UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI



MATERIALE FOTONICE CU STRUCTURĂ DEZORDONATĂ PENTRU CONTROLUL CARACTERISTICILOR EMISIEI ȘI A PROPRIETĂȚILOR OPTICE NELINEARE

TEZĂ DE DOCTORAT

DOCTORAND, ACHIM ALEXANDRU NICOLAE

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC CSI, DR. GEORGESCU VASILE ȘERBAN

BUCUREȘTI 2011

C U P R I N S

CAPITOLUL I	
INTRODUCERE	1
1.Introducere.	1
I.1.Materiale (medii) active laser	2
CAPITOLUL II	
EFECTE DE DEZORDONARE CATIONICĂ IZOVALENTĂ ASUPRA	
PROPRIETĂȚILOR OPTICE NELINEARE	11
II.1.Elemente de optică nelineară	14
II.1.1.Polarizarea nelineară	15
II.1.2.Susceptibilitățile nelineare	17
II.1.3.Amestecul de unde	18
II.1.3.1.Interacția unei unde: generarea armonicii a doua	19
II.1.3.2.Interacția a două unde: generalizarea proceselor de ordin doi	21
II.1.4.Acordul de fază	23
II.1.4.1.Tipuri de acorduri de fază	24
II.1.5.Toleranța unghiulară	25
II.1.6.Acordul de fază necritic	27
II.2. Proprietățile nelineare ale monocristalelor de tip oxiborat	
(relație structură/proprietăți)	29
II.2.1.Unghiuri de acord de fază pentru generarea armonicii a doua (SHG) în	
monocristalul YCOB	31
II.2.2.Curbele de acord de fază în planele principale pentru generarea armonicii	
a doua (SHG) de tip I și II	32
II.2.3.Determinarea domeniilor de lungimi de undă accesibile în acord de fază	
necritic	34
II.2.4. Evaluarea tensorului d _{ijk} pentru stabilirea eficacității nelineare a materialelor	35
II.2.4.1.Prezentarea tensorului	35
II.2.4.2.Coeficienții nelineari ai YCOB	36
II.3. Metoda de creștere Czochralski	37
II.3.1. Principiul metodei	37
II.3.2. Etapele de creștere	40
II.3.3. Parametrii de creștere	42

II.3.3.1.Parametrii de tragere a cristalului	43
II.3.3.2.Încorporarea dopantului	45
II.4. Sinteza și creșterea monocristalelor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (R = Sc, Lu)	47
II.4.1.Sinteza compuşilor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (R = Sc, Lu)	47
II.4.2. Creșterea monocristalelor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ prin metoda Czochralski	49
II.4.3.Caracterizarea structurală și analiza compozitională a monocristalelor	
$Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$	51
II.4.4. Investigarea defectelor structurale și compoziționale ale monocristalelor	
$Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$	55
II.4.5.Frecvențele dublate în condiții de acord de fază necritic (NCPM) de tip I în	
monocristalele $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$	57
II.5. Concluzii	59

CAPITOLUL III

EFECTE DE DEZORDONARE CATIONICĂ ALIOVATENTĂ ASUPRA	
PROPRIETĂȚILOR DE EMISIE ÎN SISTEME DOPATE CU IONI DE	
PĂMÂNTURI RARE CU COMPENSARE DE SARCINĂ	64
III.1.Ionii de pamânturi rare in cristale	64
III.1.1.Ionii de pământuri rare în stare liberă	64
III.1.2.Ionii de pământuri rare în cristale	65
III.1.3.Interacția cu câmpul electromagnetic	68
III.1.4.Intensitatea liniilor spectrale ale ionilor RE ³⁺ în cristale	69
III.1.5.Forme și lărgimi de linii	70
III.1.6. Efecte de dezordonare în spectrele ionilor RE ³⁺ în cristale	70
III.2.Împraștierea Raman stimulată	71
III.2.1. Fenomene de absorție - emisie de doi fotoni	71
III.2.2.Absorbția de doi fotoni	72
III.2.3. Emisia de doi fotoni stimulată	73
III.2.4. Absorbția unui foton combinată cu emisia altui foton	74
III.2.4.1. Absorbția stimulată a unui foton de la unda incidentă și emisia	
stimulată a altui foton, de frecvență mai mică – efect Raman stimulat, emisie	
Stokes	74
III.2.4.2. Absorbția stimulată a unui foton de la unda Stokes și emisia stimulată	
a altui foton de frecvența undei incidente (effect Raman invers stimulat)	75

III.2.4.3. Absorbția stimulată a unui foton de la unda incidentă și emisia	
stimulată a altui foton la o frecvență mai mare ca a undei incidente (efect	
Raman stimulat, emisia antistokes)	75
III.3.Cresterea si caracterizarea monocristalelor SrWO ₄ dopate cu ioni Nd ³⁺ si codopate cu	
ioni Na ⁺ sau Nb ⁵⁺	76
III.3.1. Sinteza compusilor SrWO4: Nd ³⁺ , SrWO4: Nd ³⁺ : Nb ⁵⁺ , SrWO4: Nd ³⁺ : Na ⁺	77
III.3.2.Cresterea prin metoda Czochralski a monocristalelor SrWO4: Nd ³⁺ , SrWO4:	
Nd ³⁺ :Nb ⁵⁺ , SrWO4: Nd ³⁺ :Na ⁺	78
III.3.3. Analiza structurala a monocristalelor SrWO ₄ :Nd ³⁺ , SrWO ₄ : Nd ³⁺ : Nb ⁵⁺ ,	
SrWO ₄ : Nd ³⁺ : Na ⁺	79
III.3.4. Investigatii spectroscopice asupra monocristalelor SrWO ₄ :Nd ³⁺ , SrWO ₄ :	
Nd ³⁺ : Nb ⁵⁺ , SrWO4: Nd ³⁺ : Na ⁺	81
III.3.5. Concluzii	84
III.4.Creșterea și caracterizarea spectroscopică a monocristalelor Ca ₃ (Li, Nb, Ga) ₅ O ₁₂	
(CLNGG) pure și dopate cu ioni de Yb ³⁺	86
III.4.1. Monocristalele de granați de temperatură joasă	87
III.4.2. Sinteza monocristalelor de tip CLNGG dopate cu ioni Yb ³⁺	89
III.4.3.Creșterea prin metoda Czochralski și caracterizarea monocristalelor CLNGG	
dopate cu ioni Yb ³⁺	92
III.4.4. Investigații spectrocopice asupra monocristalelor de tip CLNGG:Yb ³⁺	93
III.4.5. Concluzii	97
CAPITOLUL IV	100
CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE	100
LISTA DE LUCRĂRI A AUTORULUI	105

I. INTRODUCERE

Prin calitățile lor funcționale (*domeniu larg de lungimi de undă, regim temporal variat, de la continuu la pulsuri ultrascurte, eficiență ridicată, plajă mare de putere sau energie*) și constructive (*echipamente compacte, exploatare sigură și simplă*), laserii cu solid [1-12] ocupă poziția dominantă în diverse aplicații cum sunt: prelucrarea de materiale, biologie și medicină, tehnologia informației și comunicațiilor, apărare și securitate, fizică și energetică nucleară etc. Extinderea acestui câmp de aplicații va fi determinată în mod esențial de capabilitatea de a răspunde cerințelor de surse de radiație coerentă care să facă posibile noi aplicații și să asigure optimizarea lor. Această tendință de diversificare și specializare a laserilor conform cerințelor diferitelor aplicații este o trăsatură dominantă în dezvoltarea cercetărilor actuale de laseri.

Dezvoltarea unor noi tipuri de laseri cu solid este determinată în mod esențial de existența unor materiale laser cu proprietăți corespunzătoare scopului urmărit. Conform funcționalității lor, materialele laser se pot încadra în următoarele clase principale:

- Medii (materiale) active laser în care are loc generarea de radiație coerentă prin amplificarea radiației folosindu-se emisia stimulată între două nivele de energie între care există inversie de populație creată prin pompaj optic. Mediile active pentru laserii cu solid sunt medii cu transparență înaltă pentru radiația de pompaj și pentru radiația laser, dopate cu ioni din grupele tranziționale, cu precădere din grupul de elemente cu pătura electronică incompletă 3d (grupa fierului) sau 4f (pământuri rare);
- Medii (materiale) optice nelineare, care modifică frecvența radiației fundamentale a laserului prin procese optice nelineare de volum (mixaj de frecvențe, multiplicare de frecvențe, generare optică parametrică), prin procese vibraționale (efect Raman) sau prin procese atomice (conversie inferioară sau superioară a excitației prin trasfer de energie);
- Materiale pentru controlul regimului temporal al emisiei prin comutarea factorului de calitate a rezonatorului laser sau pentru controlul relației de fază între modurile de oscilație a rezonatorului (blocarea modurilor): medii cu absorbție saturabilă, medii electro-optice, medii acusto-optice;
- Materiale cu absorbție controlabilă pentru suprimarea proceselor de amplificare parazită a emisiei stimulate în direcții divergente față de axa fasciculului laser;
- Materiale pentru controlul stării de polarizare.

Există și posibilitatea cuplării a două funcționalități într-un singur material, care îndeplinește simultan pe cea de mediu activ și nelinear sau de mediu activ și absorbant saturabil.

I.1. Materiale (medii) active laser

Materialele active laser sunt compuşi ionici transparenți, conținând cationi metalici cu pături electronice inchise (Y³⁺, Lu³⁺, Sc³⁺, Al³⁺, Ga³⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ etc.) sau care nu au tranziții optice în domeniul vizibil sau infraroșu apropiat și anioni (oxigen, halogeni etc.). Fiecare cation este înconjurat de un număr de anioni ce pot fi considerați ca vârfurile unor poliedre cu formă bine determinată. În același timp, anionii și cationii ce înconjoară, la distanțe definite o anumită poziție cristalografică pot fi considerați ca fiind plasați pe sfere de coordinație, ce conțin un număr de poziții echivalente, determinat de structura cristalină: poliedrul definit de anionii cei mai apropiați constituie, în acest sens, prima sferă de coordinație anionică.

