no parágrafo anterior. São proibidas as transições entre estados E_g e T_{2g} , bem como transições internas entre estes estados.

Quanto às transições de dipolo magnético, para inferir alguma informação, é necessário verificar qual RI do grupo O_h corresponde às rotações, uma vez que o momento de dipolo magnético transforma-se como se transformam as rotações. Para o grupo em estudo a RI das rotações é o T_{1g} , que possui paridade par. Uma vez que os estados eletrônicos do íon d^3 têm origem em representações pares, então todas as transições eletrônicas de dipolo magnético entre os vários níveis do sistema serão permitidas. Isto é mostrado explicitamente na tabela abaixo:

Tabela II.8 - Transições de dipolo magnético permitidas para o grupo O_h

T_{1g}	\times	A_{1g}	$=$	T_{1g}
T_{1g}	\times	A_{1u}	$=$	T_{1u}
T_{1g}	\times	A_{2g}	$=$	T_{2g}
T_{1g}	\times	A_{2u}	$=$	T_{2u}
T_{1g}	\times	E_g	$=$	$T_{1g} + T_{2g}$
T_{1g}	\times	E_u	$=$	$T_{1u} + T_{2u}$
T_{1g}	\times	T_{1g}	$=$	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
T_{1g}	\times	T_{1u}	$=$	$A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$
T_{1g}	\times	T_{2g}	$=$	$A_{2g} + E_g + T_{2g} + T_{2g}$
T_{1g}	\times	T_{2u}	$=$	$A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$

o que mostra que são possíveis transições de dipolo magnético entre os estados E_g e T_{2g} , T_{2g} e E_g , além de internas em T_{2g} .

Resumindo, pode-se dizer que existe uma regra de seleção de paridade. Uma vez que o operador momento de dipolo elétrico possui paridade ímpar e o operador momento de dipolo magnético possui paridade par, então esta regra de seleção afirma que o elemento de matriz $\langle f|D|i \rangle$ é zero para o momento de dipolo elétrico, se as funções de onda para os estados i e f possuírem a mesma paridade e para o momento de dipolo magnético, se as funções de onda para os estados inicial e final possuírem paridades diferentes.

Mesmo não existindo o centro de inversão para determinados grupos, o que implica na inexistência de regra de seleção por paridade, pode-se inferir quais transições de dipolo elétrico e de dipolo magnético são permitidas. Este é caso dos grupos C_{3v} e C_{4v} . Para o grupo trigonal têm-se que o momento de dipolo elétrico transforma-se como as RI A_1 e E , as representações das translações, respectivamente, z e (x,y) . Fazendo-se o produto destas representações pelas demais RI do grupo C_{3v} , obtêm-se:

Tabela II.9 - Transições de dipolo elétrico permitidas para o grupo C_{3v}

A_1	\times	A_1	$=$	A_1
A_1	\times	A_2	$=$	A_2
A_1	\times	E	$=$	E
E	\times	A_1	$=$	E
E	\times	A_2	$=$	E
E	\times	E	$=$	$A_1 + A_2 + E$

Isto significa que são permitidas transições de dipolo elétrico entre estados com representações A_1 e E , A_2 e E , além de transições entre estados de mesmas representações.

Já o momento de dipolo magnético transforma-se como as RI A_2 e E , as representações das rotações R_z e (R_x, R_y) , respectivamente. Fazendo-se o produto destas representações pelas demais RI do grupo C_{3v} , obtêm-se:

Tabela II.10 - Transições de dipolo magnético permitidas para o grupo C_{3v}

A_2	\times	A_1	$=$	A_2
A_2	\times	A_2	$=$	A_1
A_2	\times	E	$=$	E
E	\times	A_1	$=$	E
E	\times	A_2	$=$	E
E	\times	E	$=$	$A_1 + A_2 + E$

Portanto, são permitidas transições de dipolo magnético entre os estados A_1 e E , A_2 e E , A_1 e A_2 e internas em E .

Para o grupo tetragonal, o momento de dipolo elétrico transforma-se como as RI A_1 e E , representações que contêm z e (x,y) . Fazendo-se o produto destas representações por todas as RI do grupo C_{4v} , obtêm-se:

Tabela II.11 - Transições de dipolo elétrico permitidas para o grupo C_{4v} .

A_1	\times	A_1	$=$	A_1
A_1	\times	A_2	$=$	A_2
A_1	\times	B_1	$=$	B_1
A_1	\times	B_2	$=$	B_2
A_1	\times	E	$=$	E
E	\times	A_1	$=$	E
E	\times	A_2	$=$	E
E	\times	B_1	$=$	E
E	\times	B_2	$=$	E
E	\times	E	$=$	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$

encontra-se que as transições permitidas por momento de dipolo elétrico para o grupo C_{4v} são entre os estados A_1 e E , A_2 e E , B_1 e E , B_2 e E , além de transições internas. O momento de dipolo magnético, por sua vez, transforma-se como as RI A_2 e E . As transições permitidas por momento de dipolo magnético são as representações resultado do produto das representações A_2 e E por todas as representações do grupo C_{4v} .

Tabela II.12 - Transições de dipolo magnético permitidas para o grupo C_{4v} .

A_2	\times	A_1	$=$	A_2
A_2	\times	A_2	$=$	A_1
A_2	\times	B_1	$=$	B_2
A_2	\times	B_2	$=$	B_1
A_2	\times	E	$=$	E
E	\times	A_1	$=$	E
E	\times	A_2	$=$	E
E	\times	B_1	$=$	E
E	\times	B_2	$=$	E
E	\times	E	$=$	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$

que fornece como resultado transições entre os estados A_1 e E , A_2 e E , B_1 e E , B_2 e E , A_1 e A_2 , B_1 e B_2 , além de transições internas em E .

Estes resultados serão usados no capítulo 4, quando for tratado o problema do Cr^{3+} em sítios distorcidos.

Capítulo 3

Descrição Experimental

Para a realização das medidas descritas neste trabalho foi usado um equipamento experimental que consistia de um laser para fornecer a excitação; um conjunto de lentes e espelhos para focalizar a excitação na amostra e a luz emitida na fenda do espectrômetro; uma célula para produção da pressão hidrostática; um sistema de detecção constando de espectrômetro, detetores, etc; e um sistema de aquisição de dados. A seguir é fornecida uma descrição mais detalhada do equipamento experimental. Parte do trabalho experimental foi desenvolvido na Itália, no Laboratório de Óptica da Università de Trento, no ano de 1993. Isto foi possível com financiamento obtido através de uma bolsa sanduiche CNPq (Processo nº 201478/92-7). Desta forma o equipamento utilizado para as medições das duas amostras diferem.

A Figura 3.1 mostra o esquema da disposição dos sistemas usados nas medidas de emissão do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$. Um laser produzia a luz que era direcionada até a amostra por intermédio de um sistema de espelhos, lente e prisma. A lente era escolhida de tal modo que o “spot” do laser sobre a amostra, que se encontrava na célula de pressão dentro do criostato, fosse da ordem de $50 \mu\text{m}$ de diâmetro. A seguir a luz emitida pela amostra era focalizada por uma outra lente na fenda de entrada do espectrômetro. O sinal era então amplificado pela fotomultiplicadora, discriminado e enviado a um microcomputador que também controlava o movimento da grade de difração do espectrômetro.

Para as medidas da luminescência do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ foi utilizado um sistema semelhante ao anterior como é mostrado na Figura 3.2. Nestas medidas usou-se um detetor associado a um lock-in, em vez do sistema “photon-counting” usado para as medidas no material dopado com cromo. Os detalhes de todas as partes do sistema serão descritos nas seções subseqüentes.

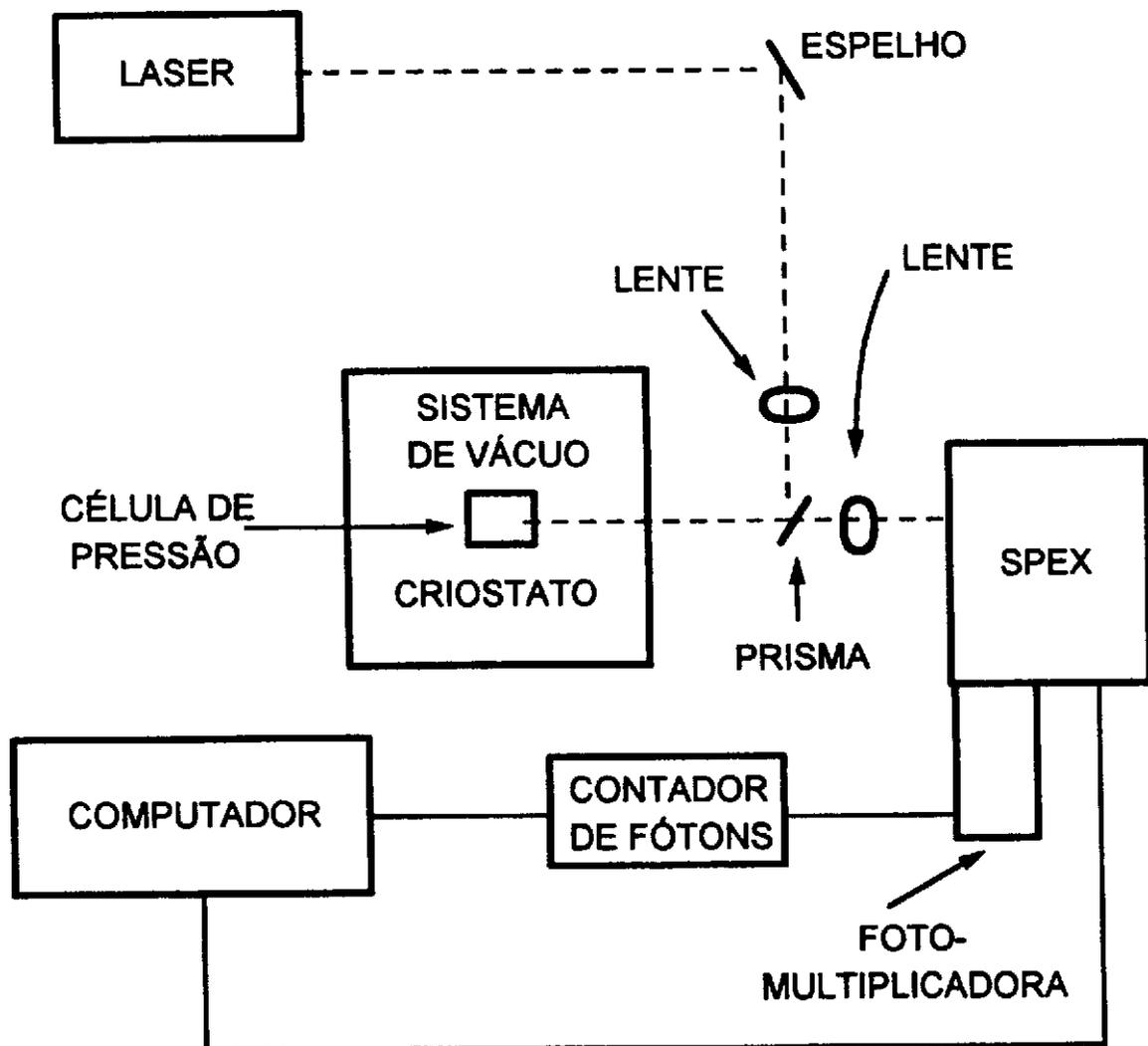


Figura 3.1: Esquema para a medida de luminescência do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$.

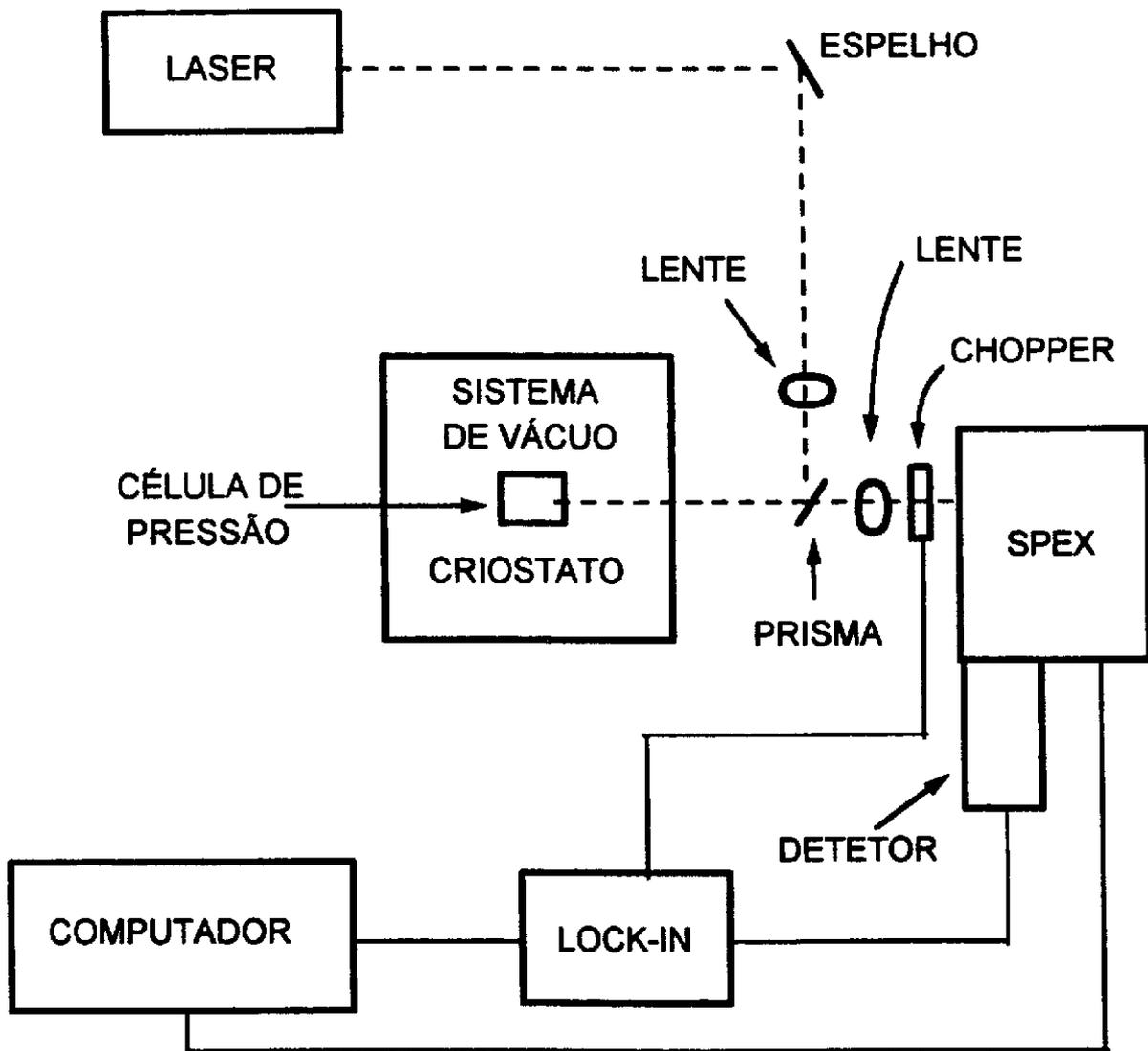


Figura 3.2: Esquema para a medida de luminescência do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$.

3.1 Excitação e Análise da Resposta

Nas medidas de luminescência do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ as linhas de excitação selecionadas foram: $\lambda_{\text{ex.}} = 514,5$ nm de um laser de argônio, $\lambda_{\text{ex.}} = 632,8$ nm de um laser de He-Ne e $\lambda_{\text{ex.}} = 628,0$ nm de um dye laser operando com o corante DCM. A análise da luz foi feita com um espectrômetro triplo, um Spex Triplemate 1877, associado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R943-02 com detecção *photon counting*. Para as medidas de tempo de vida realizadas no $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ a modulação do feixe laser foi realizada por intermédio de um modulador acusto-óptico.

Já para as medidas de luminescência do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ foi utilizado um laser de Ar^+ da Coherent, modelo 5210N. O laser fornecia uma potência típica de 150 mW. Para a análise da luz emitida pelo material utilizou-se um espectrômetro da Spex, modelo 1870 com 600 linhas/mm, associado a um detetor de germânio da North Coast Sci. Co., modelo EO-817L, resfriado a nitrogênio líquido com uma resposta entre 8000 e 17000 Å. Para aumentar a relação sinal/ruído usou-se um Lock-in da Princeton Applied Res., modelo 124, e um *chopper* da EG&G PARC, modelo 192. Na entrada do espectrômetro, para as medidas de emissão do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$, colocou-se um filtro N° 18 da Oriel para cortar-se os sinais das mais altas energias.

3.2 As Amostras

As amostras de $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ foram crescidas usando-se o método de Bridgman, partindo-se de porções estequiométricas de KF e de ZnF_2 , dopados com CrCl_3 , por U. Dür, na Alemanha. Os cristais assim preparados possuem estrutura perovskita com três diferentes centros para o íon cromo. Resultados de EPR [12] mostraram uma contribuição dominante de centros de simetria cúbica (~ 90 %) e uma razoável quantidade de centros trigonais (~ 10 %). Centros de simetria tetragonal ocorrem com uma abundância muito menor. Já as amostras de $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ foram crescidas pela equipe do Prof. Spero Morato, do IPEN, em São Paulo e gentilmente cedidas pelo Prof. Nilson D. Vieira Junior, também do IPEN.

Na preparação da amostra para colocação na célula de pressão um pequeno pedaço de $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ era cortado na direção [001]. A seguir diminuía-se a sua espessura com uma lixa "Silicon Carbide P1200" para um valor de aproximadamente 150 μm . O polimento era efetuado com "spray" de diamante da *Struers*, Copenhagen, sucessivamente com partículas de 15, 6, 3 e 1 μm de espessura, com os seus respectivos lubrificantes. A outra face da amostra era reduzida até próximo

de 70 μm e fazia-se o polimento como indicado anteriormente. Para o polimento de $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ usou-se o mesmo procedimento do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$, com a diferença que, para o polimento, pastas de diamante de 10, 6, 3 e 1 μm da *Buehler Ltd* foram usadas, as quais estão disponíveis no Brasil.

3.3 A célula de Pressão

Em todas as medidas realizadas neste trabalho, usou-se como aparelho para aplicar pressão a célula a extremos de diamantes com membrana, a MDAC, do inglês "Membrane Diamond Anvil Cell".

Esta célula consiste num corpo e num pistão com todas as suas partes construídas em aço (Marval 18 – Aubert Duval), com exceção do suporte para os diamantes que são fabricados de carboneto de tungstênio. Estes suportes são meias-esferas: uma delas está fixa a uma peça maior que pode ser transladada, e esta é fixa ao corpo da célula com seis parafusos de 5 mm de diâmetro com a finalidade de efetuar-se o alinhamento dos dois diamantes. A outra meia-esfera está presa no pistão móvel com três parafusos que são usados para ajustar o paralelismo dos dois diamantes [26]. Um pino preso ao pistão e que se encaixa a um pequeno cilindro no corpo da célula serve de guia para o primeiro, evitando-se assim que ele gire, permanecendo sempre na mesma posição.

A força sobre os diamantes é gerada enchendo-se uma membrana com gás hélio. A membrana é um anel de 0,2 mm de espessura com 39 mm de diâmetro externo e 15 mm de diâmetro interno, feita de aço inoxidável. O gás hélio é conduzido à membrana através de um tubo capilar também de aço inoxidável de 1,6 mm de diâmetro externo e 0,2 mm de diâmetro interno. A força exercida na membrana pelo gás pode ser variada continuamente através de duas microválvulas que controlam o fluxo de hélio do cilindro reservatório do gás para a membrana (quando se deseja aumentar a pressão sobre os diamantes) ou da membrana para o exterior (quando se deseja diminuir a pressão sobre os diamantes) [26].

Esta célula permite o controle e ajuste firmes da força aplicada aos extremos de diamantes; opera a uma temperatura variável com limite inferior de 10 K; permite uma estabilidade espacial da amostra quando da variação da pressão; possui larga abertura óptica em ambos os lados e aceita como líquido compressor o argônio, que é uma substância inerte, entre outras características.

Esta última característica foi de grande importância para a realização do trabalho

desta tese. Na “Diamond Anvil Cell”, a célula de pressão a extremos de diamantes convencional, é utilizado geralmente como líquido compressor uma mistura de álcoois, metanol e etanol na proporção de 4:1. Isto porque esta solução solidifica-se apenas a pressões altas, o que permite um grande intervalo de trabalho [27]. Por outro lado, a célula de pressão convencional não permite medidas a altas pressões e baixas temperaturas simultaneamente. Para experiências a baixas temperaturas é necessário que o líquido compressor não se solidifique nestas condições. A mistura alcoólica se solidifica. Uma vez que a “Membrane Diamond Anvil Cell” permite usar o argônio como meio compressor, é possível realizar experiências aplicando-se pressão e baixas temperaturas simultaneamente. O meio compressor, embora um sólido, não acarreta a produção de pressão preferencialmente uniaxial, porque é um sólido maleável [28]. A Figura 3.3 mostra um desenho da célula de pressão.

Em linhas gerais a colocação de argônio dentro da célula é realizada da seguinte maneira: dentro do furo na gaxeta de metal que é pressionada entre as duas cabeças de diamante é colocada a amostra e a seguir, é ligado um fluxo de argônio gasoso. A célula é mergulhada dentro do nitrogênio líquido, o que fará com que após alguns minutos a mesma esteja a uma temperatura de aproximadamente 77 K e, em consequência, os diamantes, gaxeta, etc. Uma vez que o argônio possui uma temperatura de liquefação um pouco acima da temperatura do nitrogênio líquido ($T = 87,3 \text{ K}$) [29], após alguns minutos o argônio se liquefaz dentro da célula e neste instante impulsiona-se a base de um dos diamantes contra o outro, via uma pequena pressão de hélio na membrana de aço inoxidável. O argônio que neste momento encontra-se no furo, fica preso, uma vez que a superfície da cabeça do diamante impede a sua saída .

Neste ponto o argônio já produz uma determinada pressão hidrostática na amostra e para mudar a pressão, é necessário apenas variar a pressão na membrana. Na presente experiência a cada valor de pressão a temperatura era baixada. A mudança de pressão era efetuada deixando antes o sistema voltar à temperatura ambiente, o que implicava que uma medida, a cada ponto de pressão, exigia no mínimo um dia de trabalho.

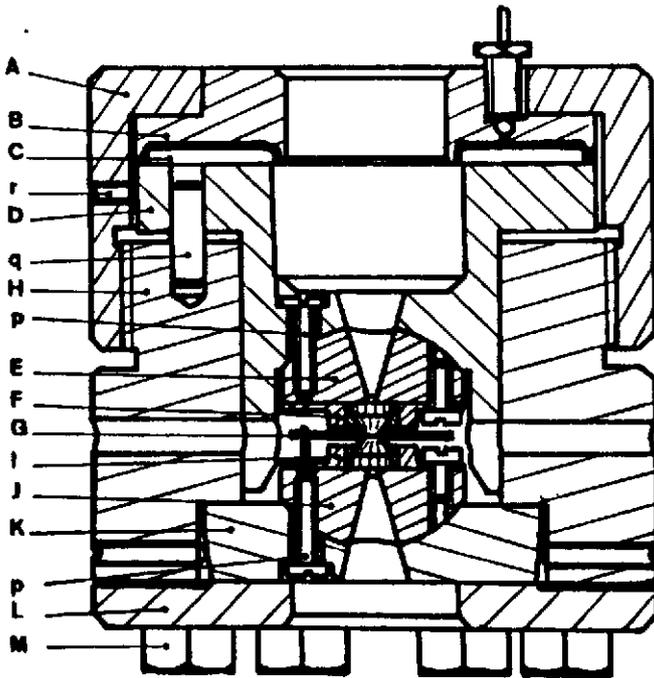


Figura 3.3: Célula de Pressão a extremos de diamantes com membrana com suas diferentes partes: (A) cabeça; (B) suporte no qual a membrana é soldada; (C) peça impulsionadora que transmite a força ao pistão (D); (E e J) bases em meia-esferas para os diamantes; (G) gaxeta; (H) corpo da cela; (I e F) pedaços de cobre nos quais os diamantes são inseridos; (K e L) suportes para a base do extremo fixo; (M, p e r) parafusos; (q) pino guia.

A Figura 3.4 mostra um esquema geral da célula de pressão juntamente com o tanque de hélio. Com este sistema, através das várias válvulas especificadas na figura é possível controlar-se a quantidade de gás sobre a membrana da célula e consequentemente a força sobre os diamantes.

Finalmente, é dada uma idéia das dimensões do compartimento onde a amostra de KZnF_3 dopada com cromo ou cobalto era colocada (juntamente com o pequeno pedaço de rubi que servia de calibrador da pressão) na Figura 3.5.