Materialele laser pot conține o singură sau mai multe specii de cationi, cu sarcini electrice și raze ionice uneori puternic diferite, iar unii dintre cationi pot avea poliedre de coordinație anionică specifică. Ionii activi laser pot substitui parțial unele specii de cationi, conform unor similarități de rază ionică sau sarcină electrică: ionii trivalenți de pământuri rare (ionii 4f), cu raze ionice in jurul 0.1 nm vor substitui preferențial cationi cu rază ionică mare $(Y^{3+}, Lu^{3+}, Sc^{3+} Ca^{2+}, Sr^{2+} \text{ etc})$, cu coordinație anionică 8 (cub regulat sau distorsionat) sau 6 (octaedru regulat sau distorsionat) în timp ce ionii elementelor 3d substituie preferențial cationii cu rază ionică mică (Al³⁺, Ga³⁺ etc.), cu coordinație anionică 6 (octaedru) sau 4 (tetraedru).

Datorită distanțelor mici între ionul activ laser și vecinii săi din materialul gazdă, aceștia pot interacționa prin mecanisme complexe (interacții electrostatice, de schimb, efecte de covalență sau polarizare etc.), rezultând în modificarea spectrului energetic al ionului activ și a probabilităților de tranziție. Întrucât în fiecare material ionul activ laser este înconjurat de un număr de vecini apropiați ce pot interacționa cu el, efectul global al acestora asupra ionului laser se poate descrie prin formalismul unui câmp de interacție global, câmpul cristalin, cu simetrie determinată de configurația acestor vecini în jurul lui. Întrucât tăria interacțiilor ce determină câmpul cristalin depinde puternic de distanța de la ionul activ laser la ionii vecini, tăria (intensitatea) și simetria câmpului sunt determinate de structura concretă a vecinătății imediate (de regula prima sferă de coordinație anionică și prima sfera de coordinație cationică) a ionului activ laser în fiecare mediu gazdă. Ansamblul format din ionul dopant

împreună cu ionii vecini ce contribuie în mod semnificativ la potențialul câmpului cristalin se numește centru structural. În afara acestei interacții statice, interacția dinamică a ionului activ cu vibrațiile rețelei cristaline a mediului gazdă poate conduce la lărgirea liniilor spectrale (lărgire omogenă, identică pentru toți ionii activi) și la efecte de dezexcitare neradiativă, care depind de energia acestor vibratii (spectrul fononic) și de cuplajul între ele și ionul activ.

Materialul gazdă pentru ionii activi laser are rol multiplu:

- asigurarea unei densități mari și stabile de centri activi laser cu proprietăți similare (schema de nivele energetice, probabilități de tranziție);
- prin structura cristalografică a poziției cationice ocupate de ionul activ asigură interații de câmp cristalin ce conduc la schema dorită de nivele energetice și crează condiții pentru tranziții optice intense (tranziții de dipol electric) pentru pompajul optic și pentru emisie;
- asigură un spectru fononic ce permite controlul lărgirii omogene şi proceselor de dezexcitare neradiativă.

Conform stucturii lor, materialele laser pot fi clasificate în medii amorfe și cristaline. Mediile amorfe se caracterizează prin faptul că sferele de coordinație în jurul diferiților cationi nu sunt strict identice, numărul, distanțele și unghiurile legăturilor cu ionii vecini putând diferi uşor de la cation la cation. Exemple tipice de materiale laser amorfe sunt sticlele. Neuniformitatea structurii locale în vecinătatea diferiților ioni activi conduce la variația ușoară a câmpului cristalin de la ion la ion și ca urmare pozițiile nivelelor de energie sunt afectate în mod diferit. Întrucât aceste diferențe sunt mai mici decât lărgimea naturală a liniilor și decât lărgirea omogenă, distribuția globală a câmpurilor cristaline în aceste medii amorfe se manifestă printr-o lărgire neomogenă a liniilor spectrale. Sticlele au calitate optică înaltă și pot fi produse în dimensiuni foarte mari. Există o varietate mare de sticle, în special sticle silicatice sau fosfatice, care pot acomoda concentratii mari de ioni activi laser de pământuri rare. Timpul de viată radiativ al emisiei de pe nivelele metastabile laser este relativ lung, iar procesele de dezexcitare neradiative au intensitate moderată. Sectiunile eficace de emisie laser sunt moderate: cuplat cu timpul de viată destul de mare pe nivelul excitat, sticlele permit acumularea mare de inversie de populație pe nivelul metastabil și ca urmare oferă condiții favorabile pentru emisie laser în pulsuri de foarte mare energie (până la zeci de kJ) și de durată scurtă (zeci de nanosecunde) în regim de comutare a factorului de calitate (Qswitch). Dezavantaje majore ale sticlelor ca medii active laser sunt proprietățile termomecanice slabe, care limitează energia pulsurilor, conductibilitatea termică redusă, care

limitează viteza de repetiție a pulsurilor (în cazul pulsurilor de mare energie viteza de repetiție poate fi de un puls la 4 - 6 ore) și implicit puterea medie a laserului.

<u>Materialele cristaline</u> au structura bine definită care poate fi reprodusă în întregul volum prin translația unei celule elementare în care tipurile de ioni constituenți precum și distanțele și unghiurile legăturilor între acești ioni sunt strict definite. Ca urmare, structura cristalelor poate fi descrisă în cadrul unor proprietăți de simetrie globală care se încadrează în 7 tipuri de simetrie ce conțin 32 grupuri de simetrie; în același timp, proprietățile fiecărui ion constituent pot fi descrise de un grup de simetrie local specific, determinat de dispunerea vecinilor celor mai apropiați, care nu trebuie să coincidă în mod obligatoriu cu grupul global de simetrie al cristalului. Exemplu tipic în acest sens îl constituie materialele cu simetrie globală cubică, dar care oferă pentru substituție cu ioni activi poziții cu simetrie joasă care permit tranziții de dipol electric. Varietatea mult mai mare a materialelor cristaline oferă o bază de selecție considerabil extinsă în ce privește proprietățile de absorbție și de emisie ale ionilor dopanți și, ca urmare, ele au fost utilizate ca materiale active pentru regimuri foarte variate de emisie laser, de la emisie continuă la pulsuri extrem de scurte, în domeniul femtosecundelor. Avantaje importante ale materialelor cristaline ca medii active laser sunt proprietățile termo-mecanice și conductibilitatea termică mult sporite față de sticle.

Materialele cristaline sunt de două tipuri, monocristale și materiale policristaline. Monocristalele sunt materiale al căror volum este compus dintr-un singur cristal, astfel încât structura întregului volum al materialului se poate obține prin translația celululei elementare, în timp ce materialele policristaline sunt compuse dintr-un număr mare de granule monocristaline strâns împachetate. Aceste granule au structura cristalografică identică dar sunt orientate aleatoriu una față de alta și ca urmare, în cazul materialelor policristaline translația celulei elementare reproduce structura numai în interiorul fiecărei granule, trecerea la granulele vecine implicând schimbarea direcției de translație.

Materialele laser monocristaline se produc de regulă prin cristalizarea materialului topit, fapt ce impune uneori atingerea unor temperaturi foarte înalte, până la 2000°C în cazul granaților și până la 2500°C în cazul sesquioxizilor cubici. Cristalizarea din topitură limitează uneori în mod drastic posibilitatea dopajului, coeficientul de segregare putând fi de ordinul câtorva zecimi, cu consecințe nefavorabile asupra distribuției concentrației de ioni activi în cristal. Procesul de creștere a cristalului poate fi foarte lent iar complexitatea tehnologiei și specificul cristalizării și dopajului limitează drastic dimensiunea utilă a cristalului. Ca urmare, utilizarea monocristalelor ca medii active laser prezintă o serie de limitări, legate de tehnologiile de producție complexe și cu productivitate redusă, dimensiunile limitate,

versatilitate compozitională redusă, dopaj limitat de procesele de segregare la cristalizarea din topitură. Aceste dezavantaje pot fi eliminate în mare măsura în cazul materialelor policristaline produse prin tehnici ceramice modificate pentru a se obține eliminarea completă a porilor și obținerea unor materiale de mare transparență. Aceste tehnici ceramice se bazează pe cristalizare în fază solidă sau în fază de lichid prin utilizarea unui ajutător de sinterizare, iar procesul are loc la temperaturi cu 400 până la 700°C mai mici decât la creșterea monocristalelor din topitură. Procesul de formare al granulelor ceramice monocristaline permite coeficienti de dopaj mult mai mari decât pentru monocristale și distributie controlabilă (constantă sau cu profilul dorit) în întreg volumul materialului. Dimensiunile corpurilor transparente ceramice pot fi foarte mari, fiind limitate practic de cele ale utilajelor tehnologice. Ca urmare, tehnicile ceramice sunt mai productive, costurile sunt mult reduse, gradul de utilizare a materiei prime este mult superior creșterii monocristalelor, iar varietatea si dimensiunile materialului laser sunt mult crescute. Aceste materiale combină avantajele sticlelor (dimensiuni mari, dopaj sporit) cu cele ale monocristalelor (proprietăți termice și termomecanice sporite). Posibilitatea și condițiile utilizării materialelor policristaline ceramice ca substituenți ai monocristalelor este determinată de similaritatea și diferențele structurale, de proprietăți fizice și funcționaliate laser între aceste categorii de materiale. Din păcate, categoria materialele ceramice transparente este limitată la materiale cu simetre cubică, clasa ce cuprinde însă unele dintre materialele laser cele mai importante (granati, sesquioxizi cubici), dar exclude materialele cu proprietăți optice nelineare bazate pe simetrie joasă.