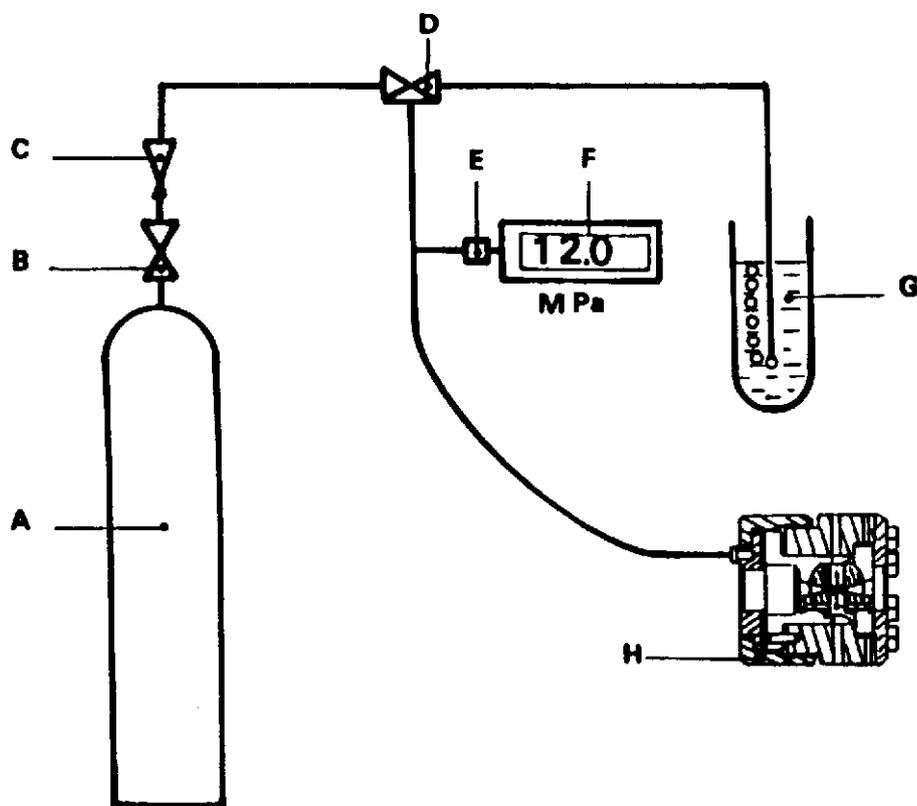


Figura 3.4: Diagrama esquemático da pressurização da membrana: (A) cilindro de He; (B) válvula de isolamento; (C) válvula de exaustão; (D) válvulas micrométricas duplas; (E) calibre da pressão; (F) mostrador digital da pressão; (G) proveta com água para controle da saída de hélio da célula; (H) MDAC.

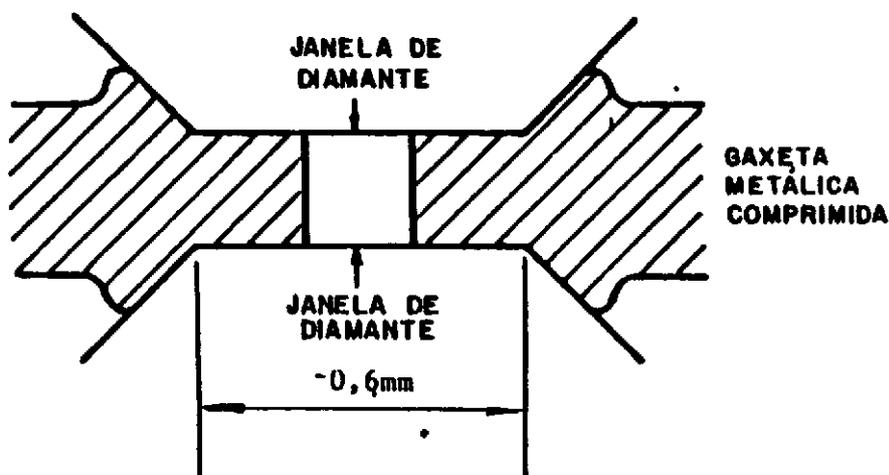


Figura 3.5: Vista lateral da gaxeta e compartimento para a amostra

3.4 Controle de Temperatura

Nas experiências com o $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ submetido a baixas temperaturas foi usado um criostato SMC-TBT e um ciclo fechado de hélio SMC que permitia baixar a temperatura na célula de pressão até aproximadamente 18 K. Para o controle de temperatura foram usadas duas sondas: uma sonda CLTS da SMC que ficava no corpo do criostato e uma *Carbon Glass Resistance* (CGR) da Lake Shore, modelo CGR-1-1000, que ficava no corpo da célula de diamante, fornecendo desta maneira um valor mais preciso da temperatura na amostra. A medida da temperatura pela sonda CGR era feita pela leitura da tensão na resistência através de um voltímetro digital da Fluke, modelo 76902.

Para o resfriamento do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ utilizou-se um ciclo fechado de hélio Heli-Tran e Displex da *Air Products and Chemicals, Inc.* acoplado a um criostato construído por nós. A calibração da temperatura era feita através de um termopar Au (.07 % Fe) VS. Chromel e um Indicador/Controlador de temperatura também da *Air Products and Chemicals, Inc.*, modelo 3700 APD-E. Com este sistema foi possível medir a temperatura com uma precisão de $\pm 0,5$ K.

1.5 Cálculo da pressão a baixas temperaturas

O monitoramento da pressão nas experiências com o $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ foi realizado através da observação do deslocamento das linhas R_1 e R_2 do rubi. (É interessante observar que através deste monitoramento também foi possível observar-se eventuais não hidrostaticidades no interior da célula de pressão. Isto porque uma tensão aplicada paralelamente ao eixo-c produz um aumento de ΔR , isto é, da diferença de energia entre R_1 e R_2 , enquanto que uma tensão normal ao eixo-c produz uma diminuição de ΔR [30]). Este deslocamento é de $7,53 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ e teve como referência uma linha da lâmpada de neônio. Correções para baixas temperaturas foram efetuadas usando-se resultados da ref. [31].

Já o monitoramento da pressão nas experiências com o $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ foi realizado com o deslocamento da linha R do $\text{MgO}:\text{V}^{2+}$, que apresenta um desvio de $5,45 \text{ \AA}/\text{GPa}$ à temperatura ambiente [32]. Para calibrar a posição da linha R do $\text{MgO}:\text{V}^{2+}$ em nossas medidas foi usada como referência a linha $877,67 \text{ nm}$ de uma lâmpada de kriptônio. A justificativa da escolha deste material para calibrar a pressão ao invés de rubi, o material mais comumente usado, é evitar desta forma as linhas do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ que aparecem na região de interesse do nosso estudo. Para fazer as correções a baixas temperaturas para os desvios da linha-R oriundos de efeitos térmicos foram realizadas medidas do desvio da linha-R com a temperatura. Verificou-se que este desvio era de $0,0535 \text{ \AA K}^{-1}$, no intervalo de 90 a 300 K. Uma vez que as medidas de luminescência foram feitas até a temperatura de 20 K, foi necessário escolher da literatura [33] uma melhor calibração da linha-R com a temperatura.

Di Bartolo e Peccei [33] fizeram medidas da posição da linha-R no intervalo de 50 a 450 K. Num trabalho de McCumber e Sturge [31] foi deduzida a dependência para o desvio na frequência da linha-R do $\text{MgO}:\text{V}^{2+}$. Este desvio era dado por:

$$\delta\lambda(T) = \alpha \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{T/T_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (1.1)$$

onde T_D é a temperatura de Debye do cristal. Os valores numéricos para o caso específico do $\text{MgO}:\text{V}^{2+}$ são $T = 760 \text{ K}$ e $\alpha = -400 \text{ cm}^{-1}$. Este resultado teórico concorda perfeitamente com a experiência, o que significa que ambos são muito confiáveis. Além do mais, na região de temperatura de 90 a 300 K, os nossos resultados também estão em bom acordo com os resultados da ref. [33]. A Figura 3.6 mostra os resultados obtidos através de análise desta última referência. O gráfico desta figura é o deslocamento em relação ao valor do comprimento de onda a $T =$

4 K.

Para determinar a dependência em T e P, o comprimento de onda, λ , foi considerado função da temperatura e pressão apenas. Neste caso, a expressão para variações infinitesimais, $d\lambda$, pode ser escrita como:

$$d\lambda(T, P) = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_P dT. \quad (1.2)$$

A diferença em λ para dois estados cujas propriedades termodinâmicas não diferem consideravelmente, pode ser encontrada numa aproximação em que os coeficientes das diferenciais dT e dP possam ser tomados como constantes. Com o valor de $(\partial\lambda/\partial P)_{300K} = 5,45 \text{ \AA GPa}^{-1}$ tomado da ref. [32] e integrando $d\lambda$ de T_0, P_0 a T, P , onde $T_0 = 300 \text{ K}$, $P_0 = 0 \text{ GPa}$, T e P são a temperatura e a pressão da medida, é possível estimar a diferença através da relação:

$$\lambda(T, P) = \lambda(T_0, P_0) + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial P} \right)_{T_0} (P - P_0) + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_{P_0} (T - T_0). \quad (1.3)$$

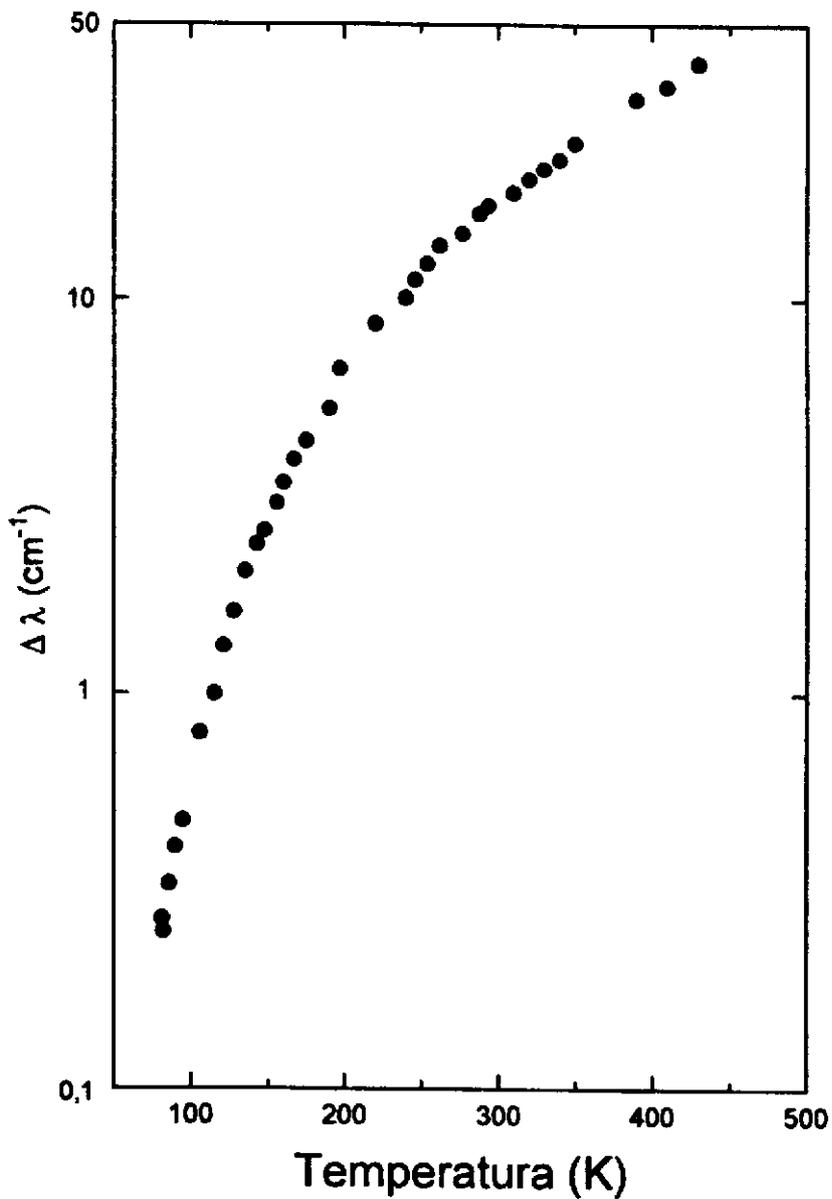


Figura 3.6: Desvio do comprimento de onda da linha-R do MgO:V^{2+} em função da temperatura em relação ao valor tomado em $T = 4 \text{ K}$, obtido da ref. [33].

Capítulo 4

Estudo no $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$

4.1 Introdução

No capítulo 1 foi dada uma visão geral sobre os íons de metais de transição que funcionam como centros óticos em lasers sintonizáveis.

O $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ consistiu-se no primeiro sistema laser fabricado [1]. Sua emissão, entretanto, ocorre através de duas linhas estreitas, as linhas-R. É, portanto, um laser não sintonizável. A emissão através de linhas estreitas é próprio de sistemas de elétrons d^3 em regime de campo forte.

Quando o Cr^{3+} encontra-se no regime de campo fraco, como ocorre no KZnF_3 a pressão atmosférica, a emissão observada é caracterizada por uma banda larga onde os processos radiativos envolvem fônons da rede do material hospedeiro.

Neste capítulo estudaremos a emissão do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ no regime do campo fraco e no regime do campo forte e a transição campo fraco \rightarrow campo forte induzida por aplicação de pressão hidrostática.

4.2 Considerações Gerais sobre o $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$

De uma maneira geral, os complexos de sítios octaédricos de Cr^{3+} em sólidos, exibem fluorescência de banda larga devido à transição eletrônica ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, ou fosforescência de banda estreita devido à transição eletrônica ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ como ocorre com o rubi [34]. Fluorescência e fosforescência são as denominações que recebem, respectivamente, as luminescências com tempos de duração curtos e longos. Para evitar-se o abuso de linguagem, ao invés de tempo de duração, falar-se-á em tempo de vida dos estados excitados, para os quais serão fornecidos valores numéricos neste

capítulo.

As bandas largas estão associadas a campos cristalinos fracos, enquanto que as bandas estreitas; a campos cristalinos fortes. Aqui também é necessário um esclarecimento acerca da etimologia usada, uma vez que a mesma está sujeita a ambiguidades. No capítulo 2 falou-se em esquema de campos cristalinos fortes, intermediários e fracos, com o desenvolvimento da teoria restrita aos primeiros. No contexto da discussão do capítulo 2, toda esta tese refere-se à aproximação do campo cristalino forte. A ambiguidade surge do fato de que *dentro* da aproximação do campo forte, é usual considerar uma sub-classificação em campos cristalinos fracos e fortes. No caso de campo cristalino fraco, o primeiro estado excitado do íon cromo é o 4T_2 , enquanto que no segundo caso, o primeiro estado excitado do íon cromo é o 2E . A distinção entre complexos de campo cristalino fraco e forte pode ser especificada pela separação Δ . Δ é definido como a diferença de energia entre o estado 4T_2 e o estado 2E . Para campos cristalinos fracos, o estado 4T_2 está localizado abaixo do estado 2E e Δ é negativo. Para campos cristalinos fortes, Δ é positivo.

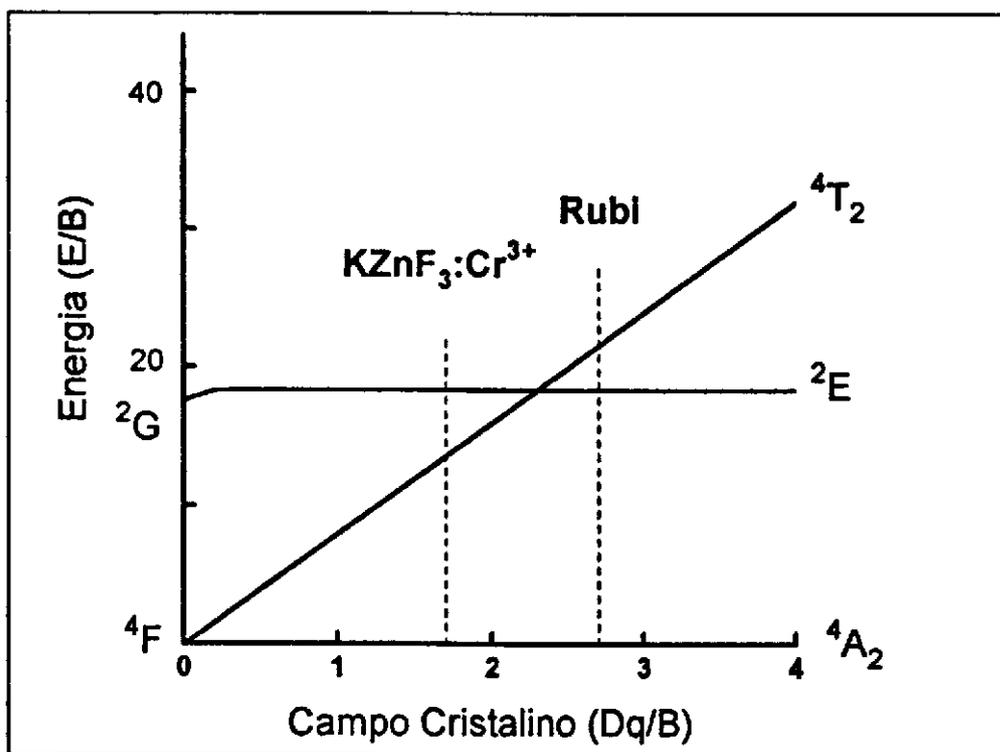


Figura 4.1: Diagrama de Tanabe-Sugano ilustrando a intensidade do campo cristalino para o $KZnF_3:Cr^{3+}$ e para o rubi (ref. [35]).

A Figura 4.1 mostra um diagrama, conhecido como diagrama de Tanabe-Sugano, que será usado posteriormente para ajudar na interpretação de parte dos resultados, e que por isso será descrito sucintamente aqui [35]. O diagrama de Tanabe-Sugano constitui-se basicamente num gráfico de energia em função da intensidade do campo cristalino. Na abscissa coloca-se Dq/B , onde Dq é a intensidade do campo cristalino e B é um dos parâmetros de Racah, o qual descreve a contribuição da interação elétron - elétron. Na ordenada coloca-se E/B , onde E é a energia do nível eletrônico. Geralmente o estado fundamental é colocado coincidindo com o eixo das abscissas [35] - [37]. A título de comparação também é mostrado na figura o valor da intensidade do campo cristalino a pressão atmosférica para o $KZnF_3:Cr^{3+}$ e o rubi (linhas verticais tracejadas). O rubi, que emite uma linha estreita, a linha-R oriunda da transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, é um exemplo típico de sistema de campo cristalino forte enquanto que o fluoreto exemplifica um sistema de campo cristalino fraco.

O $KZnF_3$ é um sólido com estrutura de perovskita, cuja fórmula geral é ABX_3 . A e B são cátions metálicos, enquanto que X é um ânion não metálico [38]. O $KZnF_3$ é diamagnético e na temperatura ambiente possui uma constante de rede igual a $4,055 \text{ \AA}$ [39]. O grupo espacial deste material é o O_h^5 e as coordenadas para os sítios não equivalentes são:

$$K = 0, 0, 0 : Zn = 1/2, 1/2, 1/2 : F = 1/2, 1/2, 0; \\ 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2.$$

O íon cromo no ambiente do cristal $KZnF_3$ pode ocupar três diferentes sítios de simetria: a) cúbica, quando o Cr^{3+} substitui o Zn^{2+} na rede cristalina; b) trigonal, quando há um emparelhamento do íon Cr^{3+} com uma vacância de K^+ num sítio do vizinho mais próximo; c) tetragonal, que se deve ao emparelhamento de um íon Cr^{3+} a uma vacância de Zn^{2+} [9], [40]. A Figura 4.2 apresenta o Cr^{3+} dentro da matriz cristalina, ocupando uma vacância de Zn^{2+} . Por causa da diferença na valência do cromo e do zinco, para haver a compensação de carga, a cada dois íons Cr^{3+} ocorre uma vacância de Zn^{2+} . A Figura 4.3 mostra o ambiente trigonal e a Figura 4.4 mostra o ambiente tetragonal experimentado pelo íon Cr^{3+} na matriz de $KZnF_3$.

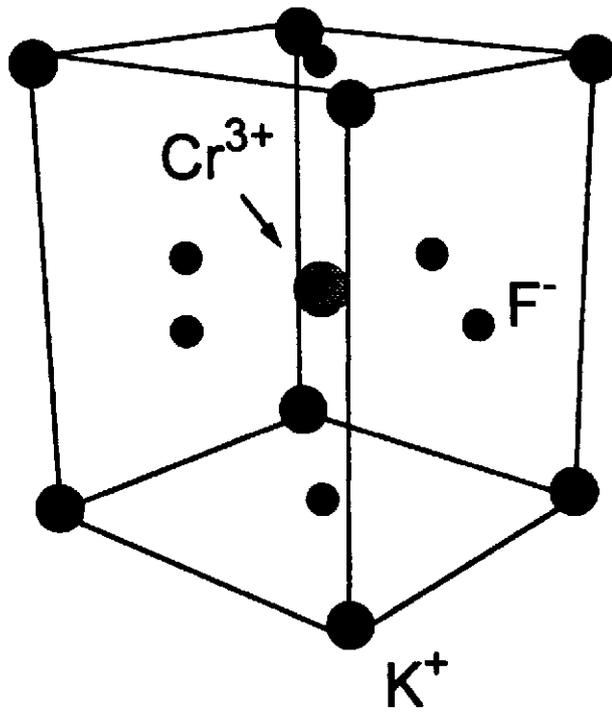


Figura 4.2: Sítio cúbico ocupado pelo Cr^{3+} na matriz cristalina $KZnF_3$.

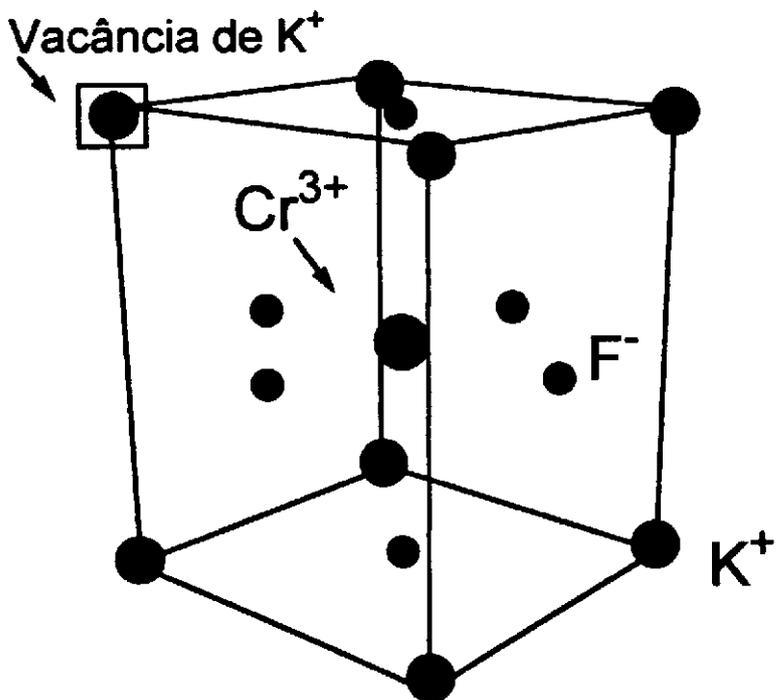


Figura 4.3: Cr^{3+} em sítio de simetria trigonal na matriz de $KZnF_3$.

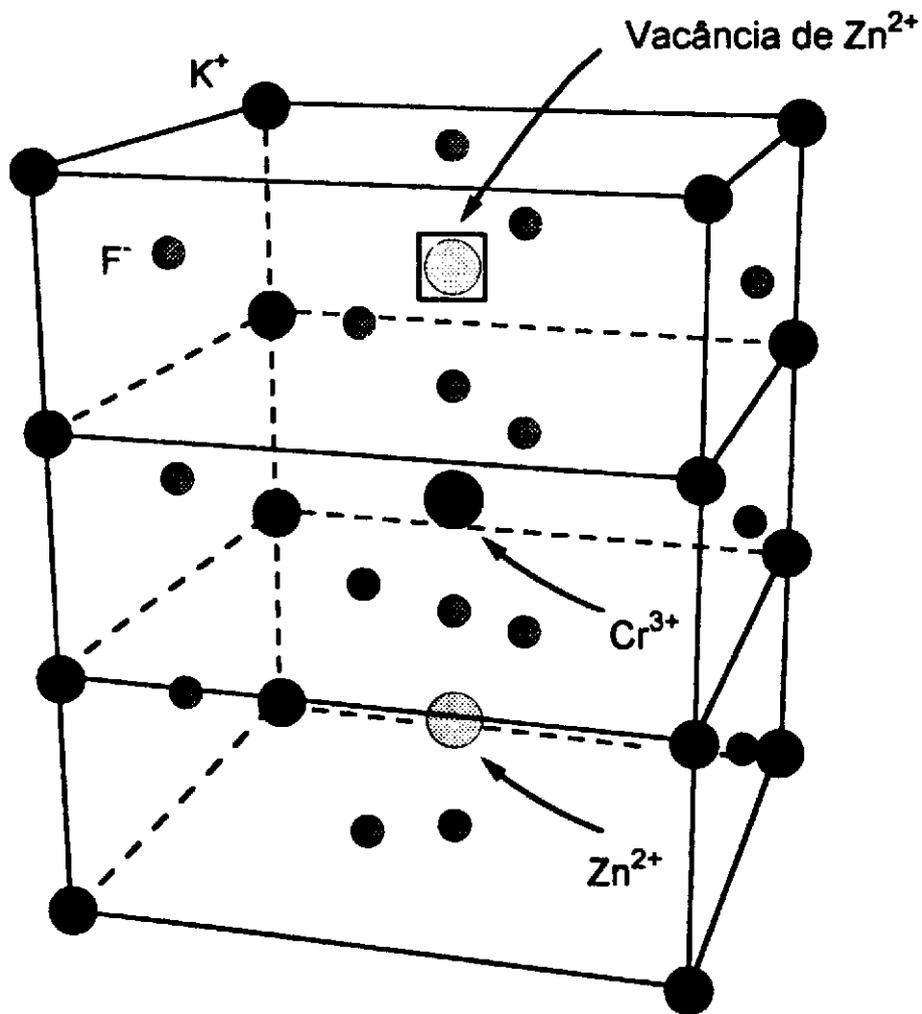


Figura 4.4: Cr^{3+} em sítio de simetria tetragonal na matriz de KZnF_3 .

4.3 Espectros à temperatura ambiente

Inicialmente foi realizado por nós um estudo da luminescência do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ à temperatura ambiente. A Figura 4.5 mostra os espectros de emissão à temperatura ambiente e várias pressões entre 0 a 12,5 GPa. À pressão $P = 0,0$ GPa, o espectro consiste de uma banda larga centrado em torno de 13000 cm^{-1} e com uma largura de 1500 cm^{-1} . Isto é consequência do fato de que a esta pressão a intensidade do campo cristalino é fraca e a transição eletrônica que origina a luminescência é a transição multifônon ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$. Quando uma pressão externa é aplicada ao material, o centro da banda de emissão desloca-se em direção a altas energias; diz-se que a banda sofre um desvio para o azul. O argumento para explicar este desvio pode ser compreendido mais facilmente com a ajuda do diagrama da Figura 4.1: com o aumento da intensidade do campo cristalino, a diferença de energia entre o estado excitado ${}^4\text{T}_2$ e o estado fundamental ${}^4\text{A}_2$ aumenta. Isso significa uma maior energia da transição eletrônica ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, gerando um espectro deslocado para o azul.

A Figura 4.5 mostra também que entre 8,2 e 9,3 GPa começam a aparecer estruturas adicionais à banda larga nos espectros. Estas estruturas estão associadas à transição eletrônica ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ do íon cromo. De fato, pelo diagrama da Figura 4.1, observa-se que a uma determinada intensidade do campo cristalino, o primeiro estado excitado, deixa de ser o ${}^4\text{T}_2$ e passa a ser o ${}^2\text{E}$. A transição entre o estado ${}^2\text{E}$ e o estado fundamental é caracterizada por linhas finas. Foi observado que o espectro consiste da superposição de uma banda larga e de um conjunto de estruturas finas, para qualquer valor de pressão acima de 9 GPa.

No espectro de emissão, quando o cristal está submetido a uma pressão de 12,5 GPa, três linhas finas são dominantes na região de mais altas energias conforme mostrado na Figura 4.6. Estas estruturas estão localizadas em $(15090 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, indicada na figura por um círculo, $(14850 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, indicada por um losango, e $(14735 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$, que é indicada por um quadrado na Figura 4.6. Tais estruturas são atribuídas à linha zero-fônon devido à transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (com maior energia) e às bandas laterais fonônicas desta transição. Essas bandas laterais vibrônicas são devidas ao acoplamento elétron-fônon, como já foi discutido através do modelo da coordenada-configuracional no capítulo 2. No espectro correspondente à pressão $P = 12,5$ GPa, não é possível distinguir a emissão dos três centros emissores (cúbico, trigonal e tetragonal). A largura da linha denominada zero-fônon é de cerca de 30 cm^{-1} e a contribuição simultânea de todos os centros deve originar esta linha.

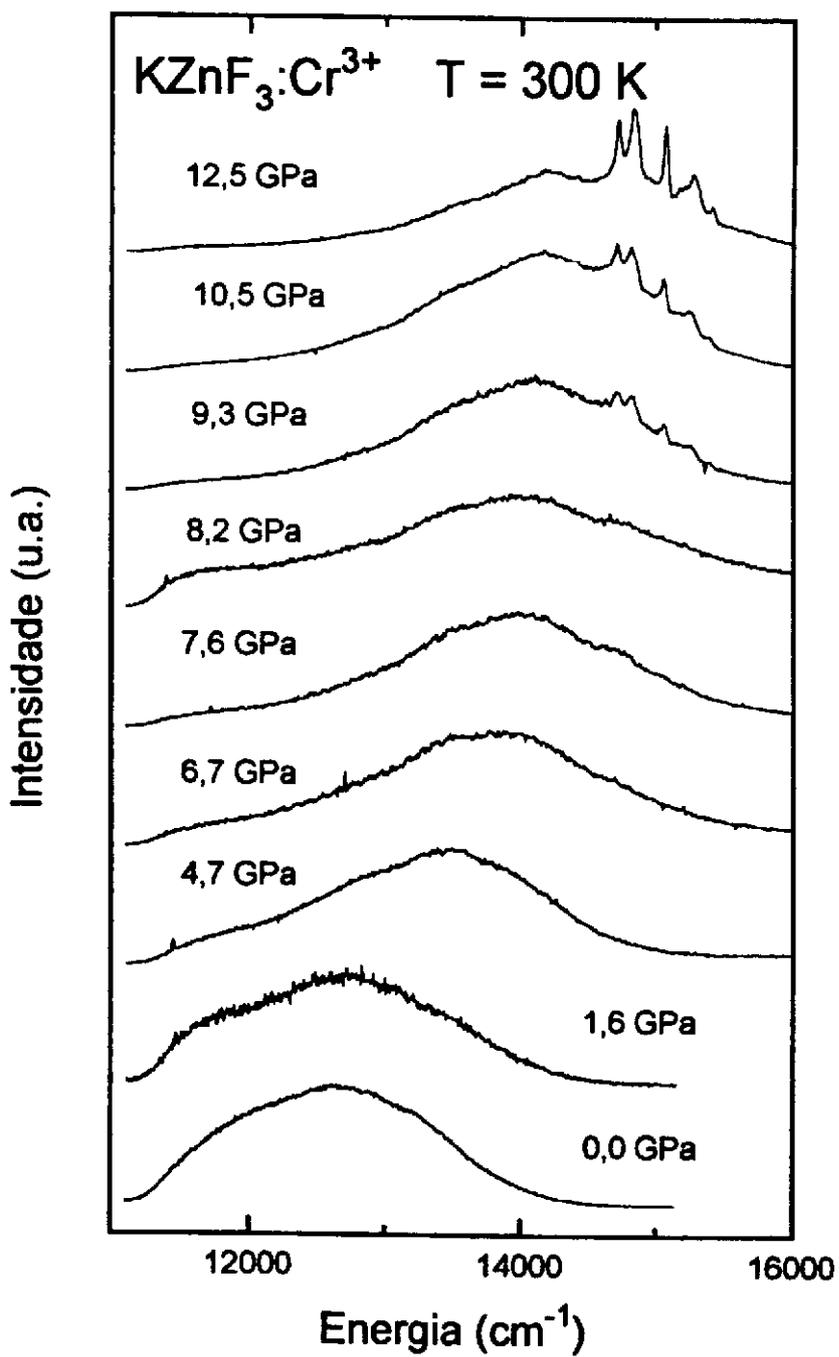


Figure 4.5: Espectros de luminescência do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ à temperatura ambiente.

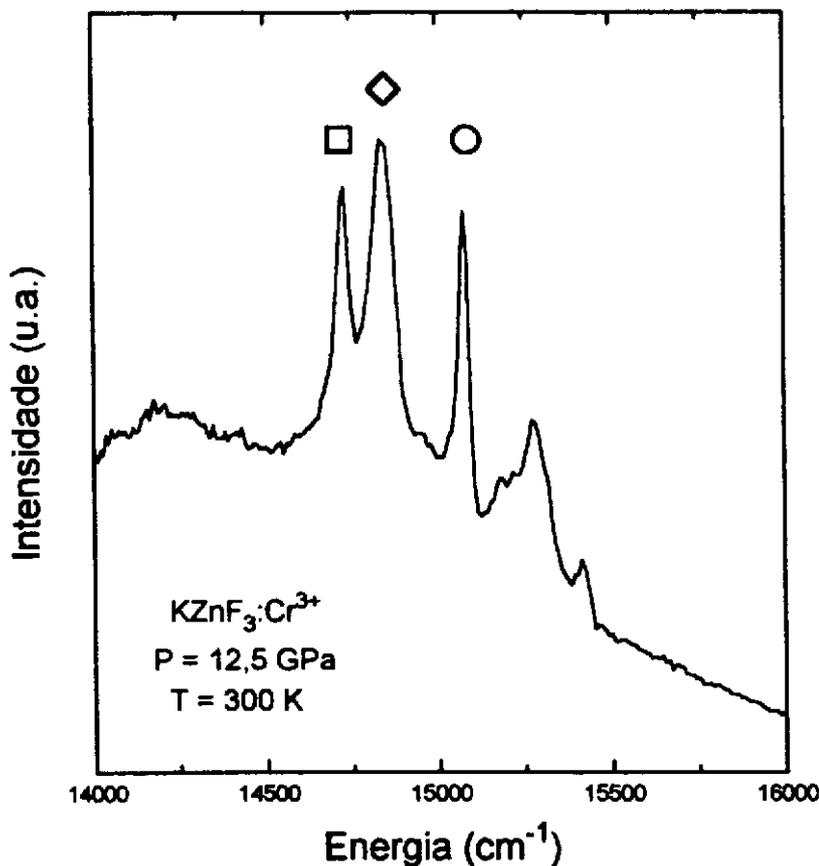


Figura 4.6: Detalhe da região de alta energia do espectro do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ à temperatura ambiente e pressão de 12,5 GPa. O círculo representa a linha zero-fônon da transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ e o quadrado e o losango transições eletrônicas envolvendo fônon.

Um resultado quantitativo deste estudo realizado à temperatura ambiente é o valor de Δ . O valor de Δ foi determinado neste estudo preliminar de uma maneira indireta. Isto porque a linha zero-fônon correspondente à transição ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ não é observável em espectros de emissão a $T = 300$ K. A esta temperatura a contribuição de processos envolvendo fônons é importante e a banda larga correspondente domina o espectro. Embora não seja possível medir o deslocamento da linha zero-fônon diretamente, foi usado um artifício para estimar o valor de Δ . O artifício foi supor que a linha zero-fônon e a banda multifônon deslocam-se paralelamente com a pressão. Os resultados obtidos a baixa temperatura, os quais serão discutidos a seguir, mostram que esta suposição é, na realidade, o que acontece a 90 K. É necessário, então, analisar o comportamento da banda larga para inferir aquele da linha zero-fônon. A análise é simplificada com o uso de um gráfico. Na Figura 4.7 a energia dos máximos da banda larga é colocada num gráfico em função da pressão. Os círculos cheios nesta figura representam esta energia. Os círculos vazios representam a posição da linha-R a diversas pressões; observa-se que a energia da

linha-R é independente da pressão aplicada. Os losangos e os quadrados na figura representam posições em energia correspondentes às duas réplicas fonônicas associadas à linha-R. A linha sólida é um ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos dados experimentais no intervalo de 0 a 8 GPa à função:

$$E(^4T_2 \rightarrow ^4A_2) = E_0 + \alpha P. \quad (4.1)$$

O ajuste numérico fornece como resultado, $E_0 = 12560 \text{ cm}^{-1}$ e $\alpha = 179 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Na Figura 4.7 a linha pontilhada representa a “saturação” da banda larga devido à contribuição do estado 2E para a emissão. Estas duas linhas cruzam-se em 8,0 GPa ($\pm 0,2 \text{ GPa}$). Esta pressão é considerada como a pressão de cruzamento, P_c , dos dois níveis, 4T_2 e 2E . No valor da pressão de cruzamento, $\Delta = 0$. Uma vez que a dependência de Δ com a pressão é dada por:

$$\Delta = \Delta_0 + \alpha P, \quad (4.2)$$

obtêm-se o valor da separação em energia dos estados 4T_2 e 2E à pressão atmosférica como: $\Delta_0 = -(14,3) \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$.

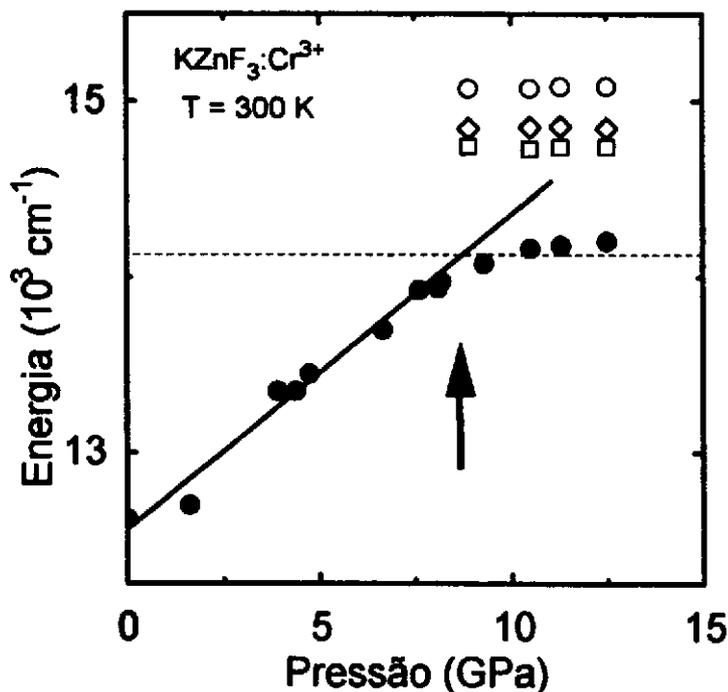


Figura 4.7: Energia dos máximos da banda larga em função da pressão (círculos cheios) e energia das linhas finas (símbolos vazios) para os espectros à $T = 300 \text{ K}$.

4.4 Medidas a baixas temperaturas

Medidas de luminescência à pressão ambiente e $T = 90$ K, usando uma linha de excitação de 628,0 nm, fornecem os espectros mostrados na Figura 4.8. Parte do espectro na região de energias mais altas é ampliado no retângulo superior da Figura 4.8. Para efetuar a identificação das mesmas, as energias das estruturas do espectro foram comparadas aos valores publicados nas refs. [9] e [41].

Na Figura 4.8 a linha posicionada em 13765 cm^{-1} e que está representada por um símbolo Δ foi identificada como a emissão zero-fônon do centro trigonal. A banda mais larga, representada por um símbolo X_C e centrada em 13880 cm^{-1} , foi identificada como a banda lateral de um fônon do centro cúbico. A seguir, em ordem crescente de energia, a linha indicada pelo símbolo \square e posicionada em 14016 cm^{-1} é gerada por emissão de centro tetragonal. Emissão de centro tetragonal gera também a linha em 14052 cm^{-1} no espectro. Finalmente, as linhas em energias de 14089, 14110 e 14136 cm^{-1} , das quais a primeira está indicada pela letra C na Figura 4.9, são emissões zero-fônon do centro cúbico. Estas linhas, indicadas como Γ_7 , Γ_8 e Γ'_8 na notação da ref. [41], aparecem como consequência da interação spin-órbita. Apesar do assunto já ter sido citado no capítulo 2, será discutido em maiores detalhes neste contexto. A interação spin-órbita nada mais é do que uma correlação entre rotações no espaço das coordenadas e rotações no espaço dos spin. Esta correlação pode ser traduzida matematicamente como o produto externo entre uma representação do grupo de simetria do elétron no espaço (O_h , no caso cúbico) e uma representação do grupo dobrado que responde pelo spin. O resultado deste produto é uma representação que é redutível em termos de representações irredutíveis do grupo dobrado O'_h .

$$\Gamma_{3/2} \times T_2 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8. \quad (4.3)$$

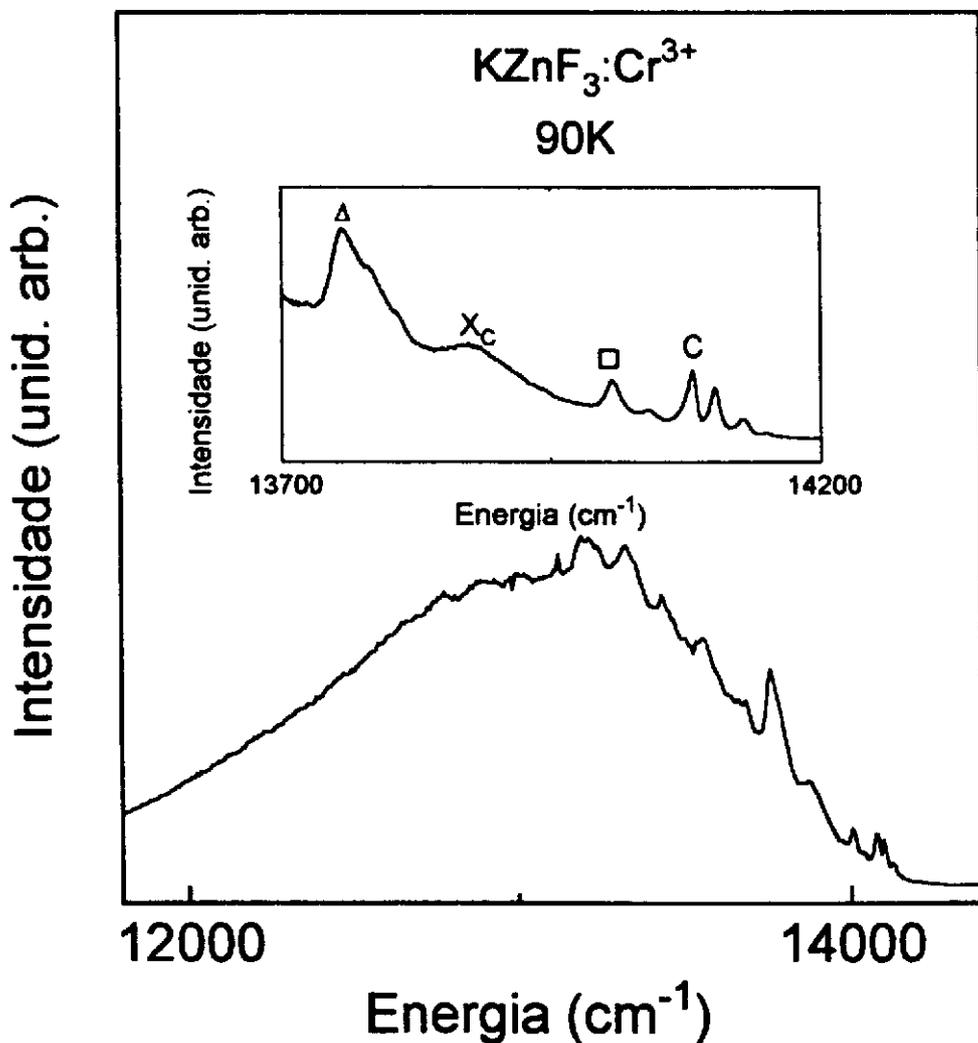


Figura 4.8: Espectro do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ à pressão ambiente e temperatura de 90K, usando a linha de excitação $\lambda_{exc.} = 628,0 \text{ nm}$.

As linhas Γ_i foram observadas por Pilla et al. [41] usando-se a técnica de *fluorescence line narrowing* (FLN). A técnica FLN, conceitualmente, é bem simples: Por causa das diferenças de ligação do íon com os seus vizinhos nos diferentes ambientes ocupados por ele, no cristal, (devido à presença de defeitos e impurezas não intencionais), a energia das transições eletrônicas varia de sítio para sítio. Como consequência, o espectro de emissão consistirá de uma banda larga (quando comparado com a largura que teria se todos os íons estivessem ocupando apenas um único tipo de sítio), resultado da superposição das contribuições dos íons nos diferentes ambientes. Tal espectro exibe o chamado alargamento não-homogêneo. Quando uma fonte de banda estreita é usada para excitar, apenas aqueles íons ressonantes com a energia de excitação dentro da largura de linha, são excitados. Esta excitação seletiva de sítio reduz o alargamento não homogêneo e um espectro de fluorescência de banda estreita é obtido. Pilla et al. [41] em seu experimento de FLN excitaram o centro da banda lateral fonônica da emissão cúbica e, desta forma, conseguiram distinguir as componentes do quarteto do estado 4T_2 (Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 e Γ'_8). Na Tabela IV.1 estão reunidos nossos resultados bem como aqueles das referências [9] e [41] a título de comparação.

Tabela IV.1 - Identificação das linhas do espectro do Cr^{3+} à pressão atmosférica correspondente à transição eletrônica ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, onde a coluna (a) são os resultados deste trabalho, a coluna (b) são resultados da referência [41] e a coluna (c) são resultados da referência [9].

Tipo	(a)	(b)	(c)
	E(cm ⁻¹) T = 90 K	E(cm ⁻¹) T = 4,2 K	E(cm ⁻¹) T = 10 K
Δ	13765 ± 2	13766	13765
X _c	13880 ± 4	13878	13891
\square	14016 ± 1 14052 ± 1	14016	14016
C (Γ_7)	14089 ± 1	14089	14091
(Γ_8)	14110 ± 1	14110	
(Γ'_8)	14136 ± 1	14138	
(Γ_6)		14159	

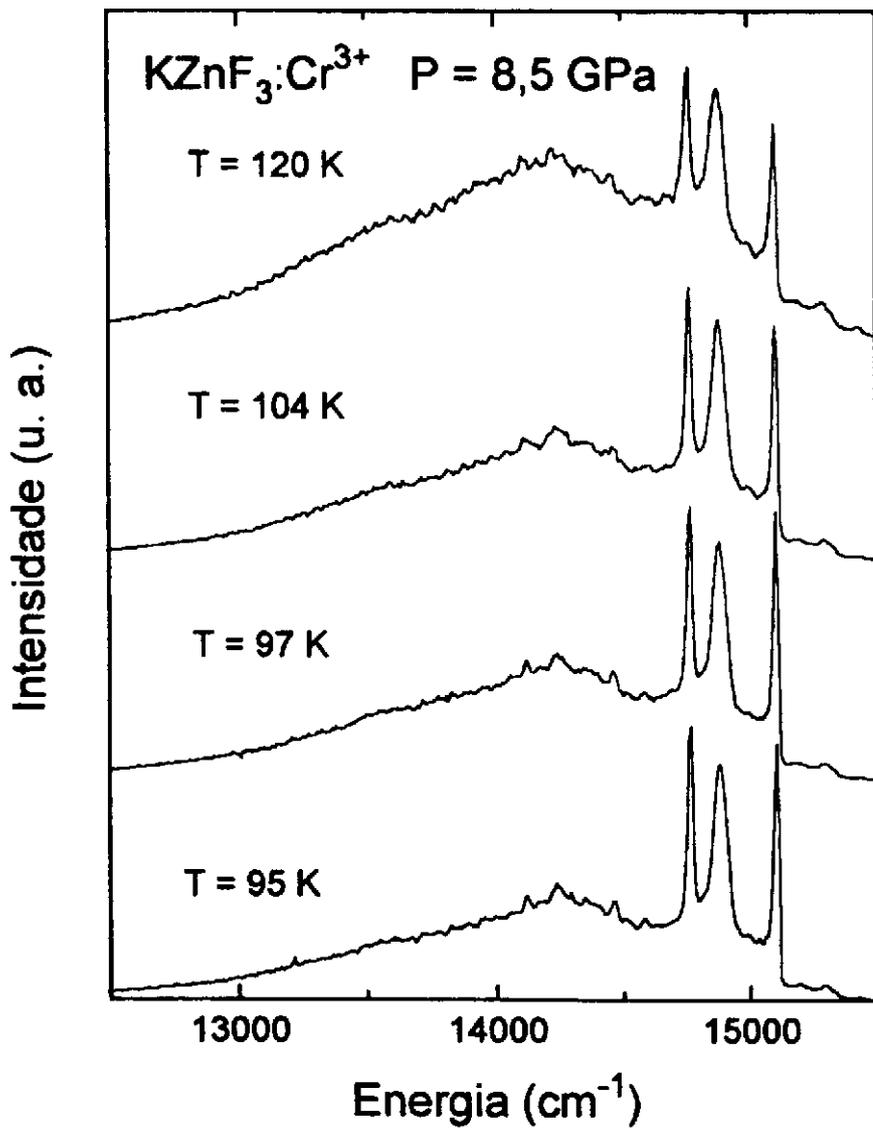


Figura 4.9: Espectro do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ à pressão $P = 8,5 \text{ GPa}$ e várias temperaturas com um $\lambda_{exc.} = 632,8 \text{ nm}$.