Materialele cristaline pot conține una sau mai multe poziții cationice bine definite, înconjurate de configurații identice de vecini, în ce privește specia, valența, numărul, distanța și unghiul de dispunere. În general, în cristale aceste poziții sunt definite după numărul anionilor vecini imediați și după simetria locală a poliedrului format de aceștia. Un cristal este perfect ordonat când fiecare poziție cristalografică este ocupată de aceeași specie ionică, iar vecinatea ei este compusă din ioni de specii și stări de valență bine definite. Exemple de structură cristalină ordonată sunt granații cubici cu formula $A_3B_2C_3O_{12}$, unde ionii elemetelor A, B și C sunt trivalenți: ionul A ocupa poziția *c*, înconjurată de un dodecaedru format din 8 ioni O^{2-} la aceeași distanță iar simetria locala este D₂, ionul B³⁺ ocupa poziția *a*, înconjurată de un octaedru format din 6 ioni O^{2-} la aceeași distanță și cu simetria locală C_{3i}, iar ionul C³⁺ ocupă poziția *d*, înconjurată de un tetraedru format de 4 ioni O^{2-} , la aceeași distanță și cu simetrie locală S₄. Reprezentantul tipic pentru acești granați este granatul de ytriu și aluminiu, Y₃Al₅O₁₂, în care ionii Y³⁺ ocupă pozițiile dodecaedrice *c* iar ionii Al³⁺ ocupă pozițiile octaedrice *a* și pozițiile tetraedrice *d*. În cazul cristalelor perfect ordonate, câmpul cristalin ce acționează la fiecare poziție cristalografică este în mod riguros același, spectrele tuturor ionilor dopanți sunt identice iar singurele mecanisme de lărgire a liniilor sunt cele de lărgire omogenă.

Ocuparea unei poziții cristalografice de către ioni de specii sau valențe diferite poate conduce la dezordonarea partială a structurii cristaline ca urmare a diferentelor de rază ionică sau de sarcină electrică. Deși în multe cazuri simetria globala a cristalului se păstrează, proprietătile locale (simetrie, distante fată de vecini, sarcini electrice ale vecinilor, simetrie punctuală) ale pozițiilor cristalografice precum și tăria și simetria câmpului cristalin se pot modifica în mod neomogen. În același timp, dezordonarea partială poate conduce la modificarea parametrului mediat al retelei cristaline. Dezordonarea câmpului cristalin poate determina apariția unei distribuții de câmp cristalin la diferitele poziții cationice ocupate de ionul laser. În functie de vecinătățile ionului laser, dacă diferențele de câmp cristalin la diferite poziții sunt mari, acestea pot conduce la efecte rezolvabile în spectre (structură spectrală de multicentru) și pot apare, de regulă, datorită dezordinii din primele sfere de coordinație, în timp ce efectul mai slab al dezordinii din sferele mai îndepărtate conduce la lărgirea neomogenă a liniilor. Când dezordinea nu este prea puternică, efectul global va fi numai de lărgire neomogenă. Această separare este relativă, întrucât depinde de relația dintre deplasările spectrale multicentru cu lărgirea omogenă și cu cea neomogenă. Spre deosebire de lărgirea omogenă prin interactii electron-fonon, care scade la reducerea temperaturii, lărgirea neomogenă depinde foarte puțin de temperatură și în multe cazuri liniile spectrale largi observate la temperatura camerei se rezolvă în structuri multicentru la temperaturi foarte scăzute.

Dezordonarea parțială se poate produce în mai multe situații:

dezordonare intrinsecă, atunci când în mod natural, din motive de asigurare a neutralității electrice a unui material, unele tipuri de poziții cristalografice sunt ocupate în mod necesar de ioni de specii și cu sarcini electrice diferite. Doparea cu ioni laser cu sarcina electrică diferită de cea a ionului substituit va impune modificarea compoziției materialului gazdă, deci va modifica unele detalii ale procesului de dezordonare. Întrucât ocuparea acestor poziții în jurul ionului dopant se face aleatoriu, vor exista câteva situații diferite de compoziții ale sferelor de coordinație care, datorită diferențelor de sarcină electrică, vor genera diferențe mari de câmp cristalin și deci va rezulta un spectru discret de valori ale acestuia. Acest spectru discret de potențial de câmp cristalin va putea induce structuri multicentru și lărgire neomogenă puternică a liniilor în spectrele optice;

- dezordonare accidentală, indusă de diferența de rază ionică sau/şi de sarcina electrică între ionul dopant şi ionul substituit. În cazul când ionul dopant şi cel substituit au aceeaşi sarcină electrică, diferențele de rază ionică pot conduce la diferențe de câmp cristalin când doi ioni dopanți se află în poziții apropiate. În cazul când exista şi diferență de sarcină, este necesar ca aceasta să fie compensată şi acest lucru se poate realiza fie prin vacanțe cationice, anioni interstițiali sau prin co-dopare cu un ion cu sarcina electrică necesară compensării: când compensatorul de sarcină se află în apropierea ionului activ el poate produce perturbarea puternică a câmpului cristalin;
- dezordonare indusă controlabil prin soluție solidă de materiale gazdă izomorfe.
 Întrucât dezordinea în aceste materiale se obține prin diferențe de sarcină, efectul dezordinii se manifestă în principal prin lărgirea liniilor.

În toate aceste situații, dezordonarea poate conduce la modificarea parametrilor de rețea și la deformarea unor elemente structurale, de exemplu conformația grupurilor moleculare.

Dezordonarea structurală a materialelor cristaline poate influența pozitiv sau negativ comportarea lor ca materiale laser:

- în cazul mediilor active laser structura multicentru a liniilor de absorbție poate provoca dificultăți în cazul pompajului cu radiație de banda îngustă, întrucât unii dintre centri structurali pot rămâne ne-excitați, dar pot participa la procese de pierderi, de exemplu prin transfer de energie. În același timp, structura multicentru a liniilor de emisie poate permite emisia laser simultană la diferite lungimi de undă. Lărgirea neomogenă controlată a liniilor de absorbție poate crește eficiența pompajului cu diode laser atunci când liniile în sistemele ordonate sunt prea înguste, în timp ce lărgirea liniilor de emisie poate extinde considerabil capabilitatea de emisie în regim de blocare a modurilor (mode-locking) și generare de pulsuri ultrascurte, în domeniul picosecundelor sau sub-picosecunde;

- în cazul materialelor nelineare, dezordonarea structurală poate influența proprietățile grupurilor moleculare care determină aceste proprietăți modificând condițiile de acord de fază;

- în cazul materialelor multifuncționale de tip mediu activ și Raman, structura multicentru reduce eficiența emisiei monofrecvență și contribuie la generarea parazită de căldură.

Prezenta teză are ca scop contribuția la lărgirea cunoașterii proceselor de dezordonare în cazuri concrete ilustrative pentru aceste trei aspecte: - în cazul monocristalelor optic nelineare a fost studiat efectul dezordinii structurale induse prin substituția parțială a ionului Y^{3+} în oxoboratul de ytriu și calciu cu ionii Sc^{3+} sau Lu³⁺, asupra condițiilor de acord de fază pentru dublare în frecvență și au fost identificate compoziții ce permit dublarea cu eficiența mare a frecvenței de emisie în domeniul 700 - 950 nm a laserilor importanti actual cunoscuti.

Oxiborații de calciu și pământuri rare LnCa₄O(BO₃)₃ - LnCOB, Ln = (Gd sau Y in special), sunt intens studiați începând din anii 1996 - 1997 cand au fost descoperiți [13-19]. Printre altele, aceste studii au demonstrat că substituția parțială sau totală în aceste cristale a cationilor Ln³⁺ cu cationi R³⁺ de rază ionică mai mică, conduce la obținerea de monocristale nelineare noi de tip Ln_{1-x}R_xCa₄O(BO₃)₃ cu birefringenta optică mai mare. Cercetările anterioare asupra cristalelor nelineare LnCOB, au abordat în special monocristalele nelineare mixte de tipul Gd_{1-x}Y_xCa₄O(BO₃)₃, obținute prin substituții cationice parțiale a ionilor Gd³⁺ din structura GdCOB, cu ioni Y³⁺ care au raza ionică apropiată de cea a Gd³⁺ (r_{Gd} = 0,94Å, r_Y = 0,90Å) [16, 17, 20]. Un avantaj major al cristalelor nelineare LnCa₄O(BO₃)₃ îl constituie comportamentul congruent la topire, care permite creșterea lor din topituri, cu dimensiuni mari și calitate optică foarte bună, utilizând tehnica de creștere Czochralski.

- în cazul sistemului multifuncțional monocristalin laser Raman Nd: SrWO₄ au fost studiate efectele de dezordonare structurală determinate de compensarea de sarcină cu ioni interstițiali O²⁻ sau prin co-dopare cu ioni monovalenți (Na⁺) sau pentavalenți (Nb⁵⁺) în vederea găsirii condițiilor de reducere a acestor efecte. Prin studiul proprietăților spectroscopice asupra unor monocristale crescute în diferite condiții au fost identificate condițiile de obținere a emisiei monocentru.

- în cazul efectelor dezordonării structurale asupra proprietăților mediilor active a fost investigat efectul dezordinii structurale asupra proprietăților structurale și spectroscopice în cazul granatului de calciu, niobiu, litiu și galiu (CLNGG) dopat cu ioni Yb³⁺, sistem ce manifestă efect combinat de multicentri și de lărgire neomogenă a liniilor de absorbtie și de emisie. Activitățile au vizat creșteri de cristale, caracterizarea structurală și spectroscopică a lor, determinarea caracteristicilor de multicentru și lărgire neomogenă. Investigatiile efectuate demonstreaza că Yb: CLNGG este un sistem de perspectivă pentru obtinerea de emisie laser acordabilă si generarea de pulsuri laser ultrascurte. Teza de doctorat intitulată "MATERIALE FOTONICE CU STRUCTURĂ DEZORDONATĂ PENTRU CONTROLUL CARACTERISTICILOR EMISIEI ȘI A PROPRIETAȚILOR OPTICE NELINEARE" a fost pregătită în cadrul Laboratorului Electronica Cuantică a Solidului- Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației, sub îndrumarea domnului Cercetător Științific I - Dr. Georgescu Vasile Șerban și a domnului Cercetator Stiințific I - Dr. Lupei Voicu.