Encontrar a pressão de cruzamento dos níveis eletrônicos quando os espectros são tomados à temperatura de 90 K é um processo direto, ao contrário do caso da temperatura ambiente, porque, à baixa temperatura, as linhas finas do espectro são observadas. Com o objetivo de mostrar este interessante aspecto, a Figura 4.9 apresenta quatro espectros tomados a diferentes temperaturas e mesma pressão, $P = (8,5 \pm 0,1)$ GPa, com a linha de excitação de comprimento de onda $\lambda_{exc.} = 632,8$ nm. A temperatura exerce uma forte influência na intensidade relativa da banda larga em relação à linha fina de mais alta energia. Uma pequena variação de temperatura de 120 K a 95 K, produz uma diminuição de cerca de 50 % na intensidade. Esta diminuição é devida, provavelmente, ao afastamento da região de cruzamento. Consequentemente transições ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ predominam sobre transições multifonônicas (${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$), que originam a banda larga. Outra possibilidade de decréscimo da intensidade seria por diminuição de população de fônons. Porém, como as temperaturas são muito próximas, esta diminuição é apenas cerca de 5 % para fônons de energia média da ordem de 200 cm^{-1} e não justifica o decréscimo de intensidade observado. Esta informação, bem como a facilidade de produzir temperaturas criogênicas com o uso do nitrogênio líquido para resfriamento, direcionou nossa escolha de temperatura para 90 K.

A Figura 4.10 mostra a evolução do espectro de emissão do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ para a temperatura de 90 K, quando a pressão é aumentada da pressão atmosférica até $P = 10,0$ GPa. O espectro obtido à pressão atmosférica permite a observação das linhas zero-fonon trigonal e cúbica, bem como da banda larga, devido à emissão do 4T_2 . A linha correspondente à transição eletrônica em sítio de simetria cúbica é indicada com a letra C e a trigonal com o símbolo Δ nesta figura. Ao aumentar-se a pressão, observa-se um decréscimo na intensidade da banda larga, com um concomitante aumento da intensidade das linhas finas. Tanto a energia da linha C correspondente à linha zero-fonon do centro cúbico quanto a da banda larga, evoluem linearmente com a pressão até o valor de ~ 5 GPa. Uma mudança qualitativa no aspecto da banda de emissão a esta temperatura, começa a ocorrer para pressões superiores a 5 GPa. A banda larga perde sensivelmente intensidade e a linha fina, que é representada por um C no espectro de 10,0 GPa, começa a se destacar. Esta linha, C, é considerada como a emissão a zero-fonon da transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ do centro cúbico.

A posição dos picos que aparecem nos espectros da temperatura de 90 K é graficada em função da pressão na Figura 4.11. Os símbolos vazios nessa figura

representam posições das linhas finas e o círculo cheio a energia dos máximos da banda larga. Na região de alta energia os círculos vazios representam a linha-R e os losangos e os quadrados são as duas réplicas fonônicas associadas à linha-R. Na região de baixa energia, por sua vez, os círculos vazios representam a energia de emissão da linha zero-fônon do estado 4T_2 . As linhas sólidas são ajustes pelo método dos mínimos quadrados dos dados experimentais a uma reta. Os valores desses ajustes são mostrados na Tabela IV.2. O erro em α é o desvio padrão do ajuste.

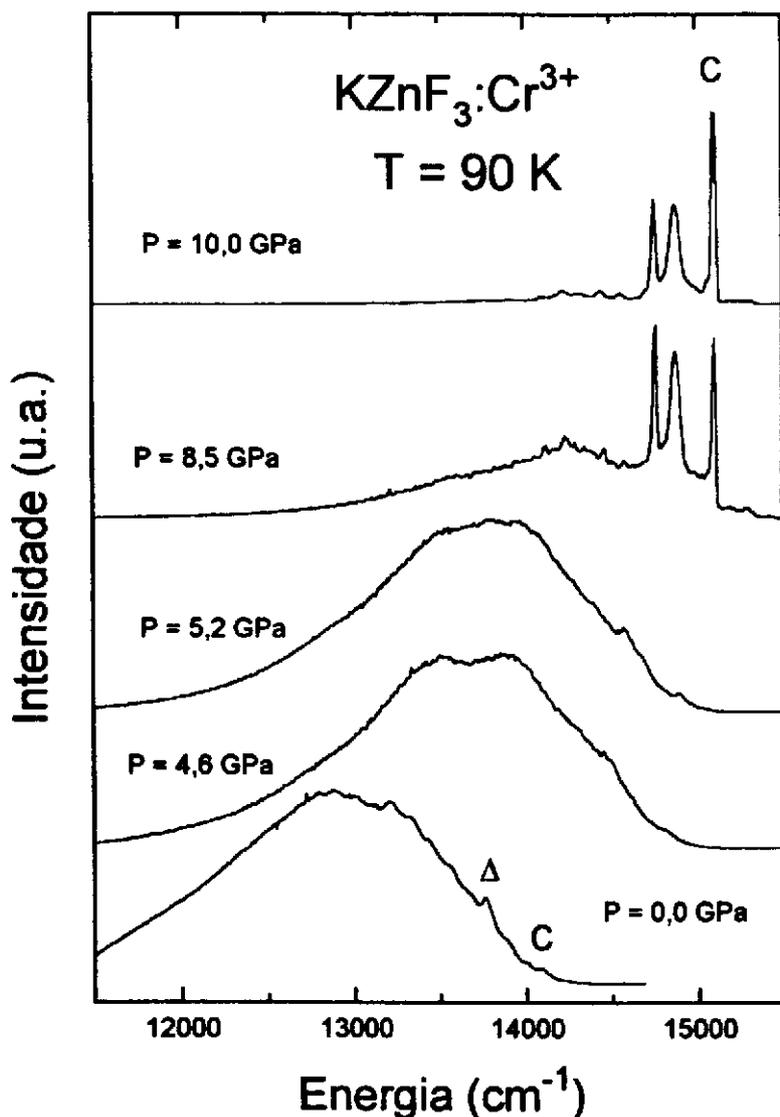


Figura 4.10: Espectro do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ à temperatura de 90 K para diversas pressões ($\lambda_{exc.} = 632,8 \text{ nm}$).

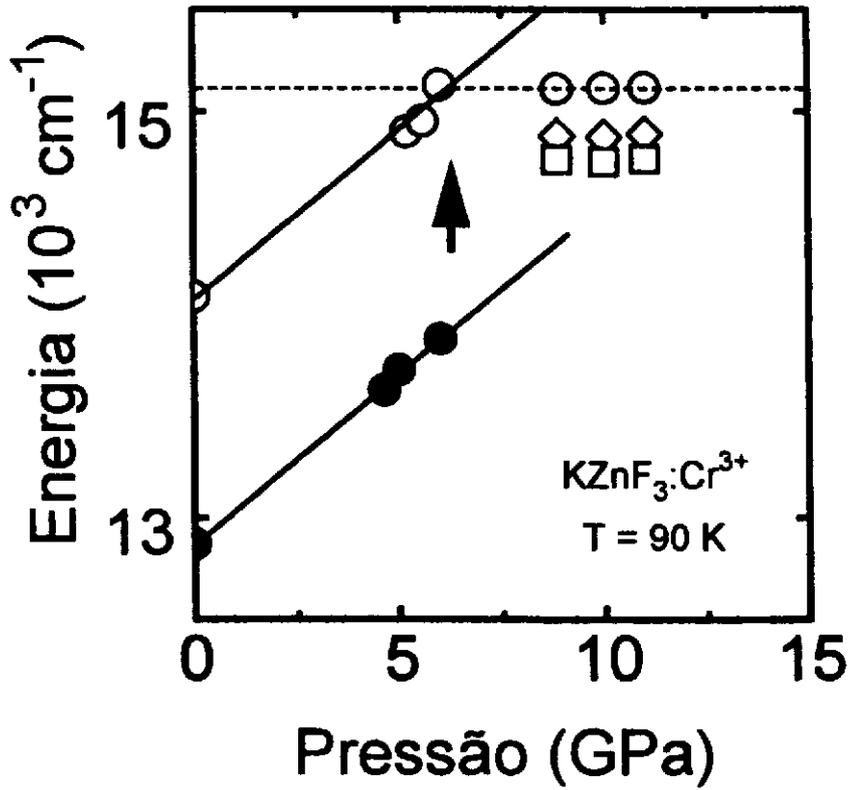


Figura 4.11: Energia dos máximos da banda larga (círculos cheios) e das estruturas finas (círculos vazios) na emissão do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ em função da pressão para a temperatura de 90 K.

Tabela IV.2 - Ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos dados experimentais da emissão ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ para a equação 4.1.

descrição	T(K)	$E_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1})$
banda larga	90	12869 ± 60	167 ± 2
Linha C	90	14089 ± 1	167 ± 9

A pressão de cruzamento entre os dois níveis eletrônicos, o 4T_2 e o 2E , é indicada na Figura 4.11 por uma seta e vale, $P_c = (6.2 \pm 0.2) \text{ GPa}$. Com o valor de P_c e o valor de α dado pela Tabela IV.2, é possível calcular Δ_0 para $T = 90 \text{ K}$, por meio da equação 4.2 como: $\Delta_0 = -(10.3 \pm 0.9) \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$. É interessante ressaltar que a pressão de cruzamento entre os níveis 4T_2 e 2E é menor para o caso de baixa temperatura do que para a temperatura ambiente. Isto acontece porque o nível 4T_2 desvia-se significativamente para baixas energias com o aumento da temperatura [42]. Isso significa que a reta inclinada que representa o estado 4T_2 no diagrama de Tanabe-Sugano deveria ser rebatida para baixo e, portanto, cruzaria a reta paralela ao eixo das pressões, representando o estado 2E num maior valor de P , para temperaturas maiores.

Um problema a ser abordado nesse ponto da discussão é referente à emissão dos diferentes sítios nos quais o Cr^{3+} pode ser encontrado na matriz cristalina. Há várias maneiras de descobrir a simetria do sítio no qual o íon está localizado. Primeiramente é necessário saber a quantidade de diferentes sítios existentes. Um método usado anteriormente em que medidas de luminescência serviram de subsídio, foi realizado na granada $\text{GSGG}:\text{Cr}^{3+}$ [43] e que citaremos aqui como ilustração. Healy et al. [43] observaram a existência de quatro linhas finas devido à emissão ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ a $T = 4,2 \text{ K}$. Considerando que para baixas temperaturas, apenas o mais baixo nível 2E de cada centro está ocupado, cada centro emitirá apenas uma linha zero-fônon (linha R_1) e a sua banda lateral. Baseado neste critério os autores interpretaram as quatro linhas finas como sendo devidas a quatro centros emissores diversos. No caso do material de nosso estudo, há expectativa de observar emissões provenientes de três centros diferentes, conforme considerações apresentadas na sessão 4.2. De

fato, estudos prévios de EPR certificam a existência dos três centros [9]. Assim, na interpretação dos espectros é necessário identificar as linhas originadas pela emissão de cada centro.

Antes de detalhar este aspecto, será discutida a natureza das bandas laterais. Para isso, será usado como recurso os espectros de luminescência de alta resolução ilustrados na Figura 4.12. Estes espectros foram registrados para o cristal de $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ submetido à pressão de 11,0 GPa, nas temperaturas de 180 K e 116 K. A linha de excitação para a aquisição desses espectros foi a de comprimento de onda $\lambda_{exc.} = 514,5 \text{ nm}$. No espectro a $T = 180 \text{ K}$ observam-se cinco linhas dominantes. As linhas localizadas em 14872 cm^{-1} e 14750 cm^{-1} , denominadas de S_1 e S_2 nesta figura, são identificadas como bandas laterais fonônicas. As distâncias observadas entre essas duas linhas e a linha zero-fônon são, respectivamente, 214 cm^{-1} e 343 cm^{-1} . Tais números estão muito próximos das frequências de fônons do centro da zona de Brillouin, determinados por Perry e Young [39] através da observação de absorção nas regiões onde estão as vibrações da rede ativas no infra-vermelho: $\omega(\text{TO}_2) = 119 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega(\text{LO}_2) = 295 \text{ cm}^{-1}$. Os cristais cúbicos de perovskitas possuem três modos óticos ativos no infra-vermelho, triplamente degenerados, um modo ótico inativo, triplamente degenerado, e um modo acústico triplamente degenerado [39]. Medidas de transmissão destes cristais no infra-vermelho produzem não apenas as bandas de absorção devido à criação de fônons ativos no infra-vermelho próximo do centro da zona de Brillouin, como também processos multifônons devido à criação ou ao aniquilamento de mais de um fônon em pontos críticos na curva de dispersão da rede. Estes estados vibracionais, oriundos de processos multifônon, possuem frequências próximas às frequências de S_1 e S_2 . São eles [44]: $\omega(\text{TA} + \text{TO}_1) = 201 \text{ cm}^{-1}$, $\omega(\text{LA} + \text{TO}_1) = 205 \text{ cm}^{-1}$, $\omega(\text{TO}_2 + \text{TO}_1) = 330 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega(\text{LO}_2 + \text{TO}_1) = 351 \text{ cm}^{-1}$. TA, LA, TO_1 , TO_2 e LO_2 designam, respectivamente, fônon transversal acústico, fônon longitudinal acústico, fônon transversal ótico de baixa frequência ativo no infra-vermelho, fônon transversal ótico de frequência intermediária ativo no infravermelho e fônon longitudinal ótico de frequência intermediária inativo no infra-vermelho.

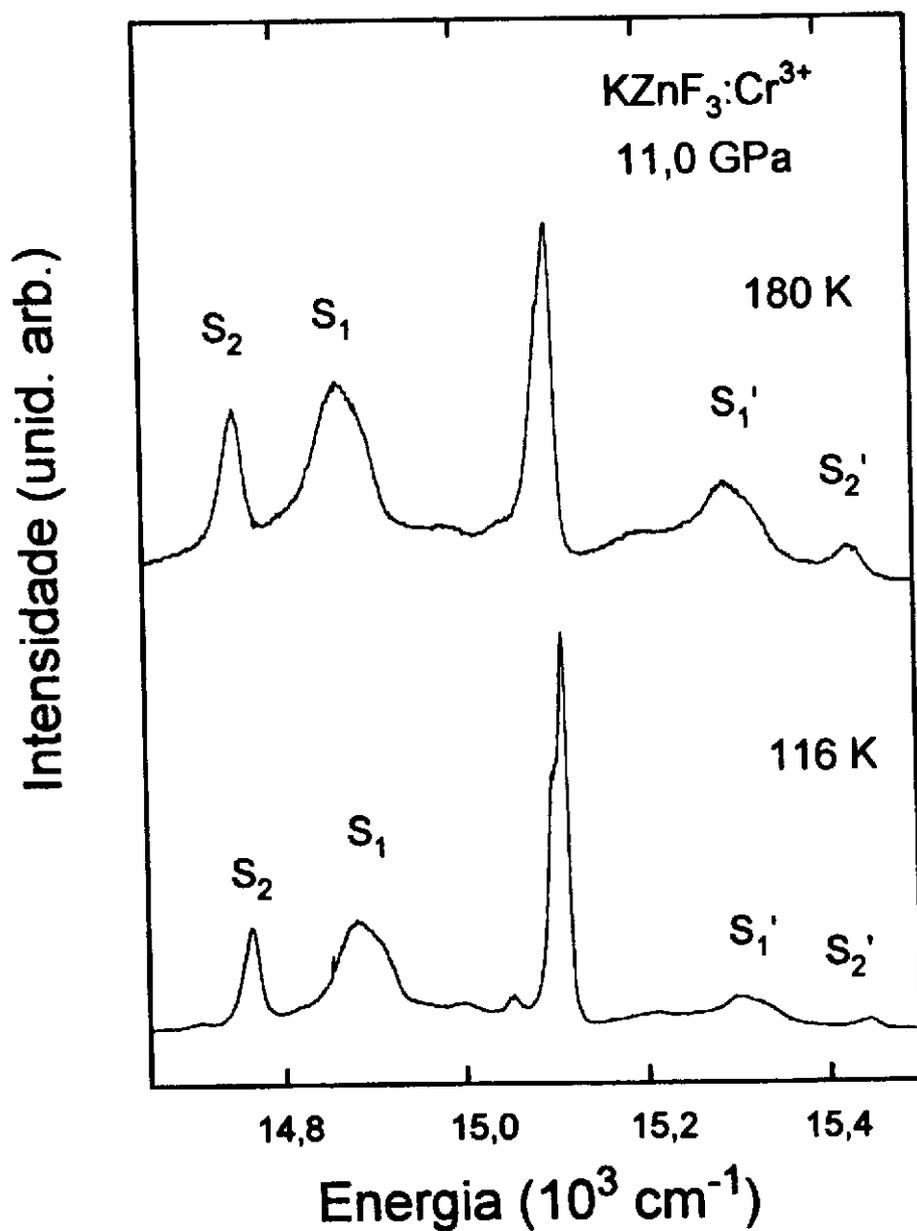


Figura 4.12: Espectros do KZnF₃:Cr³⁺ à pressão de 11 GPa e temperaturas de 180 K e 116 K, com $\lambda_{exc.} = 514,5$ nm.

A idéia de que as bandas laterais S_1 e S_2 são devidas a processos radiativos com criação de fônon, pode ser reforçada pelo fato de que equidistantemente da linha zero-fônon, na região de maiores energias, existem duas bandas laterais que também aparecem na Figura 4.12 e são assinaladas como S'_1 e S'_2 . Estas duas linhas são devidas, seguindo o raciocínio anterior, a processos radiativos com destruição (absorção) de fônons. As intensidades das bandas S_i , também conhecidas como bandas Stokes, quanto as bandas S'_i , também denominadas de bandas anti-Stokes, são dependentes da temperatura. Experimentalmente observa-se que as razões de intensidade $I_{S'_i}/I_{S_i}$ diminuem quando a temperatura é diminuída. A Tabela IV.3 mostra o resultado para estas razões obtido de nossas medições.

Tabela IV.3 - Razão entre a intensidade das bandas laterais fonônicas anti-Stokes e Stokes para duas transições eletrônicas envolvendo fônons.

T(K)	$I_{S'_1}/I_{S_1}$	$I_{S'_2}/I_{S_2}$
180	0,24	0,10
116	0,10	0,03

O elemento de matriz para o processo de criação de um fóton de frequência ν_k e mais a criação de um fônon de frequência ν_F é da forma [45]:

$$M_S = C \left[\sum_j \frac{\langle f|\mathbf{O}|i \rangle}{E_i - (E_j + \hbar\omega_F)} \times (n_k + 1)^{1/2}(n_F + 1)^{1/2} \right], \quad (4.4)$$

enquanto que o elemento de matriz para o processo de criação de um fóton de frequência ν_k e a destruição de um fônon com frequência ν_F é:

$$M_{AS} = C \left[\sum_j \frac{\langle f|\mathbf{O}|i \rangle}{E_i - (E_j - \hbar\omega_F)} \times (n_k + 1)^{1/2}(n_F)^{1/2} \right], \quad (4.5)$$

onde C é uma constante, \mathbf{O} é o operador responsável pela transição eletrônica, n_k é a população de fótons e n_F é a população de fônons dada pela função distribuição de Planck [46]:

$$n_F = \frac{1}{\exp[(\hbar\omega)/(KT)] - 1}. \quad (4.6)$$

O importante nestas equações é que a dependência da temperatura está toda contida no fator n_F . A intensidade das bandas vibrônicas é proporcional ao quadrado dos elementos de matrizes. Assim, a razão da intensidade da banda correspondente à transição eletrônica envolvendo a absorção de fônon para a intensidade da banda correspondente à transição eletrônica envolvendo a criação de fônon é dada por:

$$\frac{I_{AS}}{I_A} = \left[\frac{\sum_j \frac{\langle f|O|i\rangle}{E_i - (E_j - \hbar\omega_F)}}{\sum_j \frac{\langle f|O|i\rangle}{E_i - (E_j + \hbar\omega_F)}} \right]^2 \times \frac{n_F}{n_{F+1}} = \left[\frac{\sum_j \frac{\langle f|O|i\rangle}{E_i - (E_j - \hbar\omega_F)}}{\sum_j \frac{\langle f|O|i\rangle}{E_i - (E_j + \hbar\omega_F)}} \right]^2 \times \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{KT}\right). \quad (4.7)$$

Isto significa que quando T diminui, a razão I_{AS}/I_A também diminui, como ocorre exatamente com os nossos resultados da Tabela IV.3, nos quais a razão entre a intensidade da réplica Anti-Stokes para a intensidade da réplica Stokes da transição puramente eletrônica, diminui. O decréscimo é de 42 % para a linha de subíndice 1 e 30 % para a linha de subíndice 2 ao passar de $T = 180$ K para $T = 116$ K. O fator de diminuição é o mesmo, seja usando os nossos resultados experimentais seja através do cálculo, usando a equação 4.7. Este raciocínio reforça a interpretação proposta para as linhas S_i e S'_i , como réplicas Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

A análise a seguir se refere às linhas que aparecem na região do espectro em torno de 15100 cm^{-1} . Para isso, faremos uso da Figura 4.13, na qual são apresentados dois espectros do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ à pressão $P = 11,0$ GPa e duas diferentes temperaturas, obtidos usando-se $\lambda_{exc.} = 514,5$ nm. À temperatura de 84 K aparecem, claramente, três picos que estão assinalados na Figura 4.13 por Δ , \square e C , e designam as linhas zero-fônon trigonal, tetragonal e cúbica, respectivamente. Esta designação preliminar se baseia no critério geral de que centros distorcidos emitem a mais baixas energias [41].

Justifica-se o aparecimento de linhas de emissão do Cr^{3+} em sítios de menor simetria, onde a percentagem de ocupação é pequena, através do seguinte argumento: Para o grupo O_h , o operador de dipolo elétrico possui paridade ímpar e portanto as transições entre estados de mesma paridade são proibidas. O operador de dipolo magnético, por sua vez, possui paridade par, o que permite transições entre estados de mesma paridade. Como os grupos C_{3v} e C_{4v} não possuem simetria de inversão, então as transições de dipolo elétrico nestes sítios não são proibidas por paridade. Desta maneira, mesmo sendo a abundância de Cr^{3+} em sítios tetragonais e trigonais pequena, há uma contribuição notável destes centros no espectro de emissão.