Mutumesc echipei cu care am lucrat, colegi de laborator care m-au ajutat la obținerea monocristalelor (Dr. Lucian Gheorghe), caracterizarea lor prin spectroscopie optică (Dr. Şerban Georgescu, Dr. Aurelia Lupei, Dr. Cristina Gheorghe) și nu în ultimul rand colegilor care au avut amabilitatea să pregatească lecții folositoare în cadrul laboratorului, lecții utile deasemenea în realizarea tezei: Dr. Traian Dascalu, Dr. Lucian Gheorghe, Dr. Şerban Georgescu.

Mulțumesc colaboratorilor (Dr. Eugen Osiac) pentru ajutorul dat în caracterizarea probelor.

Mulțumesc profesorilor din cadrul Școlii Doctorale de Fizica, în special domnului Profesor Dr. Ștefan Antohe si a domnului Profesor Dr. Horia Alexandru pentru îmbunătățirea cunoștiințelor teoretice privind Fizica Solidului.

Mulțumesc soției Dr. Hajnalka Achim pentru înțelegere și sprijin.

<u>Referințe</u>

[1] A. E. Siegman, "Lasers", Univ. Sci. Books, Sausalito, California (1986).

[2] R. C. Powell, "Physics of Solid State Laser Materials", Springer Verlag, New York (1988).

[3] A. A. Kaminskii, "Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes", C. R. C. Press, Boca Raton, New York, London, Tokio (1996).

[4] W. P. Risk, T. R. Gosnell and A. V. Nurmikko, "Compact blue green lasers", Cambridge Univ. Press, Cambridge (2003)

[5] W. T. Silvfast, "Laser fundamentals", Cambridge Univ. Press, Cambridge (2004)

[6] M. C. Gupta and J. Belatto, "The Handbook of Photonics", 2nd Ed.,(Eds), CRC Press. Boca Raton FL (2006)

[7] Y. Y. Kalisky, "The physics and Engineering of Solid-State Lasers", SPIE Press Bellingham WA (2006)

 [8] W. Koechner, "Solid-State Laser Engineering", 6th Ed., Springer Science + Business Media Inc. New York (2006)

[9] "Springer Handbook of Lasers and Optics", Ed. F. Trager, Springer Science + Business Media Inc. New York (2007)

 [10] R. Menzel, "Photonics: Linear and nonlinear interactions of laser light and Matter", 2nd Ed., Springer Berlin, Heidelberg, New York (2007)

[11] R. Ifflander, "Laser systems in Landolt-Bornstein -group VIII. Advanced Materials and Technologies" Vol. 12, (2008) 3

 [12] O. Svelto, "Principles of lasers", 5th Ed., Springer Science + Business Media New York, Dordrecht, Heidelberg and London (2010)

[13] G. Aka, L. Bloch, J. Godard, A. Kahn-Harari, D. Vivien, F. Salin and Crismatec company "Cristaux non linéaires et leurs applications", Brevet français n°FR95/01963 (1995) extension européenne n°96904152.4-2205 (1996)

[14] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, and T. Sasaki, "Crystal growth and optical characterization of rare-earth (Re) calcium oxyborate $ReCa_4O(BO_3)_3$ (Re = Y or Gd) as new nonlinear optical material", Japanese Journal of Applied Physics: Part 2, vol. **36**, no. 3, pp. L276–L279, 1997

[15] Q. Ye, Bruce H.T. Chai, "Crystal growth of $YCa_4O(BO_3)_3$ and its orientation", J. Crystal Growth, **197**, 228 (1999)

[16] Z. Wang, Xinguang Xu, Kun Fu, Renbo Song, Jiyang Wang, Jingqian Wei, Yaogang Liu, Zongshu Shao, "Non-critical phase matching of $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3(Gd_xY_{1-x}COB)$ crystal", Solid State Com., **120**, 397 (2001)

[17] H. Nakao, S. Makio, H. Furuya, K. Kawamura, S. Yasuda, Y.K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, "Crystal growth of GdYCOB for non-critical phase-matched second-harmonic generation at 860 nm, J. Cryst.

Growth", 237-239, 632 (2002)

[18] H. R. Xia, P. Zhao, X. F. Cheng, W. L. Liu, S. J. Zhan, "Raman and absorption spectra and thermal conductance of Er:Yb:GdCa₄O(BO₃)₃ crystals", J. Appl. Phys. **95**, 5383 (2004)

[19] M. V. Pack, D. Armstrong, A. Smith, G. Aka, B. Ferrand, D. Pelenc, "Measurement of the chi(2) tensor of GdCa₄O(BO₃)₃ and YCa₄O(BO₃)₃ crystals", JOSA B, **22**, 417 (2005)

[20] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Crystallographica, A32, 751, (1976).

II. EFECTE DE DEZORDONARE CATIONICĂ IZOVALENTĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR OPTICE NELINEARE

Realizarea de noi surse coerente de fotoni cu proprietăți adaptate diferitelor aplicații constitue o componentă majoră a cercetarilor de fotonică. Aceasta siţuatie derivă din caracterul specific al emisiei fotonice coerente în diferitele sisteme active laser (lungime de undă, eficiență, condiții de pompaj caracteristice fiecarui material laser etc.), ce impune identificarea de sisteme noi sau perfecționarea celor vechi pe baza unor concepții noi. Unul dintre obiectivele principale ale tezei de doctorat vizează dezvoltarea unor concepte și soluții originale bazate pe efecte de substituții cationice în cristale nelineare, în scopul obținerii unor cristale neliniare noi, cu caracteristici performante și controlabile, pentru generarea eficientă de radiație laser în domeniul spectral albastru – ultraviolet (u.v.) apropiat prin procese de dublare a frecvențelor de emisie din infraroșul (i.r.) apropiat a laserilor cu solid sau a diodelor laser, la temperatura ambiantă.

Cercetările fundamentale din fizica cristalelor laser și nelineare au evidențiat două modalitați de obținere a emisiilor laser in albastru - u. v. apropiat prin procese nelineare:

- prin procese de generare externă sau intracavitală a armonicii a doua (SHG) a emisiei din i.r. apropiat (700 - 950nm) a laserilor cu mediu activ solid sau a diodelor laser în cristale optic nelineare (NLO) adecvate;
- în sisteme cu funcții integrate, prin procese de auto-dublare de frecvență (SFD) a propriei emisii laser în i.r. apropiat a cristalelor laser și nelineare, combinând astfel mediul activ laser și mediul nelinear convertor de frecvență într-un singur cristal.

Eficiența de conversie și puterea generată în armonica a doua depind atât de proprietățile radiației fundamentale (frecvența, putere, eficiența emisiei laser etc.) cât și de proprietățile optice nelineare intrinseci, specifice fiecărui cristal nelinear.

Până în prezent, mai multe clase de materiale NLO au fost descoperite și dezvoltate pentru realizarea conversiei de frecvența: niobați (LiNbO₃ - LN, KNbO₃ - KN etc.), fosfați (KTiO(PO₄)₃ - KTP, KH₂PO₄ - KDP etc.), borați (LiB₃O₅ - LBO, β-BaB₂O₄ - BBO, BiB₃O₆ -BIBO) etc. Cu toate acestea, doar câteva dintre ele sunt suficient de bune pentru aplicații practice. Cele mai importante cristale NLO, utilizate în mod curent în diverse aplicații comerciale, includ KTP [1], KDP, KD₂PO₄ (DKDP), BBO [2], YAl₃(BO₃)₄ (YAB) [3], LBO [4] și LiNbO₃ periodic polat (PPLN) [5]. Fiecare dintre acestea este utilizat pentru conversia frecvenței împreună cu un sistem laser compatibil. Cu excepția LiNbO₃, toate aceste cristale se topesc incongruent, ceea ce constituie un impediment major deoarece implică creșterea din flux ca unică metoda de obținere a lor. În general, creșterea cristalelor din flux nu permite obtinerea de cristale cu dimensiuni mari și implică costuri de producție mari. Uneori, chiar și puritatea cristalelor obținute este discutabilă.

În scopul obținerii unei eficiențe de conversie bună, un cristal NLO ideal trebuie să aibă urmatoarele proprietăți: (1) coeficienți NLO mari, (2) birefringența moderată, (3) unghi de "walk-off" (dubla refractie) mic, (4) acceptanțe unghiulare, spectrale și de temperatură mari, (5) gamă largă de transparență la lungimile de undă de operare, (6) prag de distrugere laser mare, (7) conductivitate termică ridicată, (8) nehigroscopicitate, (9) stabilitate chimică și mecanică bună. În cele din urmă, dar nu în ultimul rând, (10) posibilitatea de a obține cristale mari la un cost scăzut este de asemenea de dorit, mai ales în cazul aplicațiilor privind conversie de frecventă la putere sau energie mare. Nici un cristal nu poate satisface în același timp toate proprietățile mai sus menționate; optimizarea uneia dintre ele, de exemplu (1), determină o deteriorare a altei proprietăți interconectate și dependența de aceasta, de exemplu (2). Dar, deoarece diferitele frecvențe optice utilizate necesită diferite proprietăți ale cristalelor NLO, eforturile actuale în domeniul cercetărilor de cristale NLO tind spre o abordare a ingineriei acestora, având ca scop proiectarea și dezvoltarea de noi cristale NLO cu proprietăți specifice adaptate punctual aplicațiie abordate.

Proprietățile optice nelineare caracteristice fiecarui cristal NLO limitează drastic plaja spectrală de radiații laser fundamentale ale caror frecvențe pot fi dublate. Un parametru neliniar foarte limitativ privind eficiența de conversie este unghiul de walk-off (unghiul dintre direcțiile de propagare a energiei undei fundamentale și a armonicii a doua). Acesta impune restricții severe asupra lungimii cristalelor nelineare utilizate și deci asupra eficienței de conversie. Pentru a se realiza un transfer maxim de energie de la unda fundamentală către armonica a doua, este necesar ca cele două unde să se propage după aceeași direcție pe toată lungimea cristalului nelinear (unghi de walk-off nul). Această situație nu este posibilă decât în cazul propagării emisiei laser fundamentale (și implicit și a armonicii a doua) de-a lungul uneia dintre axele principale (X, Y sau Z) ale cristalului nelinear. În aceste conditii, lungimea cristalului nelinear nu mai este un parametru critic, realizându-se astfel acordul de fază necritic (NCPM) care permite obținerea de eficiențe de conversie maxime prin utilizarea unor cristale nelineare lungi (intensitatea armonicii a doua este direct proportională cu pătratul lungimii cristalului nelinear) și totodată elimină cerințele stricte de orientare a cristalelor neliniare respective.

Rezultatele experimentale au demonstrat că o veritabilă sursă de cristale NLO cu proprietăți neliniare bune o constituie compușii de tip borat [6, 7]. Astfel, marea majoritate a cristalelor nelineare recent descoperite sunt de tip borat: CsLiB₆O₁₀ (CLBO), BiB₃O₆ (BiBO), K₂Al₂B₂O₇ (KABO), KBe₂BO₃F₂ (KBBF), LnCa₄O(BO₃)₃ (LnCOB, Ln = Gd, Y) [6-11], ReMe₃(BO₃)₄ (Re = lanthanide, Me = Al, Ga, Sc) [12, 13] etc. În prezent, două familii de cristale de tip borat sunt cunoscute că au topire congruentă sau pot include cristale cu topire congruentă: oxiboratii de calciu și pământuri rare LnCOB și borații binari ReMe₃(BO₃)₄. Topirea congruentă a acestor cristale constitue un avantaj major deoarece permite creșterea lor din topituri, cu dimensiuni mari și calitate optică foarte bună, utilizând tehnica de crestere Czochralski.

Compuşii de tip LnCOB sunt intens studiați începand din 1996 când au fost descoperiți [14-20] Printre altele, aceste cercetări au demonstrat că substituția parțială sau totală în aceste cristale a cationilor Ln^{3+} cu cationi R^{3+} de rază ionică mai mică, conduce la obținerea unor noi cristale nelineare de tip $Ln_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ cu birefringență optică mai mare. Astfel, prin schimbarea parametrului compozitional x al acestor cristale, birefringența optică a cristalelor $Ln_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ poate fi modificată în scopul realizării condițiilor de NCPM pentru SHG a unor emisii laser specifice la lungimi de undă mai mici decât cele caracteristice cristalelor LnCOB (824 nm de-a lungul axei Y şi 963 nm in lungul axei Z pentru GdCOB şi 724 nm de-a lungul axei Y şi 829 nm în lungul axei Z pentru YCOB), cuprinse în domeniul 700 – 950 nm.

În scopul determinării naturii ionilor R^{3+} pentru realizarea substituțiilor cationice de tip $Ln_{1-x}R_x$, trebuie avute în vedere câteva criterii cu caracter limitativ:

- creșterea birefringenței și implicit scăderea valorilor lungimilor de undă a căror armonica a doua poate fi generată în conditii de NCPM, impune ca razele ionice ale R^{3+} să fie mai mici decât cele ale Ln^{3+} ;

- obținerea unor efecte cât mai mari asupra proprietăților nelineare impune ca razele ionice ale ionilor R^{3+} să fie cât mai diferite (mici) fata de cele ale ionilor Ln^{3+} ;

- ionii R^{3+} nu trebuie să prezinte benzi de absorbție în i.r. apropiat și vizibil (în special în domeniul albastru – u.v. apropiat).

Cercetările abordate în cadrul tezei se vor concentra asupra oxiboraților $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ deoarece aceste sisteme nelineare prezintă o serie de caracteristici favorabile inserției de ioni ai pământurilor rare sau ai metalelor de tranziție în structura lor (ocuparea mixtă a subretelelor cationice), permițând astfel obținerea unor cristale noi cu proprietăți nelineare modificate. Față de studiile anterioare, prezentele cercetări își propun o abordare originală, bazată pe substituții cationice ale ionilor Y^{3+} cu ioni de tip R^{3+} cu numere atomice și raze ionice mult diferite față de cele ale ionilor Y^{3+} . Astfel de substituții vor determina

schimbări majore ale proprietăților nelineare specifice cristalelor LnCOB (indici de refractie, birefringență, domenii de frecvențe accesibile conversiei, inclusiv valorile frecvențelor ce pot fi dublate în conditii de acord de fază necritic), asigurând totodată un control direct asupra proprietăților noilor cristale nelineare. În urma unei analize globale pentru substituțiile cationice de tip $Y_{1-x}R_x$, au fost selectați ionii $R^{3+} = Sc^{3+}$ și/sau Lu³⁺ ($Z_{Sc} = 21$, $r_{Sc} = 0.75$ Å, $Z_{Lu} = 71$, $r_{Lu} = 0.86$ Å). Astfel, poate deveni posibilă obținerea unor eficiențe maxime de conversie în albastru - u.v. apropiat a emisiilor laser din i. r. apropiat a laserilor cu solid eficienți comercializați în prezent Nd: GdVO₄, Nd: YVO₄, Nd: YAP, Nd:YAG (cu emisii la 912 nm, 915 nm, 930 nm și respectiv 946 nm), laserul Ti: safir (emisie eficienta în domeniul 800 nm) sau a diodelor laser AlGaAs (emisie in jur de 800 nm) si AlGaInP (emisie in domeniul 700 nm), utilizand cristale nelineare noi de tipul $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (R = Sc, Lu). Cristalele Y_1 . $_xSc_xCa_4O(BO_3)_3 - Y_{1-x}Sc_xCOB$ și $Y_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3 - Y_{1-x}Lu_xCOB$ constituie o noutate pe plan mondial.

Cercetările preliminare în domeniu au evidențiat faptul că oxiborații $ScCa_4O(BO_3)_3$ -ScCOB și LuCa₄O(BO₃)₃ - LuCOB nu prezintă topire congruentă [21, 22]. Acesta implică faptul că ionii Sc^{3+} și Lu³⁺ pot substitui numai parțial cationii Y³⁺, conservând în același timp comportamentul congruent la topire al YCa₄O(BO₃)₃, comportament esențial pentru obținerea de cristale cu dimensiuni mari.

În cadrul prezentei teze de doctorat vor fi investigate efectele de dezordine cationică izovalentă indusă de substituția parțială a ionilor Y^{3+} cu ioni R^{3+} în structura cristalelor optic nelineare $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$. În special, va fi analizată influența dezordonării cationice asupra acordului de fază necritic în noile cristale nelineare $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$.

II.1.Elemente de optica nelineara

Înainte de descoperirea primului laser de către Maiman și echipa sa în 1960 (laserul cu rubin, $Al_2O_3:Cr^{3+}$) [23] nu putea fi imaginată interacția luminii cu ea insăși prin intermediul materiei. Modificarea lunigimii de undă nu se putea face decât prin fenomene de absorție sau de emisie. Dupa invenția primului laser, Franken și colegii săi [24] au pus în evidență primul fenomen de optică nelineară [25, 26]. Acesta a fost generarea armonicii a doua (SHG) a emisiei laserului cu rubin prin intermediul unui cristal de cuarț. Experiența a condus la obținerea unui fascicul laser suplimentar, cu o frecvență dublă față de cea a fasciculului laser incident și, totodată, a permis accesul la noi lungimi de undă prin interacția luminii cu un mediu optic nelinear.

II.1.1.Polarizarea nelineară

Lumina este considerată ca o vibrație armonică a câmpurilor electric \vec{E} și magnetic \vec{B} . Această undă electromagnetică se propagă perpendicular pe direcțiile lui \vec{E} și \vec{B} : $(\vec{k}, \vec{E}, \vec{B})$ formând un triedru, unde vectorul de undă \vec{k} , reprezintă direcția de propagare a undei electromagnetice.

O undă laser este o sursă de radiație coerentă foarte monocromatică, direcționată și de intensitate mare. Ea posedă un puternic câmp electromagnetic oscilant, cu frecvențe de ordinul a 10¹³ - 10¹⁵ Hz. Traversând un mediu al cărui indice de refracție este constant, acest câmp eletromagnetic creează o polarizare indusă proporțională cu amplitudinea câmpului laser. Efectul optic produs este linear. Nelinearitatea apare atunci când polarizarea mediului nu mai este direct proporțională cu cea a câmpului electric aplicat. Macroscopic, în interiorul unui material constituit din particule încărcate electric (nuclee și electroni) câmpul electric aplicat provoacă o deplasare a acestor sarcini. Sarcinile pozitive urmează sensul câmpului electric, în timp ce sarcinile negative merg în sens contrar. Câmpul magnetic al undei laser este foarte slab asftfel încât efectul sau asupra particulelor poate fi neglijat. Aceste procese variază în mod diferit de la un material la altul. Astfel, într-un mediu conductor, electronii creează un curent electric deplasându-se atâta timp cât sunt supuși câmpului. Într-un material dielectric, particulele sunt legate în mod "elastic", iar deplasarea lor instantanee variază puțin față de pozițiile de origine. Astfel, sunt create momentele dipolare electrice care induc oscilații (cu aceeasi frecvență cu a câmpului electric) ce conduc la polarizarea materialului.