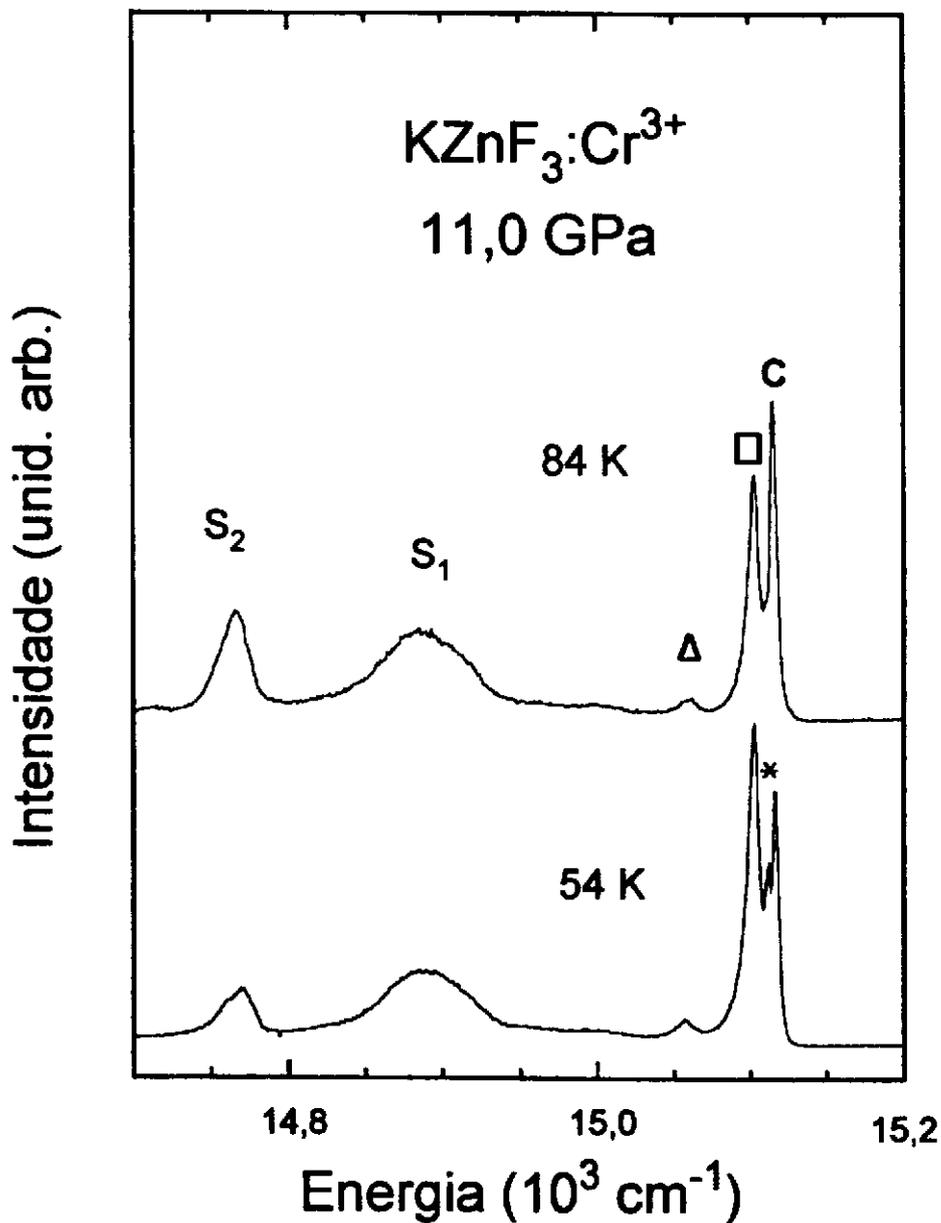


Figura 4.13: Espectro do KZnF₃:Cr³⁺ à pressão P = 11,0 GPa e várias temperaturas usando $\lambda_{exc.} = 514,5$ nm.

Na Figura 4.13, a $T = 54$ K observa-se o aparecimento de um outro pico que está marcado com um asterisco. Com o objetivo de efetuar a identificação deste pico, bem como justificar melhor a designação dos outros é usado como apoio o diagrama de Tanabe-Sugano da Figura 4.14. As linhas inclinadas representam a energia da transição ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ em função da pressão, enquanto que as linhas paralelas ao eixo da pressão representam a energia da transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ como função de P . Para cada sítio é desenhado uma reta particular na figura: a reta contínua está associada ao centro cúbico, a reta pontilhada ao centro tetragonal e a reta tracejada ao centro trigonal. A inclinação das retas 4T_2 foi tomada como $167 \text{ cm}^{-1} / \text{GPa}$, por ser o valor medido para a emissão multifonônica a 90 K. Embora, rigorosamente falando, este valor tenha sido obtido para o centro cúbico, supôs-se que ele era válido para os outros dois centros. O valor das energias de transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ foram obtidos do espectro tomado a $T = 84$ K e $P = 11,0$ GPa. As pressões de cruzamento entre os estados 4T_2 e 2E no diagrama da figura 4.14 são:

$$P_C = 6,2 \text{ GPa}, P_{\square} = 6,5 \text{ GPa} \text{ e } P_{\Delta} = 7,7 \text{ GPa}.$$

São mostrados também na Figura 4.14 esquemas dos níveis de energia para o íon em regime de campo fraco e regime de campo forte. Para o regime de campo fraco os esquemas estão no lado superior esquerdo da figura, enquanto que para o regime de campo forte, os esquemas estão no lado inferior direito. O limite entre os dois regimes é definido pelo ponto de cruzamento dos níveis 4T_2 e 2E . Os diagramas mostram as transições que são permitidas por processos de dipolo elétrico — setas contínuas — e as transições que são permitidas por processos de dipolo magnético — setas traço-pontilhadas.

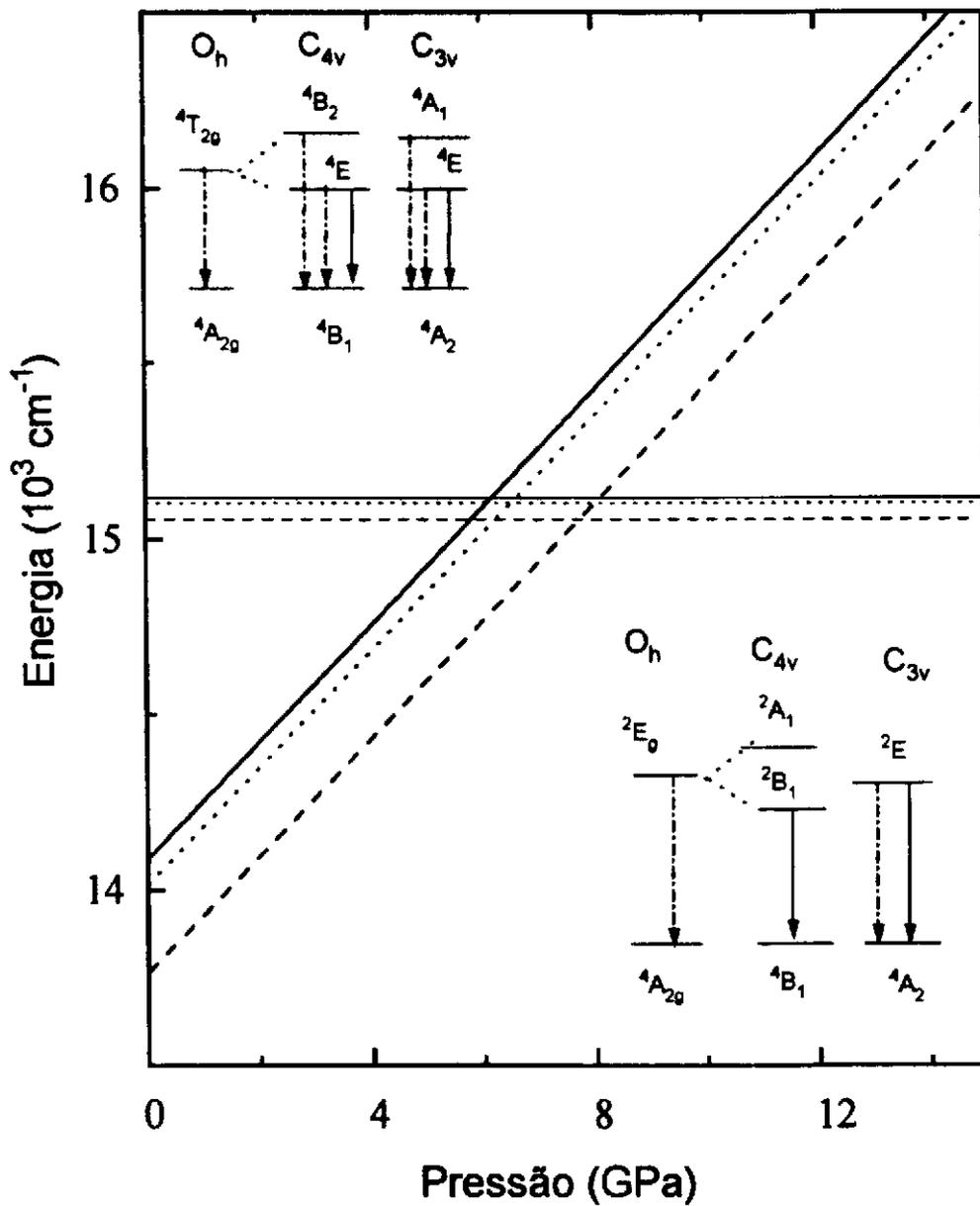


Figura 4.14: Dependência da energia de emissão com a pressão para centros de simetria cúbica (linhas cheias), trigonal (linhas tracejadas) e tetragonal (linhas pontilhadas) para $T = 90 \text{ K}$ e diagramas de energia para campos cristalinos fracos e fortes.

Pelo diagrama, observa-se que para o regime de campo forte a transição ${}^2A_1 \rightarrow {}^4B_1$ no sítio C_{4v} é proibida tanto por dipolo elétrico quanto por dipolo magnético, além de ser proibida por spin. Isto significa que o centro tetragonal contribui para a emissão apenas com uma linha, devido à transição ${}^2B_1 \rightarrow {}^4B_1$. Já as transições no sítio O_h são proibidas por momento de dipolo elétrico, mas permitidas por momento de dipolo magnético. Isto explica, em parte, porque mesmo existindo uma maior quantidade de íons em sítios de simetria cúbica, a intensidade do pico associado a esta transição não é proporcionalmente superior à intensidade do pico associado com a transição no sítio de simetria tetragonal. Interpreta-se, então, a linha fina assinalada por um asterisco no espectro a $T = 54$ K na Figura 4.13, como sendo devido à transição ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ do íon no centro cúbico, ou, sendo mais exato, o membro de mais baixa energia do dubleto 2E_g . A princípio o nível 2E_g é degenerado, mas efeitos de acoplamento spin-órbita e campo axial podem separar o estado 2E em duas linhas, como acontece com as linhas R_1 e R_2 do rubi [47]. A tabela IV.4 fornece a largura de linha, obtida pelo ajuste do espectro à diversas gaussianas, a energia e a identificação das linhas zero-fônon para a pressão de 11,0 GPa.

Tabela IV.4 - Posição, largura e identificação das linhas zero-fônon do espectro do Cr^{3+} à pressão de 11,0 GPa para duas diferentes temperaturas. C corresponde à transição eletrônica (${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$) + (${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$), \square corresponde à (${}^2B_1 \rightarrow {}^4B_1$) + (${}^4E \rightarrow {}^4B_1$) e Δ à (${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) + (${}^4E \rightarrow {}^4A_2$).

símbolo	$\omega(\text{cm}^{-1})$	$\Gamma(\text{cm}^{-1})$	transição	$\omega(\text{cm}^{-1})$	$\Gamma(\text{cm}^{-1})$
	T =	54 K		T =	84 K
C	15117	3	${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$	15116	3
*	15112	5	${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$	15111	6
\square	15103	7	${}^2B_1 \rightarrow {}^4B_1$	15103	6
Δ	15057	16	${}^2E \rightarrow {}^4A_2$	15059	15

Para pressões bastante superiores a 7,7 GPa, os estados eletrônicos estão bem separados, o que facilita a interpretação das linhas que aparecem no espectro. Porém, quando os estados estão próximos em energia, a mistura deles através do acoplamento spin-órbita adiciona complexidade ao problema, e apenas uma descrição qualitativa será fornecida aqui. A mistura dos estados 4T_2 e 2E foi induzida no $KZnF_3:Cr^{3+}$ com pressão hidrostática. A proximidade dos estados 4T_2 e 2E produz um alargamento e mudanças na posição e nas intensidades relativas. Na Figura 4.15 são mostrados três espectros a uma mesma pressão, mas três temperaturas diferentes. Mesmo a mais baixa temperatura, $T = 25$ K, a linha cúbica é única, em contraste com a quebra de degenerescência da linha 2E_g mostrada no espectro a $T = 54$ K e $P = 11,0$ GPa.

Na Figura 4.15 observa-se também que, à medida em que a temperatura é baixada, a intensidade das linhas zero-fônon dos três centros variam de formas diferentes. Em $T = 65$ K, a linha mais intensa é a do centro cúbico, enquanto que em $T = 25$ K, a linha mais intensa é a do centro tetragonal. Da teoria geral da absorção de íons impurezas em cristais [23], obtêm-se que a forma da linha de absorção para $T = 0$ K é uma peakiana, que depende do parâmetro de Huang-Rhys e da diferença de energia entre os estados fundamentais vibracionais do estado fundamental eletrônico e do estado excitado eletrônico. Quando se aborda com a teoria uma situação mais realística, isto é, $T > 0$ K, a forma da linha é dada por:

$$I(E) = \left[\frac{tgh(\hbar\omega/2kT)}{\pi(a\hbar\omega)^2} \right] \times \exp \left[-(E - E_{ab})^2 \frac{tgh(\hbar\omega/2kT)}{(a\hbar\omega)^2} \right], \quad (4.8)$$

onde E_{ab} é a diferença de energia entre os estados zero-vibracionais do estado fundamental eletrônico e do primeiro estado excitado eletrônico; a é uma constante adimensional que caracteriza o quanto o estado excitado eletrônico difere do estado fundamental em termos de coordenadas configuracionais (por exemplo, para os estados 4A_2 e 2E , a é pequeno, enquanto que para os estados 4A_2 e 4T_2 , a é grande). Portanto, a forma da banda de absorção depende sobremaneira da temperatura. As bandas de absorção para os três diferentes centros são ligeiramente defasadas em energia. Isto significa que se o material não estiver sendo excitado com uma energia que coincida com um valor no qual a banda de absorção seja aproximadamente constante, ao baixar-se a temperatura a absorção para estes centros será diferente.

Apenas numa região próxima ao centro da banda é que se tem uma absorção semelhante para os três centros. Em outras palavras, para a linha de excitação utilizada o coeficiente de absorção difere para os três centros. Próximo a estruturas no espectro de absorção, variações de temperatura podem aumentar estas diferenças. Consequentemente, a intensidade de emissão é afetada de forma diferente para os três centros. Esta é, provavelmente, a razão pela qual as emissões dos três centros terem intensidades sensíveis a pequenas variações de temperatura. Os espectros da Figura 4.15 foram analisados, usando-se superposição de gaussianas para reproduzir a forma de linha na região entre 15 000 e 15 200 cm^{-1} . O melhor ajuste foi definido visualmente e os parâmetros correspondentes estão listados na Tabela IV.5.

Tabela IV.5 - Posição, largura e identificação das linhas zero-fônon do espectro do Cr^{3+} à pressão de 8,5 GPa para três diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	Símbolo	$\omega(\text{cm}^{-1})$	$\Gamma(\text{cm}^{-1})$
65	C	15113	5
	□	15101	13
39	C	15118	5
	□	15106	13
	△	15073	47
25	C	15117	5
	□	15105	12
	△	15070	42

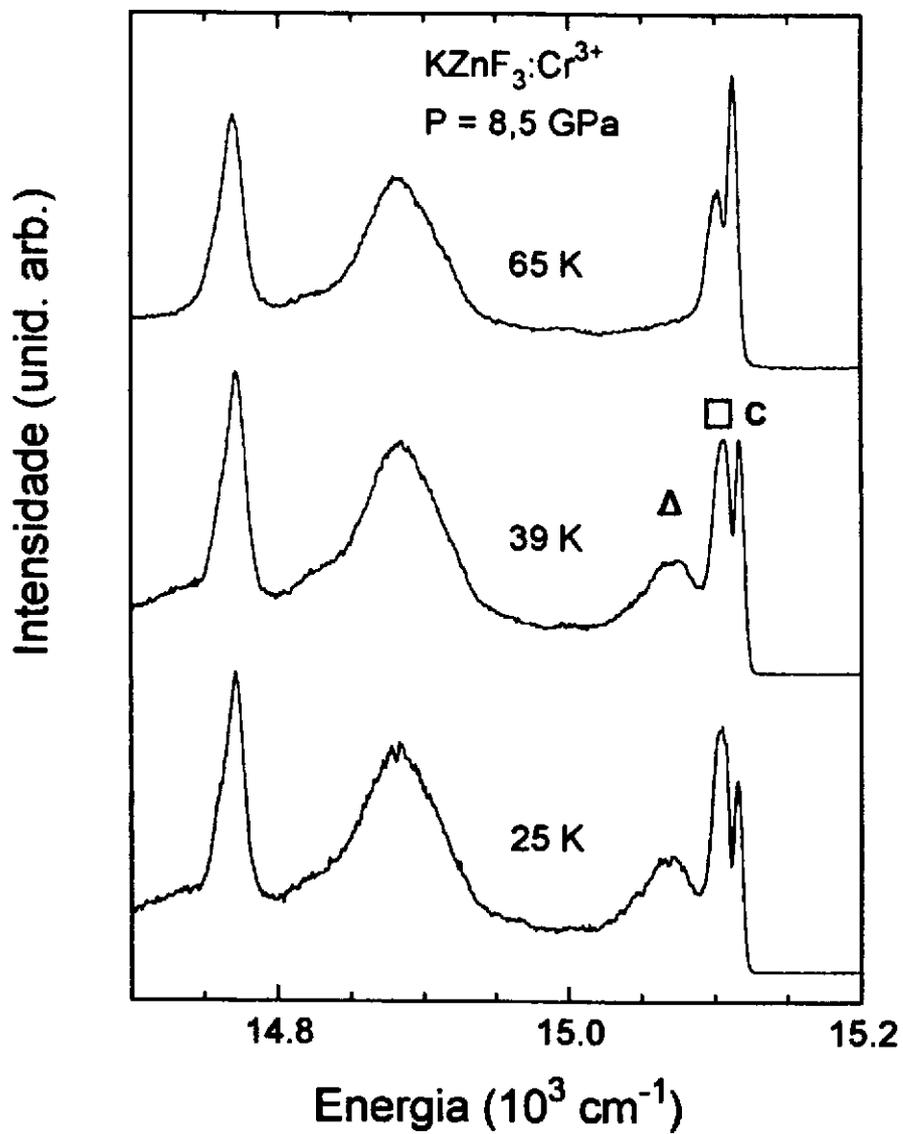


Figura 4.15: Espectros de emissão do KZnF₃:Cr³⁺ para diversas temperaturas e pressão de 8,5 GPa ($\lambda_{exc.} = 632,8$ nm).

É possível observar das duas últimas tabelas que as posições das linhas \square e Δ mudam consideravelmente da pressão de 8,5 para a pressão de 11,0 GPa. Este é um dado surpreendente, pois considerando o modelo simplificado de Tanabe-Sugano da Figura 4.14, a energia da transição ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ não varia com a pressão. Observa-se ainda que ocorre um alargamento das linhas para o 2E_g à $P = 8,5$ GPa, quando comparado com o valor para a pressão de 11,0 GPa. É importante destacar que este fenômeno não advém de problemas de não-hidrostaticidade, uma vez que o alargamento ocorre em “menores” valores de pressão. Efeitos populacionais também podem ser descartados porque as linhas são mais largas em $T = 25$ K do que em $T = 54$ K. Esses efeitos podem, portanto, ser atribuídos à mistura dos estados eletrônicos 2E e 4T_2 devido à proximidade da região de cruzamento em $P = 8,5$ GPa. A mistura de tais estados já foi tratada na literatura com um modelo de coordenada configuracional na aproximação harmônica para se descrever os estados vibracionais no GSGG:Cr³⁺ [42]. Nas condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica, neste material, os dois níveis estão muito próximos, $\Delta = 50$ cm⁻¹ [8], [42], [43]. No modelo acima referido, a mistura é expressa como uma superposição de funções de onda eletrônica e vibracional, com o operador spin-órbita sendo o operador de interação. As energias dos estados zero-fônon calculadas, mostram uma razoável variação em gráficos em função da temperatura no caso de Δ pequenos. Esses cálculos também mostram que o alargamento das linhas-R com a temperatura são maiores em sistemas de Δ menores. Tais considerações justificam atribuir as propriedades espectrais anômalas em $P = 8,5$ GPa descritas acima, como devidas a efeitos de mistura de estados. O grau de mistura poderia ser descrito por um modelo teórico análogo. Tal desenvolvimento constitui uma abertura de trabalho futuro.

Para reforçar os resultados deste trabalho, foram efetuadas medidas de tempo de vida e de emissão resolvida no tempo. As medidas de tempo de vida realizadas provaram estar em bom acordo com os já existentes na literatura [41]. O tempo de vida da emissão dos centros distorcidos trigonalmente é de $\sim 300 \mu\text{s}$, enquanto que emissões dos centros cúbicos e tetragonais possuem um tempo de vida mais longo ($\sim 4 \text{ ms}$) [41]. A Figura 4.16 mostra, na curva (a), o espectro de emissão do $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ tomado com um $\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$ no intervalo de 13500 a 15500 cm^{-1} . A resolução nesse espectro não permite a separação das linhas de emissão dos centros tetragonal e cúbico e por esta razão o pico não resolvido está marcado como $\square + \text{C}$. A curva (b) mostra o espectro das emissões lentas, ou, em outras palavras, as emissões com longos tempos de vida. As emissões com tempos de vida curtos devido aos centros trigonais, são eliminadas e, portanto, só aparecem contribuições dos centros tetragonal e cúbico. O pico que no espectro (a) aparece marcado com um Δ , no espectro (b) está ausente, como era de se esperar. A curva (c) é a diferença entre a curva (a) — emissão total — e a curva (b) — emissão lenta; é um espectro que seleciona a emissão rápida. Como resultado isolamos a contribuição de centros trigonais, a linha zero-fônon e suas bandas fonônicas características da transição em campo forte. Além disso, aparece a banda larga (com intensidade da mesma ordem de grandeza da linha zero-fônon), que é a banda multifônon característica de transição em campo fraco. A presença simultânea das emissões de linha fina e de banda larga multifônon é uma outra evidência da mistura de estados.

Intensidade (unid. arb.)

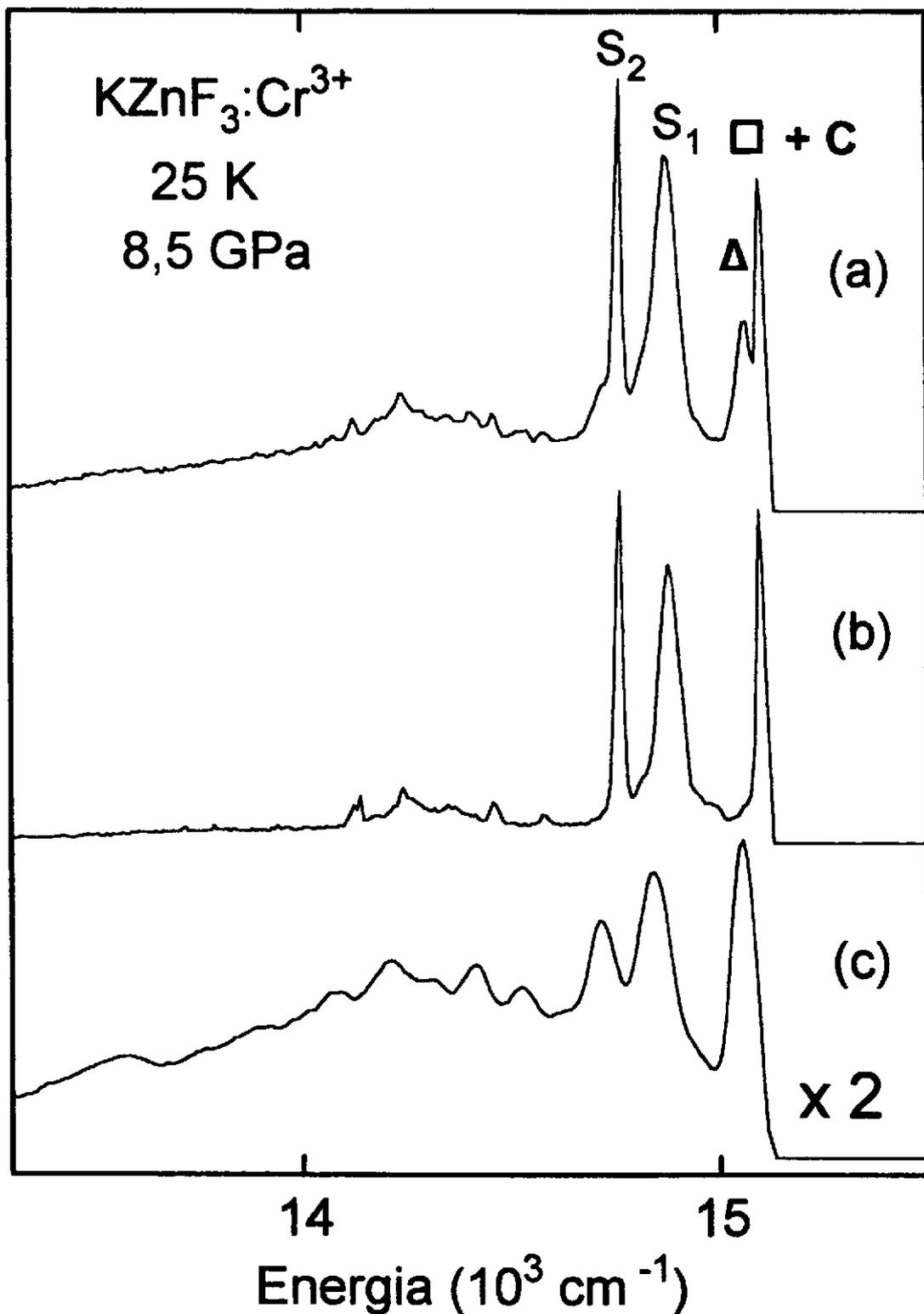


Figura 4.16: Espectros resolvidos no tempo: (a) emissão total; (b) componente lenta ($\tau \sim 2$ ms); (c) diferença entre os espectros de emissão total e emissão lenta, dando a componente de emissão rápida.