Aceste efecte elementare sunt interpretate plecând de la ecuațiile constitutive (ce leagă polarizarea de câmpul eletric excitator) care evaluează propagarea lineară a câmpului eletromagnetic în mediu și interactia undelor între ele și cu materia. Forma câmpului electric ce traversează mediul și forma susceptibilității nelineare a materialului condiționeaza aparitia acestor fenomene.

Ca urmare a faptului ca nucleele sunt mult mai grele decât electronii, consideram că doar electronii sunt puși în mișcare. Răspunsul acestora din urmă sub influența câmpului electric al undei laser este descris de un potențial anarmonic.

Dacă admitem că deplasările particulelor sunt mici, amplitudinea mișcării particulelor încărcate în interiorul materialului dieletric depinde cuasiliniar de amplitudinea câmpului electric. Aproape de acest echilibru, polarizarea este lineară și poate fi rezumată prin expresia:

$$\widetilde{P}_{i} = \varepsilon_{0} \sum_{j} \chi_{ij}^{(1)} \cdot \widetilde{E}_{j}$$
⁽¹⁾

unde ε_0 reprezinta permitivitatea vidului și $\chi^{(1)}$ susceptibilitatea lineară. Indicii (i, j) fac referință la coordonatele carteziene (x, y, z). Susceptibilitatea lineară este legată de constanta dielectrică relativă a mediului prin relația urmatoare:

$$\varepsilon = 1 + \chi^{(1)} \tag{2}$$

 $\tilde{E}_{j} = Re(E \cdot e^{-i\omega t})$ este câmpul electric al undei incidente.

Conform teoriei electromagnetismului, un dipol eletric generează un câmp cu frecvența proprie de oscilație. Astfel, dipolii electrici oscilând la frecvența laser vor genera un câmp de frecvența ω , unda laser nefiind modificată. La limita perturbativă, câmpul laser pastrează o amplitudine mult mai mare decât cea a câmpului inter-atomic. În aceste condiții, polarizarea poate fi exprimată ca o dezvoltare după puterile lui \tilde{E} :

$$\widetilde{\mathbf{P}}_{i} = \varepsilon_{0} \sum \left[\boldsymbol{\chi}_{ij}^{(1)} \cdot \widetilde{\mathbf{E}}_{j} + \boldsymbol{\chi}_{ijk}^{(2)} \cdot \widetilde{\mathbf{E}}_{j} \cdot \widetilde{\mathbf{E}}_{k} + \boldsymbol{\chi}_{ijkl}^{(3)} \cdot \mathbf{E}_{j} \cdot \widetilde{\mathbf{E}}_{k} \cdot \widetilde{\mathbf{E}}_{l} + \dots \right]$$
(3)

unde $\chi^{(p)}$ este tensorul susceptibilității electrice de ordin p. Deoarece exponentul p al acestor tensori este supraunitar, el este un tensor de susceptibilitate nelineară. Toți acesti tensori de ordin p sunt invarianți pentru toate operațiile de grup de simetrie ale mediului.

Presupunem că \tilde{E}_{j} , \tilde{E}_{k} , \tilde{E}_{l} (componentele câmpului eletric al undei incidente) sunt identice. Raspunsul anarmonic al electronilor conduce la diferite componente ale polarizării: oscilația fundamentală de frecvența ω și altele de frecvențe 2ω , 3ω ...etc. Componenta continuă este de frecvență nulă. Componenta polarizării în 2ω corespunde generării armonicii a doua (sau dublarea frecvenței). Această proprietate nelineară se traduce prin generarea unei frecvențe duble față de cea a fascicului laser incident. În mod asemănător, componenta în 3ω generează armonica a treia (sau triplarea frecvenței) undei incidente. În practică, se preferă obținerea armonicii a treia prin sumarea frecvențelor ω și 2ω .

II.1.2. Susceptibilitățile nelineare

Susceptibilitățile joacă un rol cheie în optica nelineară. Ele caracterizează integral dependența de polarizare a unui mediu în raport cu câmpul electric la care este supus. Fenomenele nelineare sunt susceptibile de a se produce sau nu în funcție de acești tensori.

Tensorii de susceptibilitate sunt complecși, dar lucrând departe de frecvența de rezonanță a mediului, doar partea lor reală descrie procesele de amestec de unde. Susceptibilitățile nelineare complexe nu sunt utilizate decât pentru a ține cont de efectele de absorție sau de dispersie nelineară a mediului.

Considerăm că un material nelinear este supus unui câmp electric \tilde{E} rezultat dintr-o sumă discretă de unde plane monocromatice \tilde{E}_n de vectori de unda k_n și de frecvență ω_n :

$$\widetilde{E}(\mathbf{r},t) = \sum_{n>0} \widetilde{E}_n(\mathbf{r},t)$$
(4)

Campul real $\tilde{E}_n(r,t)$ este suma unei amplitudini complexe și a conjugatei sale:

$$\widetilde{\mathbf{E}}_{n}(\mathbf{r},t) = \widetilde{\mathbf{E}}_{n}^{+}(\mathbf{r},t) + \widetilde{\mathbf{E}}_{n}^{-}(\mathbf{r},t)$$
(5)

$$\widetilde{E}_{n}^{+}(\mathbf{r},t) = \sum_{i=x,y,z} E_{n,i} \cdot \widetilde{e}_{i} \cdot exp(-i\omega_{n}t + ik_{n} \cdot \mathbf{r}) = \widetilde{E}_{n}^{-}(\mathbf{r},t)^{*}$$
(6)

unde \tilde{e} desemnează vectorul unitar în directia i și * complexul conjugat al valorii la care se raportează. Modulul variabilei complexe $E_{n,i}$ este egal cu jumatate din amplitudinea componentei de polarizare e_i a campului $\tilde{E}_n(r,t)$. Pentru a simplifica notația, această variabilă devine:

$$\begin{cases} E_{n,i} = E_i(\omega_n) \\ E_{n,i}^* = E_i(-\omega_n) \end{cases}$$
(7)

Astfel, ecuația (4) devine

$$\widetilde{E}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \sum_{n} \sum_{i=x,y,z} E_{i}(\omega_{n}) \cdot \mathbf{e}_{i} \exp(-i\omega_{n}\mathbf{t} + i\mathbf{k}_{n} \cdot \mathbf{r})$$
(8)

pentru care sumarea se face pentru valorile pozitive și negative ale lui n, notand ca:

$$\begin{cases} \omega_{-n} = -\omega_{n} \\ k_{-n} = -k_{n} = \frac{-n_{i}(\omega_{n})\omega_{n}}{c} \end{cases}$$
(9)

După cum se observă din ecuația (3), polarizarea \tilde{P} depinde nelinear de campul electric total, presupunând că acesta este egal cu valoarea sa locală. În aceste condiții, polarizarea poate fi descompusă sub forma de serie Fourier:

$$\widetilde{P}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \sum_{m} \sum_{p} \sum_{i=x,y,z} P_{i}^{(p)}(\boldsymbol{\omega}_{m}) \cdot \mathbf{e}_{i} \exp(-i\boldsymbol{\omega}_{m}\mathbf{t} + i\boldsymbol{\kappa}_{m}.\mathbf{r})$$
(10)

$$\mathbf{P}_{i}^{(p)}(\boldsymbol{\omega}_{m}) = \varepsilon_{0} \sum_{n_{1},...,n_{p}} \sum_{i_{1},...,i_{p}} \chi_{i,i_{1},...,i_{p}}^{(p)}(\boldsymbol{\omega}_{m};\boldsymbol{\omega}_{n_{1}},...,\boldsymbol{\omega}_{n_{p}}) \mathbf{E}_{i_{1}}(\boldsymbol{\omega}_{n_{1}})...\mathbf{E}_{i_{p}}(\boldsymbol{\omega}_{n_{p}})$$
(11)

unde suma frecvențelor de undă ω_n este reprezentată de ω_m , iar vectorul de unda κ_m este egal cu suma vectorilor de undă k_n implicați. Termenul $P_i^{(p)}(\omega_m)$ caracterizează nelinearitatea de ordinul p a mediului și este legat de diferitele componentele ale câmpului electric prin tensorul de susceptibilitate de acelasi ordin $\chi^{(p)}$. Din considerații de simetrie, numarul de elemente independente ale tensorului de ordin doi $\chi_{ijk}^{(2)}$ se reduce la zece elemente.

II.1.3.Amestecul de unde

În cele ce urmează, vom explica cum polarizarea nelineară se află la originea noilor componente ale campului electric \tilde{E} , iar apoi vom analiza două cazuri de amestecuri de unde: (i) interacția unei unde ce conduce la generarerea armonicii a doua și (ii) interacția a două unde, generalizand fenomenele de ordin doi.

Prin ipoteză, mediul studiat este nemagnetic și densitațile sale de sarcină și de curent macroscopice sunt nule. Câmpul electric este constituit dintr-o sumă discretă de unde plane monocromatice (ecuația (4)), iar polarizarea joaca rol de "termen sursă". Nelinearitatea mediului se exprimă printr-o variație în timp a polarizării induse P(t), ceea ce determină apariția de noi componente ale câmpului electromagnetic, conform ecuației de undă următoare:

$$\nabla^{2}\tilde{\mathbf{E}} - \frac{1}{c^{2}}\frac{\partial^{2}\tilde{\mathbf{E}}}{\partial t^{2}} = \frac{1}{\varepsilon_{0}c^{2}}\frac{\partial^{2}\tilde{\mathbf{P}}}{\partial t^{2}}$$
(12)

Descompunerea în serie Fourier temporală a câmpului electric și a polarizării, făcând dinsticție între părțile responsabile de procesele nelineare și cele neimplicate în asemenea

procese, simplifică această relație. Făcând ipoteza că materialul izotrop este caracterizat de $\chi^{(1)}$ real, polarizarea poate fi exprimată prin relația :

$$\widetilde{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \widetilde{E}(\omega) + \widetilde{P}^{NL}(\omega), \qquad (13)$$

$$\widetilde{P}^{NL}(\omega) = \sum_{m} \sum_{p>l} \sum_{i} P_{i}^{(p)}(\omega_{m}) \cdot e_{i} \exp(i\kappa_{m} \cdot r)\delta(\omega - \omega_{m})$$
(14)

unde δ reprezintă distribuția lui Dirac. Conform ecuațiilor lui Maxwell, ecuația de undă nelineară este:

$$\nabla^{2}\tilde{E}(\omega) + n^{2}(\omega)\frac{\omega^{2}}{c^{2}}\tilde{E}(\omega) = -\frac{\omega^{2}}{\varepsilon_{0}c^{2}}\tilde{P}^{NL}(\omega)$$
(15)

unde indicele de refracție al mediului la frecvența ω este definit de $n(\omega) = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)}$.

Aceasta nouă ecuație de undă reflectă interacția radiație – materie. În cazul amestecului de unde, vom avea un sistem de ecuatii cuplate (cel puțin una per undă). Fiecare componentă a polarizării generează efecte diferite: modificarea propagării undelor incidente (variația indicelui de refracție sau a intensității), creerea de noi componente ale câmpului (amestec de frecvențe, efect Raman stimulat, ...) etc.

În cadrul prezentei teze, suntem interesați în special de procesele asociate existenței unei susceptibilități de ordin 2, $\chi^{(2)}$. După cum am arătat, polarizarea este proportională cu produsul amplitudinilor câmpurilor ce interacționează. Astfel, sumarea și diferența de frecvențe sunt amestecurile cele mai uzuale. Pentru claritate, o scurtă descriere a acestor efecte implicând una și respectiv două unde laser este prezentata in continuare.

II.1.3.1. Interacția unei unde: generarea armonicii a doua

Într-un sistem constituit dintr-un cristal de lungime L și susceptibilitate $\chi^{(2)}$ și un fascicol laser de pompaj cu amplitudinea câmpului E(ω) (Figura 1), ecuația (11) determină prezența a două componente ale polarizării:

- una la frecvența nulă:

$$\mathbf{P}^{(2)}(0) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(0; \boldsymbol{\omega}, -\boldsymbol{\omega}) \left| \mathbf{E}(\boldsymbol{\omega})^2 \right|$$
(16)

O polarizare permanentă apare în mediu. Sarcinile electrice sunt concentrate pe fețele cristalului perpendiculare pe direcția de polarizare a undei de pompaj. În consecință, este creat un camp electric static (conform principiului rectificării optice).

- alta la frecvența 2ω:

$$P^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega;\omega,\omega) E(\omega)^2$$
(17)

Prin analogie cu undele acustice, radiația respectivă generată este numită armonica a doua.



Fig.1: Schema principiului dublării frecvenței

Contrar amplificării laser, fenomenele nelineare nu sunt în nici un caz rezultatul absorției sau emisiei materialului. Nivelele excitate din (Fig. 1) sunt nivele virtuale, iar undele puse în joc sunt cuplate prin susceptibilitățile anterior prezentate. Descrierea proceselor nelineare în termeni de excitare și dezexcitare între nivelele virtuale este prezentată în continuare. Virtualitatea acestor nivele se explică prin faptul că "moleculele" nu pot rămâne pe aceste nivele decât un timp limitat, conform principiului de incertitudine a lui Heisenberg. Conform diferenței spectrale ($\Delta v \sim 10^{15}$ Hz) între două nivele implicate în procesele nelineare ale mediului, durata de viață a nivelelor "excitate" este de ordinul femtosecundelor.

Initial, câmpul electric ce se propagă în cristal în lungul axei Z are forma:

$$E(z,t) = E(\omega) \exp(-i\omega t + ik_{\omega}z) + c.c.$$
(18)

unde vectorul de undă al radiației de pompaj este: $k_{\omega} = \frac{n(\omega) \cdot \omega}{c}$

În ipoteza că amplitudinea câmpului rămâne invariabilă în timpul traversării cristalului (adică radiația de pompaj este suficient de intensă iar dublarea frecvenței este relativ mică din punct de vedere al eficacității), aproximarea împachetării lent variabile (slowly varying envelope appromaximation – SVEA) [24] permite rezolvarea ecuației de undă nelineară (ecuatia 12). Amplitudinea noului fascicol de frecvență dublă este:

EFECTE DE DEZORDONARE CATIONICĂ IZOVALENTĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR OPTICE NELINEARE

$$E(2\omega)[z = L] = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \frac{\chi^{(2)}E(\omega)^2}{2k_{2\omega}(\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})} \left\{ \exp[i(\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})L] - 1 \right\}$$
(19)

unde
$$\kappa_{2\omega} = \frac{2n(\omega) \cdot \omega}{c}$$

Fluxul vectorului Poynting prin suprafata S, iluminată de fasciculul laser, reprezintă puterea medie. Aceasta depinde, în principal, de pătratul amplitudinii câmpului la frecvența 2ω. În cazul nostru, ea poate fi scrisă:

$$\Pi(2\omega) = \frac{4(\chi^{(2)})^2 \omega^5}{\epsilon_0 c^6 S \kappa_{2\omega}^2 k_{2\omega}} \frac{\sin^2 [(\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})L/2]}{[(\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})L/2]^2} \Pi(\omega)^2 L^2$$
(20)

Expresia intensității armonicii a doua este:

$$I(2\omega) = \frac{4(\chi^{(2)})^2 \omega^2}{\epsilon_0 c^2 n_{\omega}^2 n_{2\omega}} \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2} I(\omega)^2 L^2$$
(21)

unde $\Delta kL = (\kappa_{2\omega} - k_{2\omega})L$ reprezintă diferența de fază dintre polarizarea neliniară și câmpul generat.

Expresiile puterii medii și a intensității fasciculului la frecvența dublă permit câteva comentarii:

- puterea variază invers proporțional cu suprafața iluminată de pompaj și focalizarea fasciculului incident ar putea îmbunătăți efectul nelinear, în cazul în care, pe de altă parte, o divergență mai mare a fasciculului nu compensează aceste câștiguri. Cazul ideal necesită o "lățime" a fasciculului de ordinul λ_{pompaj} ·L. De asemenea, trebuie remarcat faptul că puterea în 2 ω este proporțională cu pătratul puterii de pompaj.

- eficacitatea de dublaj depinde, în cel mai bun caz, de pătratul lungimii de cristal neliniar iar sinusul cardinal al carui argument depinde L, conduce la alte condiții.

II.1.3.2. Interacția a două unde: generalizarea proceselor de ordin doi

Înlocuim în sistemul anterior unda electromagnetică incidentă cu două fascicule laser monocromatice de frecvențe ω_1 et ω_2 , coliniare pe axa Z. În acest caz, polarizarea cristalului devine:

$$\widetilde{\mathbf{P}}_{i}^{(2)} = \varepsilon_{0} \chi^{(2)} \left[\left| \widetilde{\mathbf{E}}_{i}(\boldsymbol{\omega}_{1}, t) \right|^{2} + 2 \widetilde{\mathbf{E}}_{i}(\boldsymbol{\omega}_{1}, t) \cdot \widetilde{\mathbf{E}}_{i}(\boldsymbol{\omega}_{2}, t) + \left| \widetilde{\mathbf{E}}_{i}(\boldsymbol{\omega}_{2}, t) \right|^{2} \right]$$
(22)

Această expresie conduce la patru procese diferite:

- termenii $|E_i(\omega_1)|^2$ și $|E_i(\omega_2)|^2$ generează procese de rectificare optica la frecvența "zero" pornind de la diferențele (ω_1 - ω_1) et (ω_2 - ω_2);
- $E_i^2(\omega_{1ou2})exp(-i2\omega_{1ou2}t) + c.c.$ determină posibilitatea de generare a armonicilor de ordin doi ale frecventelor ω_1 si/sau ω_2 , întalnite în cazul interacției unei unde laser;
- generarea sumei de frecvențe provine din termenul $E_i(\omega_1)E_i(\omega_2)\exp[-i(\omega_1 + \omega_2)t)] + c.c.$, reprezentând o generalizare a dublajului de frecvența pentru $\omega = \omega_1 = \omega_2$ (Figura 2).



Fig. 2. Schema de principiu a sumarii de frecventă.

• generarea diferenței de frecvență (sau amestec parametric) provine din termenul $E_i(\omega_1)E_i(\omega_2)exp[-i(\omega_1 - \omega_2)t] + c.c.$ (Figura 3).



Fig. 3. Schema de principiu a diferentei de frecventă.

Aceste patru fenomene nu au loc simultan. Doar procesele ce respectă legile de conservare a energiei și impulsului fotonilor pot avea loc. Legea conservării impulsului este discutată în paragraful următor.

II.1.4. Acordul de fază

Amestecul de unde trebuie să îndeplinească legea de conservare a energiei ($E = \hbar \omega$). În cazul sumei de frecvențe a 2 unde, un foton de frecvență ω_1 asociat unui al doilea foton de frecvență ω_2 crează un al treilea foton de frecvență ω_3 , astfel încât:

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \tag{23}$$

Aceasta primă condiție poartă numele de acord de frecvență. O a doua condiție limitează amestecul de unde, legea conservarii impulsului $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, numită în continuare condiție de acord de fază. Această lege este exprimată prin relația următoare:

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$$
 (24)

Pentru a se obține acordul de fază, unghiurile dintre vectorii de undă k ai celor trei unde trebuie să satisfacă această ultima ecuație. Acordul de fază necolinear prezintă inconvenietul de scurtare a duratei de interacțiune dintre unde, ceea ce reduce eficiența procesului. Prin urmare, restrângem studiul nostru la acordul de faza coliniar. Știind că $k = \frac{n(\omega)\omega}{c}$, reducând scrierea indicilor de refracție la $n_i = n(\omega_i)$, se obține următoarea ecuatie:

$n_3\omega_3 = n_1\omega_1 + n_2\omega_2$

Înlocuind ω_3 cu suma celorlalte două frecvențe (ecuația (23)) se obține:

$$(n_3 - n_1)\omega_1 + (n_3 - n_2)\omega_2 = 0 \tag{25}$$

În general, departe de rezonanțele materialului, indicele de refracție crește monoton cu frecvența. În aceste condiții, pentru $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3$ atunci și $n_1 > n_2 > n_3$. În particular, aceste considerații implică în special utilizarea cristalelor birefringente (*i.e.* necubice) pentru dublajul de frecvență. În acest caz, ecuația (25) devine $n_{2\omega} = n_{\omega} (\omega_1 = \omega_2)$.