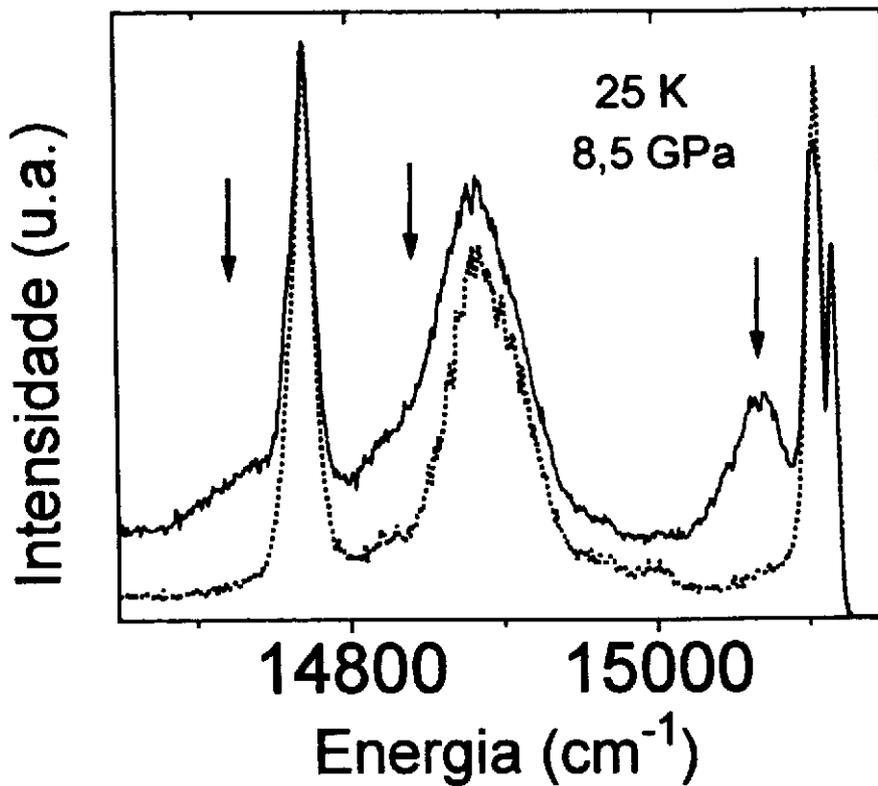
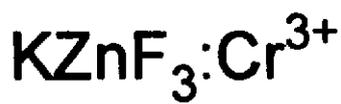


Figura 4.17: Espectros de alta resolução resolvidos no tempo, destacando-se a contribuição da emissão do centro trigonal.

Os espectros da Figura 4.17 mostram a luminescência de alta resolução, com a linha contínua representando a emissão total e a linha pontilhada a emissão lenta. No espectro da emissão lenta mostra-se a luminescência registrada 2 ms após a excitação. Neste espectro são selecionados as componentes lentos da emissão — as contribuições dos centros cúbico e tetragonal. A contribuição de todos os centros, incluindo o trigonal, é apresentada no espectro total. A seta na região de maior energia indica a emissão zero-fônon do centro trigonal. Foram também inseridas setas nas posições correspondentes às réplicas fonônicas da linha zero-fônon trigonal. Aqui as bandas aparecem apenas como ombro das réplicas fonônicas mais intensas de outros centros. Porém, na figura anterior, curva (c), as réplicas aparecem como picos distintos, em escala duas vezes mais sensível.

4.5 Parâmetros B, C, e ζ

Além dos interessantes conhecimentos a respeito do material $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ discutidos até este ponto, aspectos adicionais referentes à interação elétron-elétron e à interação spin-órbita, podem ser adquiridos com as experiências realizadas por nós.

Num trabalho de 1971 Sturge et al.[49] conseguiram determinar os parâmetros B, C e Δ , a partir de medidas de absorção em óxidos (MgO e Al_2O_3) e fluoretos (MgF_2 e KMgF_3). Não foi possível neste trabalho obter o parâmetro de interação spin-órbita, ζ , pois a única separação observada devido a esta interação era a da linha zero-fônon ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, que é fortemente modificada pelo efeito Jahn-Teller.

O efeito Jahn-Teller é um exemplo típico de acoplamento elétron-fônon. A peculiaridade do efeito é a existência de vários estados eletrônicos que interagem com um ou mais modos normais de vibração, o que provoca a quebra de degenerescência dos estados eletrônicos [50]. Uma consequência do efeito Jahn-Teller é que a interação spin-órbita é reduzida profundamente no cristal [51], quando comparado com a molécula, ou o íon livre.

Eisenstein, em um trabalho de 1961 [52], descreveu o íon $(\text{ReCl}_6)^{2-}$ em termos de um conjunto de parâmetros que incluem a intensidade do campo cristalino octaédrico, as integrais de Coulomb (que respondem pela interação elétron-elétron), a constante de acoplamento spin-órbita e os fatores de redução orbital. O fator de redução orbital é o parâmetro que descreve a redução do valor das propriedades dos estados eletrônicos pelo efeito Jahn-Teller. As matrizes de interação para o sistema de três elétrons são dadas na forma algébrica. Por uma escolha apropriada dos parâmetros, Eisenstein encontrou que os autovalores dessas matrizes apresentam um bom acordo com os níveis de energia observados experimentalmente. As funções de onda para o sistema de três elétrons foram construídas a partir de apropriadas combinações lineares simetrizadas dos produtos das funções de um elétron. Quando o campo cristalino, a interação coulombiana e a interação spin-órbita são incluídas, os determinantes seculares correspondentes a representações Γ_6 , Γ_7 e Γ_8 do grupo cúbico dobrado, possuem dimensões 9×9 , 9×9 e 21×21 , respectivamente.

Cálculos computacionais realizados por nós para o $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ através da diagonalização das matrizes de Eisenstein, forneceram os valores de B, C e ζ . Para isso foi utilizado o valor de energia da transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ à temperatura de 90 K, $E = 15113 \text{ cm}^{-1}$ correspondente ao valor de energia do doubleto de emissão de centro

cúbico. Os nossos resultados são:

$$\begin{aligned} B &= (713 \pm 1) \text{ cm}^{-1}, \\ C &= (3211 \pm 5) \text{ cm}^{-1}, \\ \zeta &= (213,7 \pm 0,4) \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Os valores encontrados por nós são sistematicamente inferiores àqueles publicados na ref. [41], os quais são $B = 725 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3265 \text{ cm}^{-1}$ e $\zeta = 217 \text{ cm}^{-1}$.

Capítulo 5

Estudo no $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$

5.1 Introdução

Lasers sintonizáveis com a emissão baseada no Co^{2+} apresentam duas características peculiares: a) podem sintonizar num intervalo de 10000 Å, na faixa contida entre 15 000 Å ($\sim 6700 \text{ cm}^{-1}$) a 25000 Å ($\sim 4 000 \text{ cm}^{-1}$); b) são os únicos lasers de estado sólido com íons de metais de transição que emitem sintonizavelmente além de 20000 Å [53].

Por isso, há algum tempo, o Co^{2+} e a sua transição eletrônica ${}^4\text{T}_2 - {}^4\text{T}_1$ têm sido explorados como um interessante sistema para laser sintonizável por vários pesquisadores [11], [54], [55]. Em espectros de absorção óptica à baixa temperatura, é possível estudar as transições eletrônicas entre o estado fundamental ${}^4\text{T}_1$ e o ${}^4\text{T}_2$ [11]. Estas transições são proibidas por momento de dipolo elétrico no centro de simetria cúbica O_h (o sítio ocupado pelo Co^{2+}) [56]. Com a quebra da degenerescência destes estados pela interação spin-órbita, algumas transições entre os subníveis dos estados ${}^4\text{T}_1$ e ${}^4\text{T}_2$ tornam-se possíveis por *momento de dipolo magnético*, como será visto adiante. Isto explica o fato da absorção ser fraca, como atesta o trabalho da ref. [11]. Entretanto, as bandas laterais vibrônicas desta transição são intensas o suficiente para produzir radiação laser.

O Co^{2+} possui uma configuração d^7 . Diferentemente da configuração d^3 do Cr^{3+} descrito no capítulo anterior, esta configuração dá origem aos estados ${}^4\text{T}_1$ e ${}^4\text{T}_2$, como estado fundamental e primeiro estado excitado, respectivamente. A Figura 5.1 mostra o diagrama de Tanabe-Sugano para um sistema pertencente à configuração d^7 num campo de simetria octaédrica limitado apenas ao estado fundamental e aos primeiros estados excitados. Um diagrama de níveis para os estados ${}^4\text{T}_1$ e ${}^4\text{T}_2$, é

apresentado na parte superior da figura.

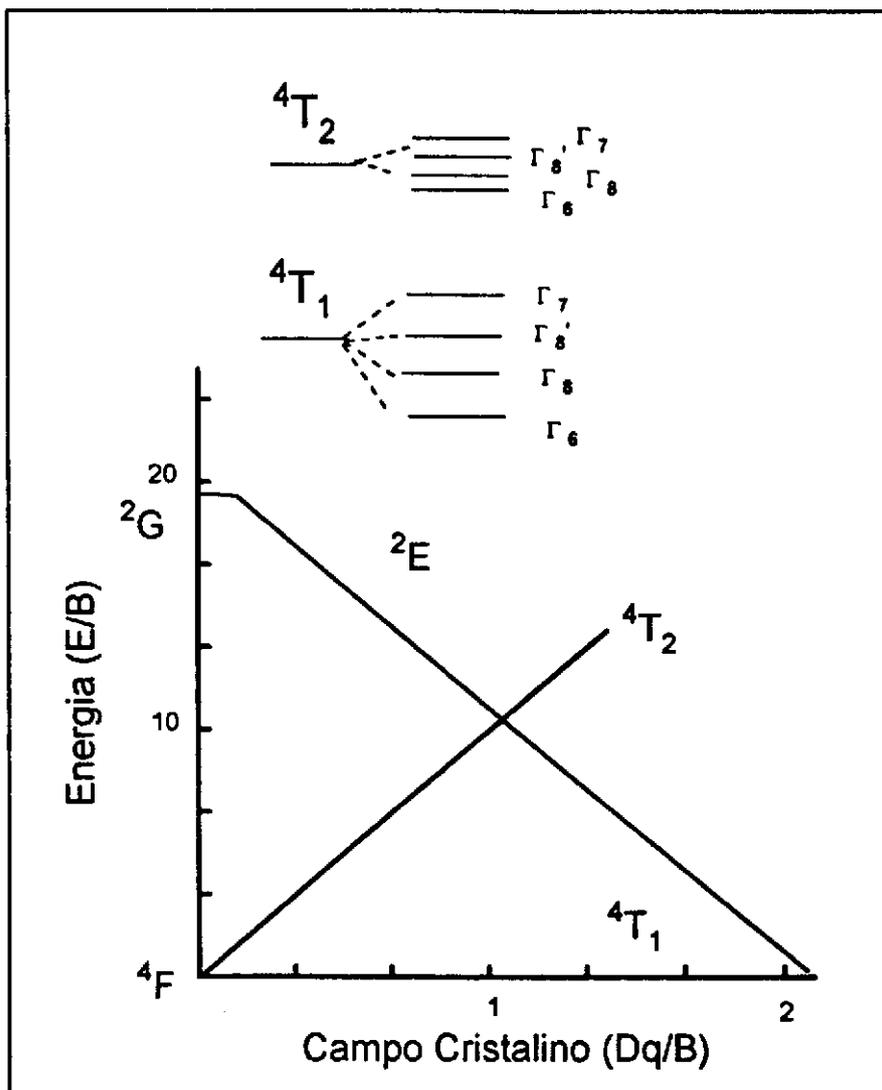


Figura 5.1: Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração d^7 [35] e esquema de níveis do estado fundamental e do primeiro estado excitado do Co^{2+} , conforme ref. [11].

O estudo da emissão do Co^{2+} em matrizes nas quais estes íons ocupam sítios $2+$, como ocorre com o KZnF_3 , é facilitado porque os referidos sítios ocorrem sem compensação de carga, diverso do que acontece com o Cr^{3+} no mesmo cristal [49]. Neste caso, a interpretação do espectro fica simplificada, dada a existência de um único centro de simetria: cúbica.

Neste capítulo será apresentado o estudo do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ à baixa temperatura no intervalo de pressão de zero até aproximadamente 8 GPa.

5.2 Interpretação prévia do espectro de emissão do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ à pressão atmosférica

Uma descrição bastante completa dos níveis de energia numa ampla região do espectro é fornecida na ref. [53]. A descrição se baseia em cálculos e medições de espectro de absorção, desde o visível até o infra-vermelho próximo. Vários dos valores publicados na ref. [53] são confirmados em resultados independentes, baseados em experiências distintas, tais como espalhamento de nêutrons [57] e espalhamento Raman [58], [59]. A confiabilidade é tal que alguns dos números destes autores foram usados diretamente para interpretar nossos resultados. Desta forma, é necessário fornecer alguns detalhes dos estudos espectroscópicos publicados previamente por Manaa et al. [53].

Manaa et. al [53] associaram as bandas de absorção observadas com três transições permitidas, características do íon Co^{2+} num ambiente octaédrico, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_2$ em $\sim 7000 \text{ cm}^{-1}$, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_2$ em $\sim 15\,000 \text{ cm}^{-1}$ e ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ em $\sim 20\,000 \text{ cm}^{-1}$. As bandas de emissão estão associadas à transição ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$. O posicionamento das linhas observadas foi feito por medição direta no espectro de absorção ou estimado em base a ajuste destes espectros a formas de linhas convencionais para bandas multifonônicas. Para identificar as linhas, foi desenvolvido um cálculo baseado no modelo de coordenada configuracional, o qual prediz as energias de transições eletrônicas puras. Para uma interpretação completa do espectro era necessário também o conhecimento das energias dos fônons em transições assistidas por vibrações. Na determinação destas energias foram utilizados diversos procedimentos: as energias referidas por $\hbar\omega_5$ e $\hbar\omega_6$ foram obtidas da observação direta dos espectros de emissão à baixa temperatura. Similarmente, as energias de fônon $\hbar\omega_3$ e $\hbar\omega_4$, foram determinadas através do espectro de absorção. A determinação das energias $\hbar\omega_1$ e $\hbar\omega_2$, ainda segundo a ref. [53], supõe que as bandas estejam associadas com transições

vibrônicas de dipolo elétrico permitidas por fônons de paridade ímpar, no qual a largura δ e a intensidade I das bandas podem variar de acordo com a equação:

$$S(T) = S(T = 0) \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad (5.1)$$

com $S = \delta$ ou I e $\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 = \hbar\omega$. Além disso, a título de verificação, foi realizado um ajuste de forma de linha utilizando a aproximação de acoplamento elétron-fônon linear [60]. Nesta aproximação é considerado que os diversos fônons que interagem com os elétrons nos vários níveis de energia eletrônica têm a mesma energia $\hbar\omega_0$. Este valor serviu de confirmação dos resultados obtidos para os diversos ω_i , por comparação com a média. Desta forma, foi possível determinar todas as energias dos fônons que participam nos processos vibrônicos radiativos. Essas energias estão listadas na Tabela V.1. A tabela é incluída aqui para facilitar a descrição de nossos resultados. A interpretação efetuada por nós utilizou diretamente os valores de $\hbar\omega_{3a}$, $\hbar\omega_5$ e $\hbar\omega_6$ da Tabela V.1 como recurso.

Tabela V.1: Energias dos fônons que participam das transições vibrônicas no KZnF_3 : Co^{2+} , de acordo com a ref. [53].

4T_2 abs.	${}^4T_{1b}$ abs.	4T_2 abs.	4T_2 (emis.)	energia média
$\hbar\omega_{1a}$ 330 cm^{-1}	$\hbar\omega_{1b}$ 232 cm^{-1}	$\hbar\omega_{3a}$ 161 cm^{-1}	$\hbar\omega_5$ 90 cm^{-1}	$\hbar\omega_0$ 223 cm^{-1}
$\hbar\omega_{2a}$ 530 cm^{-1}	$\hbar\omega_{2b}$ 280 cm^{-1}	$\hbar\omega_{4a}$ 370 cm^{-1}	$\hbar\omega_6$ 110 cm^{-1}	

A tabela acima mostra que as energias dos fônons, $\hbar\omega_{1a}$ e $\hbar\omega_{2a}$, determinadas a partir da evolução térmica das larguras e das intensidades das bandas de absorção no infravermelho, associadas com a transição ${}^4T_{1a} \rightarrow {}^4T_2$, são bastante diferentes uma da outra. Por outro lado, as energias dos fônons, $\hbar\omega_{1b}$ e $\hbar\omega_{2b}$, determinadas da evolução térmica das larguras e intensidades das bandas de absorção no visível associadas com a transição ${}^4T_{1a} \rightarrow {}^4T_{1b}$, são bem mais próximas. Desse resultado, Manaa et al. [53] chegaram à conclusão de que a Equação 5.1 é melhor aplicada à transição que dá origem à banda de absorção próxima ao visível do que à transição que origina a

banda no infra-vermelho. Em outras palavras, ainda, a transição ${}^4T_{1a} \rightarrow {}^4T_{1b}$ possui um caráter de dipolo elétrico, enquanto que a transição ${}^4T_{1a} \rightarrow {}^4T_2$ possui um caráter de dipolo magnético.

Além das energias dos fônons envolvidos nas transições radiativas, as medidas de absorção permitiram determinar a energia de transição entre o Γ_6 (4T_2) e o Γ_6 (${}^4T_{1a}$) como sendo de 6595 cm^{-1} , entre o Γ_6 (4T_2) e o Γ_8 (${}^4T_{1a}$) como sendo de 6302 cm^{-1} , e entre o Γ_6 (4T_2) e o Γ'_8 (${}^4T_{1a}$) como sendo de 5655 cm^{-1} .

É necessário salientar que a determinação das energias de transição por Manaa et al. [53] foi realizado com completeza. Além disso, medidas de absorção efetuadas por outros autores [61] - [64], espalhamento de nêutrons [57] e espalhamento Raman [58], [59], confirmam os valores publicados na ref. [53]. Dada a confiabilidade decorrente, estes valores serão utilizados por nós na interpretação dos espectros.

5.3 Resultados Experimentais

Na realização de nossas medidas, usou-se a linha 5145 \AA de um laser de argônio com uma potência típica $\sim 100 \text{ mW}$. Esta linha foi escolhida por fornecer maior potência e também por estar contida na região de energia correspondente à da banda de absorção ${}^4T_{1a} \rightarrow {}^4T_{1b}$. Foi usado um prisma dispersivo associado a uma íris, para reduzir a intensidade das linhas de plasma do laser, que contribuíam com uma enorme quantidade de linhas nos espectros de emissão tomados sem este recurso. Em todas as medidas era usada como referência uma linha de emissão de uma lâmpada de neônio para a calibração dos picos do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$.

A Figura 5.2 mostra vários espectros do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ tomados à temperatura de 95 K para quatro diferentes valores de pressão. A primeira observação é que a largura da banda total parece aumentar com a pressão. O que acontece, na realidade, é que a banda desloca-se para altas energias quando a pressão é aumentada. Existe uma região abaixo da qual não há resposta do detector para a radiação incidente, no caso, $\sim 6100 \text{ cm}^{-1}$. Esta energia de corte limita a região do espectro que pode ser vista. Em outras palavras, o desvio para o azul da banda larga e o limite inferior em energia do detector fazem com que ao aumentar-se a pressão, a banda larga aparentemente aumente de largura.

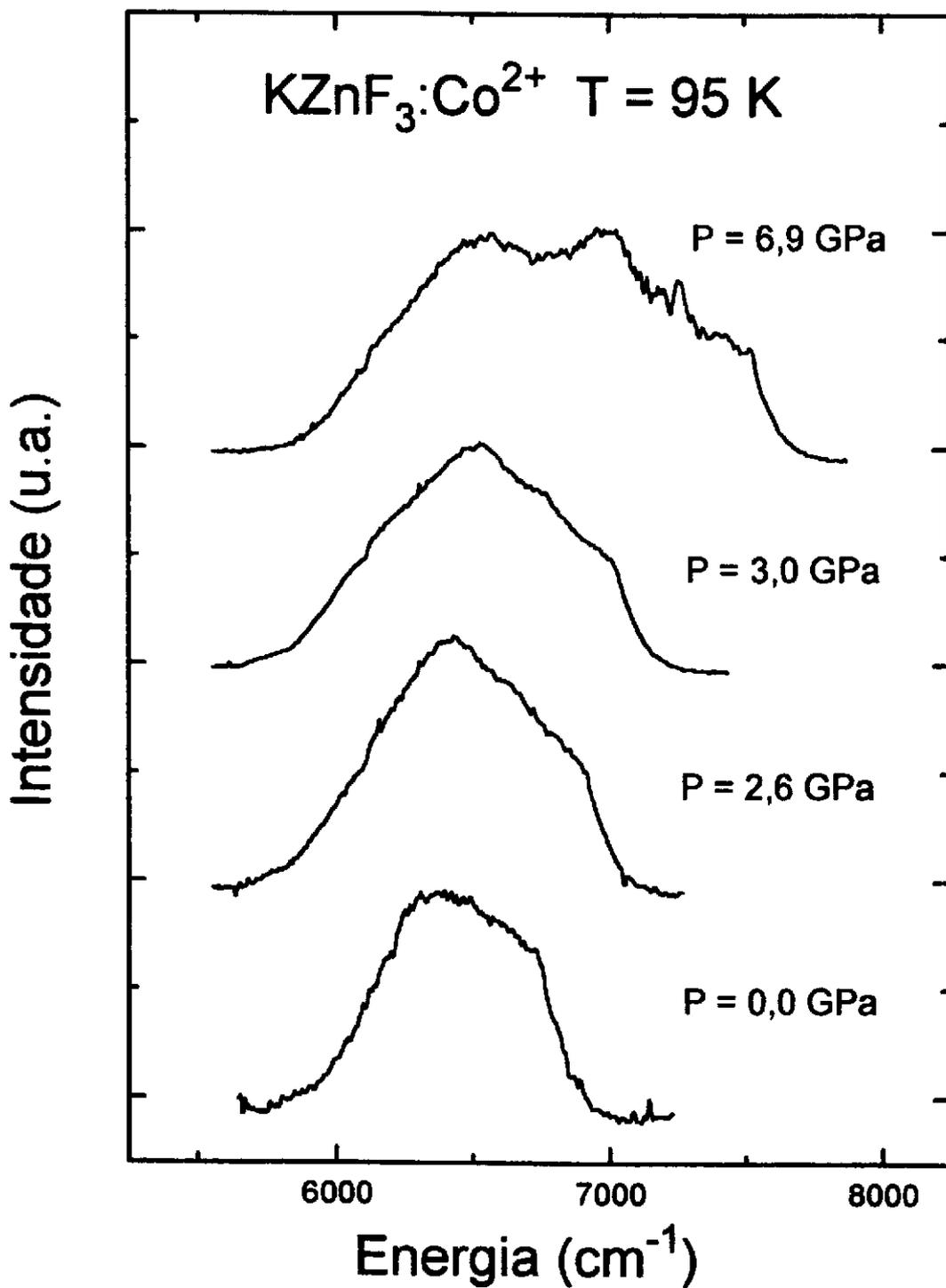


Figura 5.2: Espectros do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ tomados a várias pressões para a temperatura de 95 K.

Os espectros a esta temperatura não permitiam observar as linhas zero-fônon dos estados 4T_2 e ${}^4T_{1g}$, uma vez que a contribuição dos fônons para o espectro era suficientemente forte para encobrir as transições puramente eletrônicas. Tampouco foi possível realizar um estudo criterioso da evolução da energia da banda larga com a pressão a esta temperatura, devido à limitação do detetor. Por este motivo foram feitas medidas a baixas temperaturas. A temperatura mais baixa conseguida nas diversas experiências desta série foi de 15 K, pois um fluxo de gás hélio era o responsável pelo resfriamento da célula de pressão acoplada a um sistema do tipo dedo frio.

A Figura 5.3 apresenta um espectro de emissão do $KZnF_3:Co^{2+}$ tomado nas condições de pressão atmosférica e temperatura de 20 K. De 6100 cm^{-1} para menores energias, a intensidade da banda no espectro parece decrescer e ir até zero. Embora o material sob estudo estivesse emitindo para menores energias, não foi possível observar essa emissão, devido ao corte do detetor. Entretanto, a região na qual o detetor possui uma boa resposta é a região em que ocorrem as principais estruturas da emissão ${}^4T_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$. (Daqui em diante, será adotado 4T_1 para especificar o nível eletrônico ${}^4T_{1g}$, de acordo com a notação da seção 5.2).

As linhas mais proeminentes da Figura 5.3 são indicadas por números inteiros em ordem de energia decrescente. Os valores estão reunidos na Tabela V.2. Nesta tabela é mostrada a identificação efetuada por nós. Os números publicados por Manaa et al. [53] foram incluídos para permitir uma comparação e auxiliar a identificação. As linhas indicadas por 1, 2, e 3 foram consideradas como sendo devidas às transições puramente eletrônicas dos subníveis Γ'_8 , Γ_8 e Γ_6 do estado excitado para o subnível Γ_6 do estado fundamental. Isto se baseia na coincidência das energias correspondentes, quais sejam, 6674 cm^{-1} , 6609 cm^{-1} e 6600 cm^{-1} , com os valores previamente publicados [53]. Considerou-se os picos 4, 5 e 6 como correspondentes a emissões assistidas por fônons. A linha zero-fônon associada foi tomada como sendo E_2 ou E_3 , baseado-se na melhor coincidência com os valores deduzidos, usando-se os números da ref. [53]. É importante deixar claro que estas são transições envolvendo a criação de fônons, ou seja, uma transição cujo valor da energia é equivalente à energia da transição puramente eletrônica *menos* a energia do fônon. É a chamada réplica Stokes da transição eletrônica. Não é possível uma transição eletrônica envolvendo a destruição de fônons, ou é pouco provável, porque a baixas temperaturas a população de fônons no cristal diminui. Os valores de energia correspondentes às

diferenças $E_3 - \hbar\omega_5$, $E_2 - \hbar\omega_6$ e $E_3 - \hbar\omega_{3a}$ são 6505, 6493 e 6434 cm^{-1} , respectivamente. Estas energias não coincidem com qualquer das energias das estruturas mais intensas de nossos espectros. A ausência destas estruturas se deve provavelmente ao fato de que as forças de osciladores das transições eletrônicas correspondentes são desprezíveis. Os picos 7 e 8 foram associados com transições puramente eletrônicas entre os subníveis Γ'_8 e Γ_8 do estado 4T_2 para o subnível Γ_8 do estado 4T_1 , novamente baseado na proximidade de energia entre os nossos dados e aqueles publicados na ref. [53]. A energia da transição representada pelo pico 9, 6304 cm^{-1} , é um valor estimado subtraindo-se de E_8 a diferença $(E_2 - E_3)$, que corresponde à separação entre os subníveis Γ_8 e Γ_6 do estado excitado. Este valor coincide com o valor da energia da transição $\Gamma_6({}^4T_2) \rightarrow \Gamma_8({}^4T_1)$ encontrado na literatura com muito boa aproximação. O pico 10 foi identificado como sendo devido a uma transição eletrônica envolvendo fônon, $E_8 - \hbar\omega_6$. A comparação de nosso valor, $E_8 = 6183 \text{ cm}^{-1}$, com o publicado anteriormente (6200 cm^{-1}), mostra uma concordância razoável. Por outro lado, a energia de 6192 cm^{-1} , correspondente à $E_9 - \hbar\omega_6$, é mais próximo do valor encontrado por nós do que 6200 cm^{-1} . Considerando que a emissão correspondente à E_9 é fraca a ponto de impedir a observação de um pico 9 associado nos nossos espectros à $P = 0 \text{ GPa}$, a possibilidade de observá-lo em condições experimentais menos favoráveis ($P \neq 0$) pode ser descartada. Desta forma, a possibilidade de observar a transição $E_9 - \hbar\omega_6$ foi considerada nula.

Os picos 11 e 12 citados na Tabela V.2 não aparecem no espectro à pressão atmosférica. A discussão relativa à sua identificação será descrita em outra parte desta seção. A seguir serão apresentados os resultados das medições realizadas nas condições de pressão externa aplicada e baixas temperaturas.

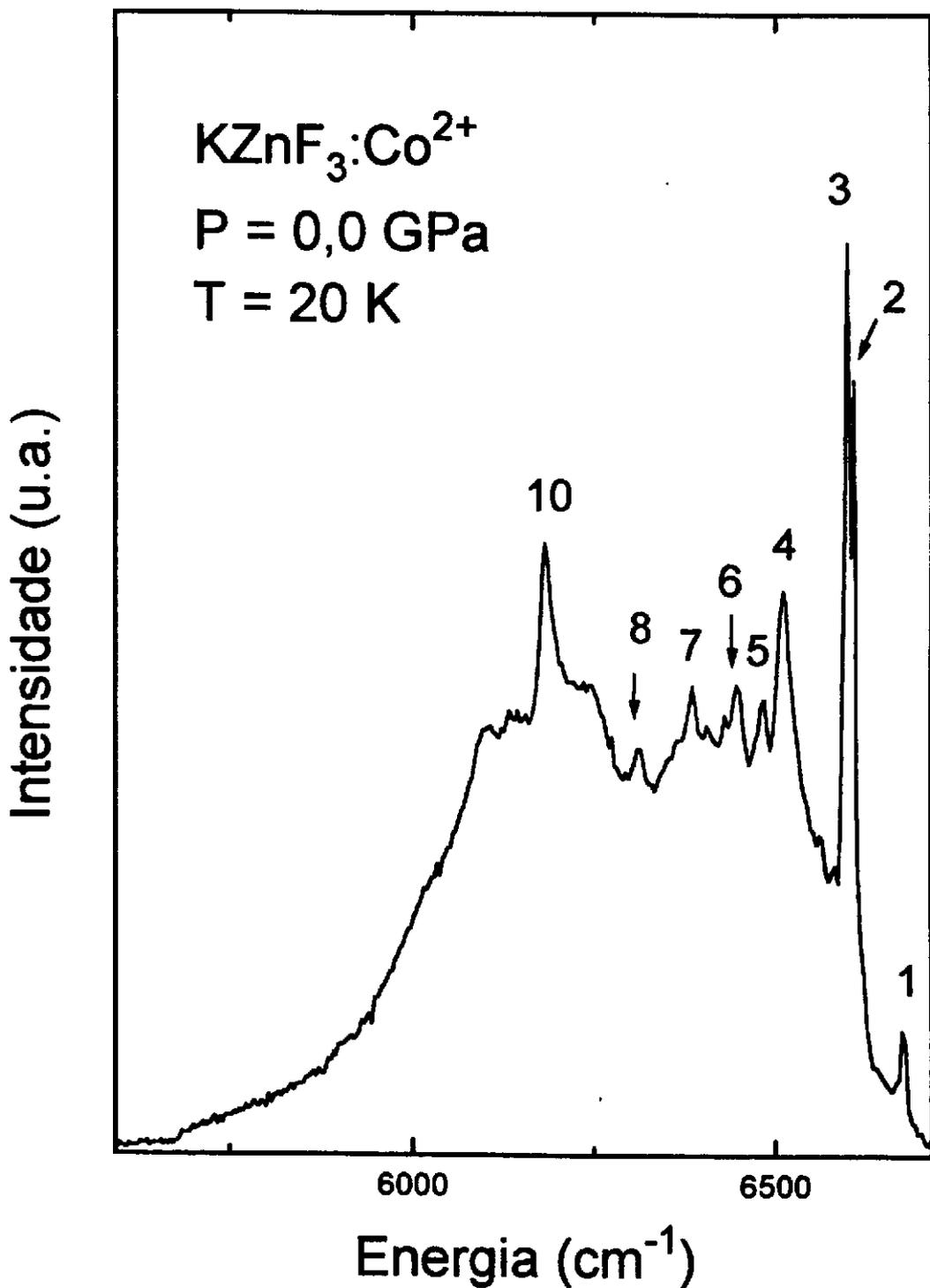


Figura 5.3: Espectro do KZnF₃:Co²⁺ tomado à pressão atmosférica e à temperatura de 20 K.

Tabela V.2: Energia das transições puramente eletrônicas e dos fônons envolvidos nas transições radiativas para a emissão no KZnF₃: Co²⁺ com identificação dos vários picos e comparação com os resultados da ref. [53].

Linha	Identificação	Energia (cm ⁻¹) Nossos Resultados T = 20 K	Energia (cm ⁻¹) Valores extrapolados T = 20 K	Energia exp. (cm ⁻¹) ref. [53] T = 12 K	Energia calculada (cm ⁻¹) ref. [53]
1	$\Gamma'_8(^4T_2) \rightarrow \Gamma_6(^4T_1)$	6674		6675	6773
2	$\Gamma_8(^4T_2) \rightarrow \Gamma_6(^4T_1)$	6609		6603	6679
3	$\Gamma_6(^4T_2) \rightarrow \Gamma_6(^4T_1)$	6600	6594	6595	6624
4	$E_2 - \hbar\omega_5$	6513		6513	6582
5	$E_3 - \hbar\omega_6$	6484		6485	6569
6	$E_2 - \hbar\omega_{3a}$	6449		6442	6518
7	$\Gamma'_8(^4T_2) \rightarrow \Gamma_8(^4T_1)$	6386		6382	6418
8	$\Gamma_8(^4T_2) \rightarrow \Gamma_8(^4T_1)$	6313		6310	6324
9	$\Gamma_6(^4T_2) \rightarrow \Gamma_8(^4T_1)$	6304*		6302	6269
10	$E_8 - \hbar\omega_6$	6183	6176	6200	6214
11	$E_9 - 2\hbar\omega_6$		6094	6082	6049
12	$\Gamma_6(^4T_2) \rightarrow \Gamma'_8(^4T_1)$		5673	5655	5688

* Valor estimado subtraindo de E_8 a diferença ($E_2 - E_3$) que corresponde à separação entre os subníveis Γ_8 e Γ_6 do estado excitado.

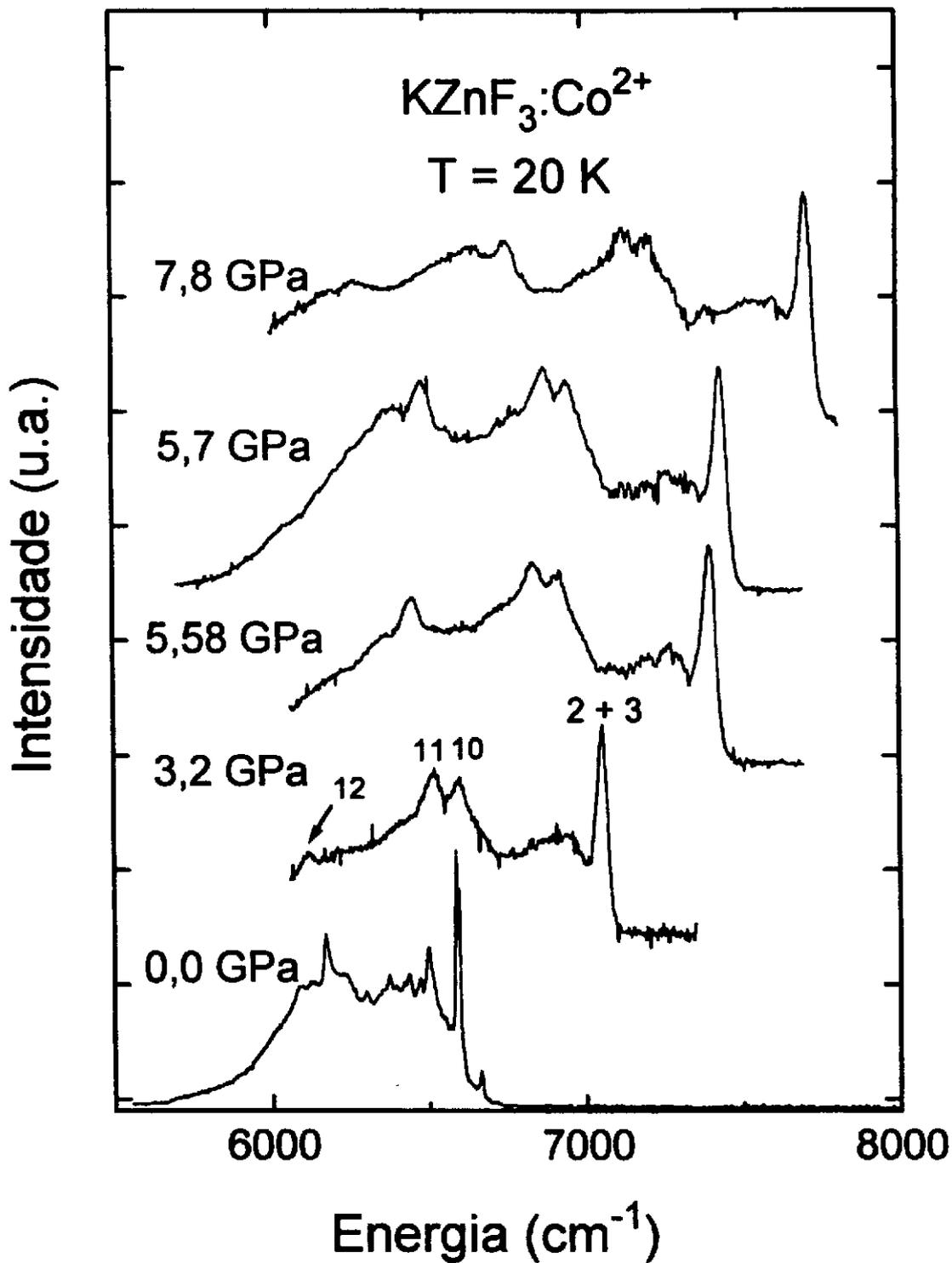


Figura 5.4: Espectros do KZnF₃:Co²⁺ tomados à várias pressões e à temperatura de 20 K.

A Figura 5.4 mostra a evolução dos espectros de emissão do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ para a temperatura de 20 K no intervalo de pressão entre 0,0 e 7,8 GPa. Esta figura indica que, à medida que a pressão é aumentada, há um aumento aparente da largura da banda espectral pelo fato da mesma ir paulatinamente saindo da região cega do detector.

O espectro tomado à $P = 0$ GPa foi incluído na Figura 5.4 a título de comparação. Quando se passa da pressão atmosférica para a pressão de 3,2 GPa, o pico correspondente à transição puramente eletrônica $\Gamma'_8(^4T_2) \rightarrow \Gamma_8(^4T_1)$, que era visível, deixa de aparecer. Isto se deve provavelmente ao fato da transição corresponder a uma linha fraca no espectro à $P = 0$ GPa bem como ao fato de que a presença dos elementos óticos da célula de pressão resultam numa relação sinal/ruído menor para $P > 0$ GPa. Da mesma forma, o pico 4 da Figura 5.3, que foi identificado como uma transição assistida por fônon, não aparece nos espectros de pressões mais altas. À pressão de 3,2 GPa aparecem os picos em 6600, 6516 e 6110 cm^{-1} , sobre os quais estão marcados os símbolos 10, 11 e 12 na Figura 5.4. Estes picos aparecem em todos os espectros tomados à pressões superiores. Para atribuir uma transição correspondente, as energias foram colocadas em gráficos em função da pressão. Estes gráficos são mostrados nas Figuras 5.5 e 5.6.

Na Figura 5.5 os círculos e os quadrados representam dados experimentais e a linha sólida representa um ajuste pelo método dos mínimos quadrados de nossos dados a uma equação do tipo:

$$E_i(P) = E_i(0) + \alpha P. \quad (5.2)$$

O melhor ajuste foi obtido para os valores $E_{10}(0) = 6176 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_{10} = 132 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ e $E_{11}(0) = 6094$ e $\alpha_{11} = 133 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ para os parâmetros relativos aos picos 10 e 11, respectivamente.

Na literatura [53] foi observado que a energia da transição envolvendo o fônon $E_9 - 2 \hbar\omega_6$ é de 6082 cm^{-1} . Uma vez que este valor é o valor mais próximo daquele encontrado por nós (entre as várias combinações de energia entre transições puramente eletrônicas e envolvendo fônons), então o pico 11 foi identificado como a transição $E_9 - 2 \hbar\omega_6$.

Há uma degenerescência para as energias correspondentes às transições $\Gamma_8(^4T_2) \rightarrow \Gamma_6(^4T_1)$ e $\Gamma_6(^4T_2) \rightarrow \Gamma_6(^4T_1)$. Em consequência, aparece apenas um pico no espectro, conforme indicado **2 + 3** na Figura 5.4. Nos espectros aparece apenas um pico bem largo que deve ser a mistura dos dois. Mesmo assim, a largura do que se supõe ser a soma dos picos **2** e **3** é maior a mais altas pressões do que à pressão ambiente. Mais exatamente, a largura deste pico (**2 + 3**) é de cerca de 20 cm^{-1} à pressão atmosférica e de aproximadamente 40 cm^{-1} para as demais pressões. Esta largura de linha em excesso está relacionada, provavelmente, com diferenças nas inclinações das retas E_2 vs P e E_3 vs P . Um ajuste de mínimos quadrados para a energia das transições correspondentes ao pico (**2 + 3**), através da Eq. 5.2, fornece um $\alpha = 144 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ e um $E_{2+3}(0) = 6594 \text{ cm}^{-1}$.

A Figura 5.6 inclui também a dependência da energia E_{12} com a pressão. Os símbolos quadrados correspondem aos dados experimentais e a linha sólida representa um ajuste dos dados à curva da equação 5.2. O ajuste fornece $E_{12}(0) = 5673 \text{ cm}^{-1}$ e $\alpha_{12} = 139 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. A identificação da emissão foi feita por comparação com valores publicados na ref. [53]. A Tabela V.2 mostra que este valor apresenta boa concordância com o valor de Manaa et al., 5655 cm^{-1} . Desta forma, o pico **12** foi associado a uma transição puramente eletrônica, entre o subnível Γ_6 do estado 4T_2 e o subnível Γ'_8 do estado 4T_1 .

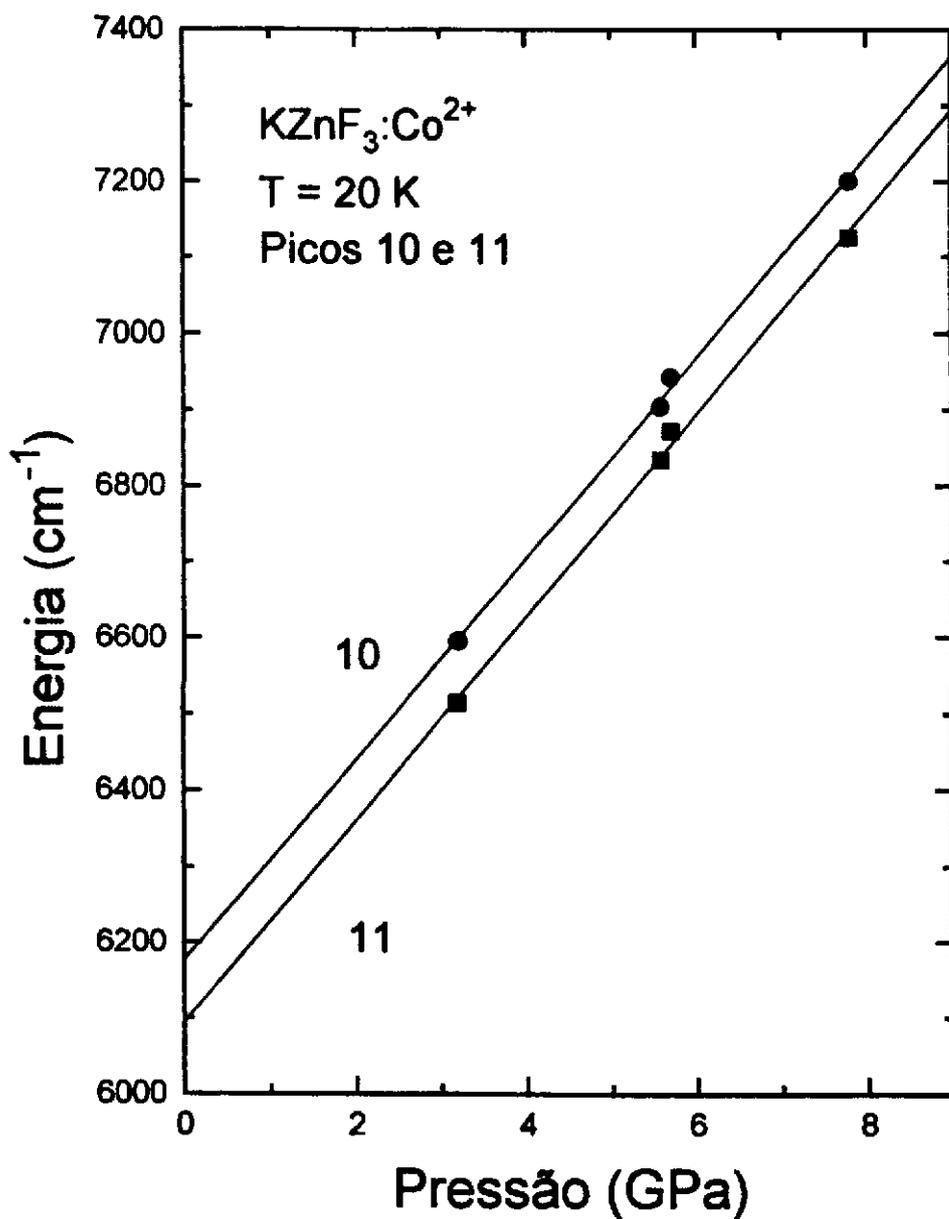


Figura 5.5: Evolução das energias de transição E_{10} e E_{11} do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ com a pressão aplicada.

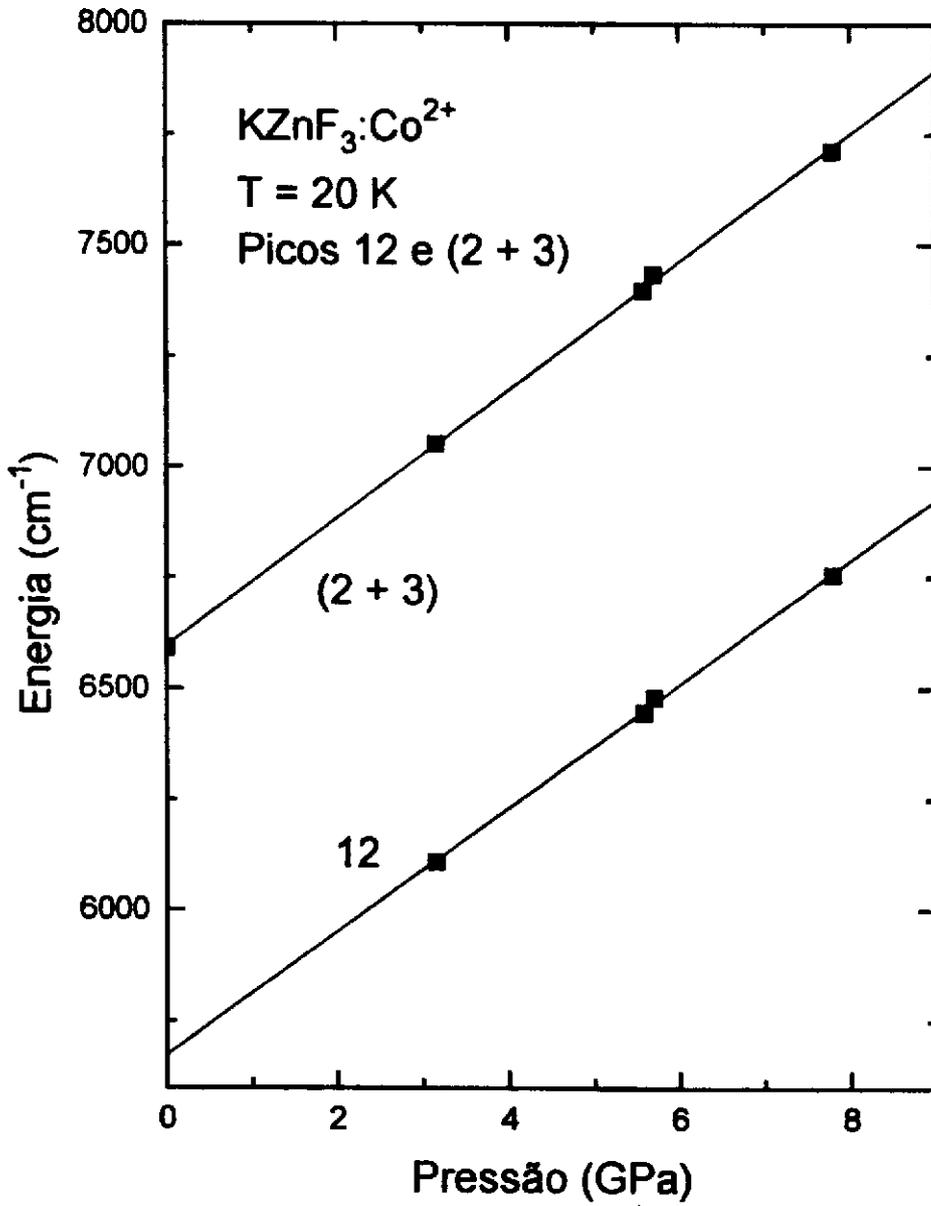


Figura 5.6: Evolução das energias de transição E_{12} e E_{2+3} do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ em função da pressão.

Os resultados para os parâmetros encontrados através dos ajustes pelo método dos mínimos quadrados estão reunidos na Tabela V.3.

Tabela V.3: Valores para as energias das transições eletrônicas E_{10} , E_{11} , E_{12} e $E_{(2+3)}$ do $\text{KZnF}_3: \text{Co}^{2+}$ obtidos através de ajustes pelo método dos mínimos quadrados e respectivas identificações.

E_i	$E_i(0)$ (cm^{-1})	α_i ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	E (cm^{-1}) [ref. [53]]	Transição
E_{2+3}	6594	144	6603 6595	$\Gamma_8(^4T_2) \rightarrow \Gamma_6(^4T_1)$ $\Gamma_6(^4T_2) \rightarrow \Gamma_6(^4T_1)$
E_{10}	6176	132	6200	$\Gamma_8(^4T_2) \rightarrow \Gamma_8(^4T_1) - (\hbar\omega_6)$
E_{11}	6094	133	6082	$\Gamma_6(^4T_2) \rightarrow \Gamma_8(^4T_1) - 2(\hbar\omega_6)$
E_{12}	5673	139	5655	$\Gamma_6(^4T_2) \rightarrow \Gamma'_8(^4T_1)$

Os valores $E_i(0)$, comparados com os resultados obtidos através da ref. [53], também listados na Tabela V.3, mostram uma boa concordância em todos os casos. Esta concordância permite atribuir os picos às transições especificadas na tabela. Para completeza, esta informação foi transposta para a Tabela V.2.

Os resultados da Tabela V.3 podem ser analisados para obter informações adicionais. Neste sentido, considerando que a pressão afeta basicamente a transição eletrônica, independente se ela ocorre mediada por fônons, é possível atribuir os valores de α_i , encontrados para a dependência $(E_i - \hbar\omega_{\text{fonon}})$ vs P , às inclinações das curvas E_i vs P . A informação resultante é apresentada na Tabela V.4.

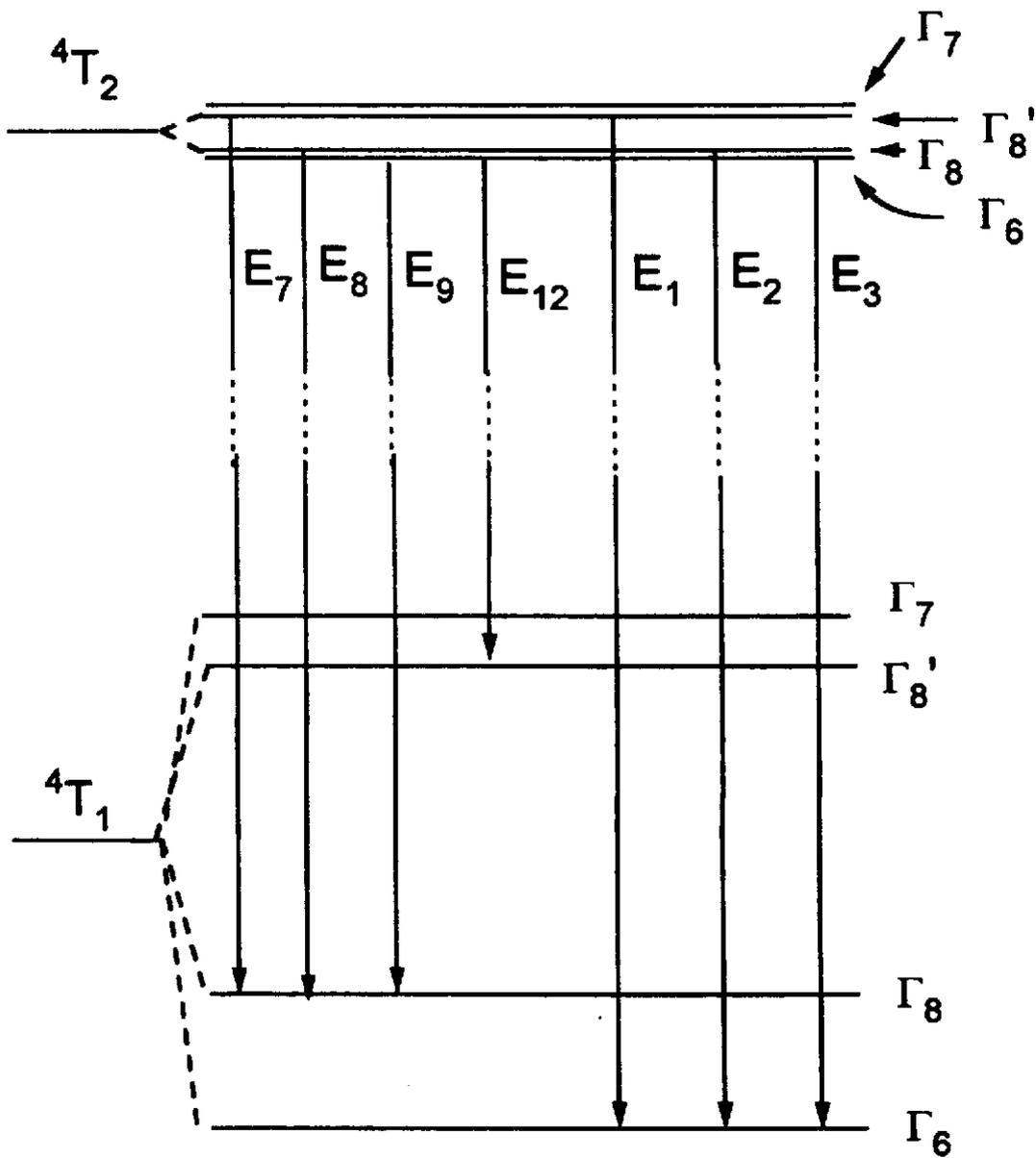
Tabela V.4: Energia de algumas transições eletrônicas para a emissão do KZnF_3 : Co^{2+} .

E_i	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	* $E_i(0)$ (cm^{-1})
E_3	144	6594
E_8	132	6313
E_9	133	6304
E_{12}	139	5673

* Valor transcrito da tabela V.2 para $P = 0$ GPa.

É interessante notar nesta tabela que as energias E_8 e E_9 são quase-degeneradas à pressão $P = 0$ GPa. A evolução da energia das transições associadas a estes dois picos com a pressão é igual, o que significa que esta quase-degenerescência permanece para qualquer valor de pressão na região deste estudo.

É importante salientar que estes resultados ainda não estão disponíveis na literatura. Na Figura 5.7 é mostrado o diagrama de níveis no qual são apresentados os estados responsáveis pela emissão, 4T_2 e ${}^4T_{1a}$, com as transições identificadas de acordo com nossos resultados. Na figura, as energias entre os subníveis estão desenhadas em escala. Γ_6 , Γ_8 , Γ'_8 e Γ_7 dos estados 4T_2 e ${}^4T_{1a}$ são oriundos da quebra da degenerescência destes estados devido à interação spin-órbita [11], [56]. As setas representam transições de dipolo magnético permitidas. As transições envolvendo o subnível Γ_7 não estão representadas e não foram observadas, porque são proibidas por momento de dipolo magnético [65]. O fato dos subníveis Γ_6 , Γ_8 , Γ'_8 e Γ_7 estarem muito mais próximos no estado excitado 4T_2 do que no estado fundamental 4T_1 , é porque os primeiros sofrem uma forte interação Jahn-Teller [66], [67]. Tal influência reflete-se na redução da separação de energia entre os subníveis Γ do estado 4T_2 . Por outro lado, a justificativa para os subníveis Γ do estado 4T_1 serem pouco afetados pelo efeito Jahn-Teller é o fraco acoplamento dos elétrons, neste estado, com a rede cristalina.



Simetria O_h

Acoplamento spin-órbita

Figura 5.7: Diagrama de energia de transição do primeiro estado excitado do Co^{2+} ao estado fundamental, de acordo com nossos resultados.

Neste estudo não foi possível observar o interessante aspecto do cruzamento de níveis eletrônicos com a pressão, bem como a mistura de níveis observados no Cr^{3+} , conforme descrito no capítulo anterior. Com a célula de diamantes disponível, não foi possível atingir a pressão de cruzamento dos primeiros estados excitados. De fato, do diagrama de Tanabe-Sugano [35] da Figura 5.1, observa-se que o estado 4T_2 e o segundo estado excitado, cruzam-se em $\sim 1,1 D_q/B$. Para o $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ à pressão ambiente, têm-se, $D_q = 705 \text{ cm}^{-1}$ e $B = 900 \text{ cm}^{-1}$ [53], ou seja, $D_q/B = 0,78$. Para este valor do campo cristalino, observa-se que a diferença de energia entre os estados 4T_2 e o 4T_1 é de 6600 cm^{-1} . Sendo a evolução das energias com o campo cristalino linear, isto significa que $1,1 D_q/B$ corresponde a uma energia de 9308 cm^{-1} . Como a variação da energia do estado 4T_2 em relação à energia do estado 4T_1 com a pressão é dada por:

$$E = E_0 + \alpha P, \quad (5.3)$$

com $\alpha = 144 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, então a pressão de cruzamento é $P_c = (E - E_0) / \alpha$, ou seja, $P_c = 18,8 \text{ GPa}$, que é uma pressão maior do que aquela que se conseguiu atingir.

5.4 Conclusão

Foram realizadas por nós medições de luminescência de alta resolução do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ à pressão atmosférica e $T = 20 \text{ K}$. Os espectros foram analisados criteriosamente e interpretados em base do conhecimento das energias de transições eletrônicas propostas por outros autores para a pressão $P = 0 \text{ GPa}$ [53]. Esta análise permitiu identificar todas as linhas observadas, com transições eletrônicas ou transições assistidas por fônons.

Medidas de luminescência no intervalo de pressão de $0 - 8,0 \text{ GPa}$ e $T = 20 \text{ K}$, forneceram o comportamento de quatro linhas. A análise dos valores da energia destas linhas permitiu estudar a evolução de quatro energias de transição zero-fônon com a pressão. O comportamento com a pressão das energias das transições eletrônicas do $\text{KZnF}_3:\text{Co}^{2+}$ são resultados inéditos na literatura. Sua importância reside no fato de que são conhecimentos novos, que vêm a se somar àqueles existentes para um material de aplicação tecnológica bastante relevante.

Os valores obtidos para os deslocamentos com pressão das linhas associadas às transições eletrônicas são muito próximos. Isto indica que os parâmetros da teoria de campo cristalino são afetados de maneira desprezível. Alguns destes parâmetros

têm sido usados em teorias controversas sobre a dependência do coeficiente de interação spin-órbita com a pressão [68] - [70]. Porém, para comparar resultados experimentais com os dos modelos propostos, haveria necessidade de poder produzir pressões muito elevadas. O equipamento utilizado por nós limita a pressão a valores ~ 13 GPa. Existem métodos para produzir valores maiores de pressão, porém com o sacrifício da hidrostaticidade. Mesmo conseguindo-se pressões superiores, a não-hidrostaticidade limitaria o estudo a aspectos qualitativos, pois aspectos quantitativos seriam prejudicados pelo alargamento das linhas dos espectros de emissão. Devido a esta limitação experimental, não há razão para um cálculo quantitativo dos parâmetros de Racah, e sua dependência com a pressão. O procedimento envolve encontrar auto-valores através de cálculos de determinantes de matrizes 9×9 (Γ_8) ou 21×21 (Γ_8) [52].

Os resultados deste capítulo abrem uma perspectiva de desenvolvimento futuro, que seria estender as medições a pressões superiores ($P > 10$ GPa). O interesse residiria na observação do cruzamento dos estados excitados. O estudo seria sobretudo de valia se fosse possível encontrar um meio não-hidrostático a estas altas pressões na região criogênica.

Desta forma, dentro do limite experimental é possível inferir que a melhor aproximação é a de Sharma e Gupta [68] - [70] que prevê uma independência do parâmetro de interação spin-órbita com a pressão.

Capítulo 6

Conclusões

O escopo deste trabalho é a investigação da luminescência do Cr^{3+} e Co^{2+} na matriz cristalina KZnF_3 . A emissão de banda larga desses dois íons cobre um grande intervalo do espectro eletromagnético, que vai da região do infra-vermelho até próximo ao visível, gerando a perspectiva de aplicação em lasers de estado sólido sintonizáveis em ampla faixa.

Os resultados permitiram determinar a dependência da energia da linha zero-fônon da transição ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ em função da pressão, tanto para a temperatura ambiente como para baixa temperatura. Além disso, foi medida a dependência da energia da linha zero-fônon da transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ e suas bandas laterais fonônicas em função da pressão para baixas temperaturas. Com isto conseguiu-se observar o cruzamento dos estados ${}^4\text{T}_2$ e ${}^2\text{E}$ para o cromo na matriz cristalina do KZnF_3 . Obteve-se que a pressão de cruzamento para os dois primeiros estados excitados no centro cúbico à temperatura ambiente é:

$$P_C = 8,0 \text{ GPa.}$$

À temperatura de 90 K as pressões de cruzamento para os estados excitados para os centros cúbico, tetragonal e trigonal são, respectivamente, de:

$$P_C = 6,2 \text{ GPa, } P_O = 6,5 \text{ GPa e } P_\Delta = 7,7 \text{ GPa.}$$

A importância destes valores é determinar o limite em que a ação laser no $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ pode ser deslocada em direção ao visível. Um laser sintonizável no visível é uma inovação tecnológica almejada para aplicação em pesquisa e dispositivos semicondutores. A medida direta das energias de transição dos estados ${}^2\text{E}$ a

altas pressões e baixas temperaturas permitiu obter os parâmetros de Racah através de cálculos computacionais. Estes valores são úteis como parâmetros empregados em modelos de estrutura de níveis eletrônicos.

A pressão de 8,5 GPa é um valor um pouco acima da pressão de cruzamento para o centro trigonal. Neste caso ocorre uma clara mistura dos estados 4T_2 e 2E para o centro de menor simetria. Vários indícios corroboraram em favor dessa conclusão: a) a variação na posição da linha zero-fônon do estado 2E a qual é constante com a pressão no modelo de Tanabe-Sugano; b) o alargamento das linhas zero-fônon à baixas temperaturas, particularmente para o centro trigonal; c) o aparecimento simultâneo de linhas finas características da transição 2E e banda larga da transição 4T_2 no espectro seletivo para centros

No desenvolvimento deste trabalho foi realizada a identificação de todas as linhas finas que aparecem nos espectros a baixas temperaturas, no regime de campo forte ($P > 9$ GPa).

Quanto ao íon cobalto na matriz $KZnF_3$, sua luminescência, a baixas temperaturas e altas pressões, foi observada pela primeira vez. Esse estudo permitiu determinar a dependência com a pressão das energias das transições das linhas zero-fônon ${}^4T_2(\Gamma_6) \rightarrow {}^4T_1(\Gamma_6)$, ${}^4T_2(\Gamma_6) \rightarrow {}^4T_1(\Gamma_8)$, ${}^4T_2(\Gamma_6) \rightarrow {}^4T_1(\Gamma_8)$ e ${}^4T_2(\Gamma_6) \rightarrow {}^4T_1(\Gamma_8)$. O comportamento destas linhas com a pressão permitiu prever a pressão de cruzamento dos níveis excitados de mais baixa energia do $KZnF_3:Co^{2+}$.

Estes resultados são também de utilidade para comparação com aqueles obtidos através de cálculo para determinação da influência da pressão no acoplamento spin-órbita. Neste sentido, fica uma abertura para desenvolvimento futuro que é aumentar o intervalo de medidas a pressões superiores, no intuito de permitir uma comparação quantitativa. Estes dados justificariam o desenvolvimento de um programa para o cálculo computacional dos parâmetros de Racah, os quais definem o comportamento do parâmetro de acoplamento spin-órbita.

Além disso, alcançar pressões superiores permitiria observar efetivamente o cruzamento dos primeiros níveis excitados do $KZnF_3:Co^{2+}$. O valor da pressão de cruzamento, neste caso, é útil como fator de realimentação de cálculos dos parâmetros de campo cristalino. O aperfeiçoamento desta, por sua vez, permite uma definição melhor dos níveis de energia eletrônicas no $KZnF_3:Co^{2+}$.

Bibliografia

- [1] A.L. Shawlow and G.E. Devlin, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 96 (1961).
- [2] F. P. Schäfer, Principles of Dye Laser Operation, in *Topics in Applied Physics, Dye Lasers 1*, edited by F.P. Schäfer, Springer-Verlag, 1973.
- [3] B.D. Guenther, R.G. Buser, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-18**, 1179 (1982).
- [4] B.D. Guenther, R.G. Buser, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-18**, 1189 (1982).
- [5] J.F. Donegan, G.P. Morgan, T.J. Glynn, G. Walker, *J. Mod. Opt.*, **37**, 769 (1990).
- [6] B. Henderson and G.F. Imbusch, *Contemp. Phys.*, **29**, 235 (1988).
- [7] J. Buchert and R.R. Alfano, *Laser Focus/Electro-Optics*, 117, september 1982.
- [8] B. Struve and G. Huber, *Appl. Phys. B* **36**, 195 (1985).
- [9] Y.Vaills, J.Y.Buzaré, and M.Rousseau *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 3997 (1990).
- [10] K.H. Drexhage, Structure and Properties of Laser Dyes, in *Topics in Applied Physics, Dye Lasers 1*, edited by F.P. Schäfer, Springer-Verlag, 1973.
- [11] W. Kunzel, W. Knierim, and U. Durr, *Opt. Commun.*, **36**, 383 (1981).
- [12] U.Brauch, U. Dür, *Opt. Comunn.* **49**, 61 (1984).
- [13] L.D. Landau, and E.M. Lifshitz *Quantum Mechanics – Non-relativistic Theory*, Pergamon Press, London and Paris (1959).
- [14] E.U.Condon, G.H.Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* Cambridge University Press, Cambridge and New York (1935).

- [15] H.A.Bethe, R.Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics*, 2nd edition, W.A.Benjamin, Inc., Reading, Massachusetts (1968).
- [16] B.N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Interscience Publishers, New York (1966).
- [17] C.J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill Book Company, New York (1962).
- [18] H.L. Schäfer, and G. Gliemann *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley-Interscience, London (1969).
- [19] C.K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.* **9** (1955) 116.
- [20] F. Bassani, G.P. Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, Oxford, (1975).
- [21] W.G.Fateley, F.R.Dollish, N.T,McDevitt, F.F.Bentley, *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*, Wiley-Interscience, New York, (1972).
- [22] J.F. Dolan, L.A. Kappers, and R.H. Bartram, *Phys. Rev. B*, **33** 7339 (1986).
- [23] T.H. Keil, *Phys. Rev.*, **140**, A601 (1965)
- [24] A.S. Davidov *Quantum Mechanics*, Pergamon Press, Oxford, (1965).
- [25] S.Sugano, Y.Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, **13** (1958), 880.
- [26] R.Letoullec, J.P.Pinceaux, P.Loubeyre, *High Pressure Research*, **1**, 77 (1988).
- [27] A. Jayaraman, *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 1013 (1986).
- [28] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.*, **55**, 70 (1983).
- [29] *Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd Edition, Editor-in-Chief David R. Lide, 1991 - 1992.
- [30] D.M. Adams, R. Appleby and S.K.Sharma, *J. Phys. E: Scient. Inst.*, **9**, 1140 (1976).
- [31] D.E. McCumber and M.D. Sturge, *J. Appl. Phys.* **34**, 1682 (1963).

- [32] D. de Viry, J.P. Denis, N. Tercier and B. Blanzat, *Solid State Comm.* **63**, 1183 (1987).
- [33] B. di Bartolo and R. Peccei, *Phys. Rev.* **137**, A1770 (1965).
- [34] J.F. Dolan, A.G. Rinzler, L.A. Kappers, and R.H. Bartram, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 905 (1990).
- [35] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 766 (1954).
- [36] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753 (1954).
- [37] B. Henderson, M. Yamaga, K.P. O'Donnell, *Opt. Quantum Electr.* **22**, S167 (1990).
- [38] E. Galvanetto, *Effetto Jahn-Teller dinamico e Fluorescence Line Narrowing della transizione a zero fononi $^4A_2 - ^4T_2$ in $KZnF_3:Cr^{3+}$* , Tesi di Laurea in Fisica, Università degli Studi di Trento, 1988.
- [39] C.H. Perry and E.F. Young, *J. Appl. Phys.* **38**, 4616 (1967).
- [40] M. Binois, A. Leble, J.J. Rousseau and J.C. Fayet, *J. Physique Coll.* **34** C9 285 (1973).
- [41] O. Pilla, E. Galvanetto, M. Montagna and G. Viliiani, *Phys. Rev. B* **38**, 3477 (1988).
- [42] C.J. Donnelly, S.M. Healy, T.J. Glynn, G.F. Imbusch and G.P. Morgan, *J. Lumin.* **42**, 119 (1988).
- [43] S.M. Healy, C.J. Donnelly, T.J. Glynn, G.F. Imbusch and G.P. Morgan, *J. Lumin.* **44**, 65 (1989).
- [44] E.F. Young and C.H. Perry, *J. Appl. Phys.* **38**, 4628 (1967).
- [45] B. di Bartolo, *Optical Interactions in Solids*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1968).
- [46] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., 6th edition, New York (1968).
- [47] S. Sugano and M. Peter, *Phys. Rev. B* **122**, 381 (1961).

- [48] B.A. Weinstein, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 910 (1986).
- [49] M.D. Sturge, F.R. Merritt, L.F. Johnson, H.J. Guggenheim, and J.P. van der Ziel, *J. Chem. Phys.* **54**, 405 (1971).
- [50] M.C.M. O'Brien, and C.C. Chancey, *Am. J. Phys.* **61**, 668 (1993).
- [51] F.S. Ham, in *Optical Properties of Ions in Crystals*, edited by H.M. Crosswhite, and H.W. Moos, John Wiley & Sons, Inc. 1967.
- [52] J.C. Eisenstein, *J. Chem. Phys.* **34**, 1628 (1961).
- [53] H. Manaa, Y. Guyot, and R. Moncorge, *Phys. Rev. B*, **48**, 3633 (1993).
- [54] P.F. Moulton, A. Mooradian and T.B. Reed, *Opt. Lett.*, **3**, 164 (1978).
- [55] K.R. German, U. Durr, and W. Kunzel, *Optics Letters*, **11**, 12 (1986).
- [56] M.D. Sturge, *Phys. Rev. B*, **8**, 6 (1973).
- [57] W.J.L. Buyers, T.M. Holden, E.C. Svensson and D.J. Lockwood, *Phys. Rev. B* **30**, 6521 (1984).
- [58] D.J. Lockwood, N.L. Rowell and W.J.L. Buyers, in *Proc. 7th Int. Conf. Raman Spectroscopy*, edited by W.F. Murphy, p. 154, North-Holland, Amsterdam (1980).
- [59] A.T. Abdalian, and P. Moch, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 7307 (1986).
- [60] D. Curie, in *Optical Properties of Ions in Solids*, edited by B. Di Bartolo (Plenum, New York, 1975).
- [61] N.L. Rowell, and D.J. Lockwood, *Infrared Phys.*, **25**, 423 (1985).
- [62] N.L. Rowell, and D.J. Lockwood, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3536 (1989).
- [63] N.L. Rowell, and D.J. Lockwood, *Infrared Phys.*, **29**, 385 (1989).
- [64] N.L. Rowell, and D.J. Lockwood, *Infrared Phys.*, **24**, 179 (1984).
- [65] S. Muramatsu, *Phys. Stat. Sol. (b)* **98**, K167 (1980).
- [66] M.D. Sturge, *Phys. Rev. B*, **3**, 1005 (1970).

- [67] M.D. Sturge and H.J. Guggenheim, *Phys. Rev. B*, **4**, 2092 (1970).
- [68] M. Du, *Phys. Lett. A*. **163**, 326 (1992).
- [69] J.A. Xu and M.G. Zhao, *Sci. Sin.* **24**, 721 (1981).
- [70] M.G. Zhao, J.A. Xu, G.R. Bai and H.S. Xie, *Phys. Rev. B* **27**, 1516 (1983).