II.1.4.1. Tipuri de acorduri de fază

Într-un mediu anizotrop, pentru fiecare direcție de propagare există două moduri de polarizare liniară pentru care polarizarea este conservată. Aceste unde sunt polarizate ortogonal și se propagă cu viteze diferite.

În cazul cristalului uniaxial, undele ordinară și extraordinară se propaga cu indici de refracție n_o si $n_e(\theta)$ unde unghiul θ definește direcția de propagarea a undei în raport cu axa optică. Indicele de refractie $n_e(\theta)$ variază între n_o ($\theta = 0^\circ$) și n_e ($\theta = 90^\circ$). Tensorul $\chi^{(2)}$ conferă undelor ordinară și extraordinară posibilitatea de a "se amestecă" în mediul anizotrop. Cele doua unde îndeplinesc condițiile de acord de fază pentru dublarea frecvenței:

- în cazul $n_e < n_o$, la valoarea de unghi θ_{ap} satisfac relația $n_o(\omega) = n_e(2\omega, \theta_{ap})$;

- în cazul $n_e > n_o$, la valoarea de unghi θ_{ap} satisfac relatia $n_e(\omega, \theta_{ap}) = n_o(2\omega)$.

Mai exact, există două tipuri de acord de faza (Figura 4 și Tabelul 1):

- de tip I, pentru care cele două unde incidente cuplate au aceeași polarizare;
- de tip II, pentru care cele două unde incidente cuplate au polarizări perpendiculare.



Fig. 4. Tipurile I si II de acord de faza pentru generarea armonicii a doua.

Tabel 1. Desemnarea diferitelor tipuri de acord de fază într-un material uniaxial.

Primele două unde reprezintă undele incidente ce interacționează.

Ultima este unda generată prin efect nelinear de ordin 2 (e = unda extraordinară și o = unda ordinară).

Tip I	Tip II			
eeo	eoe			
00e	e00			
	oee			
	000			

Într-un cristal biaxial, cele două axe optice conținute în planul ZX sunt separate prin unghiul V_z :

$$\sin V_{z} = \frac{n_{z}}{n_{y}} \left(\frac{n_{y}^{2} - n_{x}^{2}}{n_{z}^{2} - n_{x}^{2}} \right)^{1/2} (\text{ pentru } n_{z} > n_{y} > n_{x})$$
(26)

De-a lungul axelor optice, indicii de refracție sunt independenți de polarizare. Cele două moduri principale de propagare se determină prin rezolvarea ecuației lui Fresnel:

$$\frac{\sin^2\theta \cdot \cos^2\varphi}{n^{-2} - n_x^{-2}} + \frac{\sin^2\theta \cdot \sin^2\varphi}{n^{-2} - n_y^{-2}} + \frac{\cos^2\theta}{n^{-2} - n_z^{-2}} = 0$$
(27)

Asociată la ecuația (27), această relație conduce la determinarea unghiurile de acord de fază (θ , ϕ) de diferite tipuri. Nu vom explica în detaliu acest calcul, cititorul se poate raporta la referința [27].

Prin analogie cu cristale uniaxiale, noțiunile de undă ordinară și extraordinară sunt utilizate numai pentru propagarea în planele principale (plan ce conține 2 axe cristalofizice). Definițiile acordului de faza de tip I și II sunt identice. Soluțiile pentru ecuația Fresnel sunt descrise de către suprafațe de indici. Direcțiile de acord de fază pentru generarea armonicii a doua sunt determinate de intersecția suprafețelor de tipul I și II cu frecvențele ω et 2 ω .

În cazul cristalelor uniaxiale, unghiurile de acord de fază se calculează simplu, dacă cele două unde care interacționează sunt unde extraordinare. Pentru cristalele biaxiale, o soluție analitică există doar în planele principale și în prezența a două unde extraordinare [28]. In afara planelor principale, determinarea unghiurilor de acord de fază implică metode mai complexe. Trebuie rezolvată numeric ecuatia (27) asociată condițiilor de tip I sau tip II. Cunoașterea exactă a indicilor de refracție în funcție de lungimea de undă este esențială pentru acest tip de rezolvare.

II.1.5.Toleranța unghiulară

În cadrul amestecului de unde electromagnetice plecând de la o undă incidentă, ecuațiile (20) și (21) arată o variație a eficacității de generare a fenomenelor neliniare de ordinul al doilea proporțională cu pătratul sinusului cardinal de $\frac{\Delta k \cdot L}{2}$.

În cazul generarii armonicii a doua, această variație descrie efectul diferenței dintre vitezele de fază ale undelor care interacționează [29]. După cum se observă în figura 5, pentru $\Delta kL \neq 0$ procesul nelinear este considerabil redus.



Fig. 5. Definirea toleranței unghiulare plecănd de la patrătul sinusului cardinal.

Interpretarea fizică este următoarea: atunci când intră într-un mediu nelinear, polarizarea și câmpul electric generat sunt defazate cu π radiani. În aceste condiții, acțiunea câmpului asupra dipolilor indusi devine negativă și materialul extrage energie de la unda incidentă pentru a o ceda noii armonici.

Având în vedere diferența de viteză de fază dintre cele două fascicule, transferul de energie este din ce in ce mai puțin eficace. Depășind lungimea de coerența definită prin $L_c = \frac{\pi}{|\Delta k|}$, diferența de fază este decalată cu $\pi/2$, transferul facându-se în sens invers, de la armonica a doua către fasciculul de pompaj. Transferul de energie se va face într-un sens sau invers după fiecare noua distanță L_c , (lungime de coerență).

O atenție deosebită trebuie acordată orientării cristalelor nelineare. O mică deviație $\Delta \theta$ = ($\theta - \theta_{ap}$) (și/sau $\Delta \varphi$, în cristale biaxiale), de la direcția acordului de fază diminuează eficiența de conversie a frecvenței, așa cum arată și figura 5. Acesta deviatie antrenează un decalaj între vitezele de fază, a cărui dezvoltare în serie Taylor are următoarea expresie:

$$\Delta k(\theta - \theta_{ap}) \approx \frac{\partial (\Delta k)}{\partial \theta} \bigg|_{\theta = \theta_{ap}} \Delta \theta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 (\Delta k)}{\partial \theta^2} \bigg|_{\theta = \theta_{ap}} (\Delta \theta)^2 = \gamma_{apc} \Delta \theta + \gamma_{apnc} (\Delta \theta)^2$$
(28)

unde γ_{apc} și γ_{apnc} definesc lărgimile unghiulare în acord de fază critic si respectiv necritic (adică în lungul unei axe principale, spre deosebire de prima, corespunzatoare unei directii oarecare).

O a doua ecuație, similară cu cea pentru $\Delta \theta$, se stabilește și în cazul decalajului $\Delta \phi$.

Lărgimea benzii unghiulare în acordul de fază critic este nulă atunci când propagarea se face în lungul axelor principale ($\theta_{ap} = 90^{\circ}$ sau $\varphi_{ap} = 90^{\circ}$). În afara acestor direcții particulare, lărgimea benzii unghiulare în acord de fază critic γ_{apc} este mult mai mică față de γ_{apcn} . Prin introducerea rezultatelor în ecuația (28), ca urmare a conservării impulsului, aceste dimensiuni pot fi calculate. Fenomenele neliniare necesită toleranțe unghiulare, termice și spectrale mari [24, 25].

II.1.6.Acordul de fază necritic

Acordul de fază necritic (NCPM) este un caz particular de acord de fază, pentru care propagarea undelor se face în lungul uneia dintre axele principale X, Y sau Z ale cristalului nelinear. Posibilitatea de a obține aceste condiții pentru undele laser la frecvențe specifice este foarte limitată. În majoritatea aplicațiilor, o ajustare a temperaturii cristalului este necesara pentru realizarea conditiilor de NCPM. În ciuda acestor constrângeri, în cazul în care este posibil, acordul de faza necritic este de preferat.

Unul dintre avantajele evidente al NCPM îl constitue orientarea cristalelor NLO. Dacă identificarea axele optice și cristalofizice este ușoară, orientarea cristalelor în planele principale și în afara acestora este departe de a fi evidentă. Astfel, cel puțin din motive de comoditate de orientare, este evident că acordul de fază necritic este preferabil. Celelalte avantaje ale NCPM sunt mai putin pragmatice.

Toate rezultatele privind amestecul de unde sunt aplicabile undelor plane. Talia fasciculului influențează intensitatea conversiei de frecvență: cu cât fasciculul este mai redus, cu atât fenomenul este mai intens. Pentru talii ale fasciculului foarte reduse, efectele de divergență sau de difracție a fasciculului nu mai pot fi neglijate. O radiație convergentă sau divergentă este asimilată undelor plane ce se propagă pe direcții diferite, contrar unei direcții unice de propagare primordială în cazul nostru. Orice divergență a fasciculului deviază unghiul optim de acord de fază descris anterior, fiind cu atât mai dăunătoare cu cât se apropie mai mult de lărgimea de bandă (Ec. (30)), *i.e.* $\theta_{deviatie} \sim \theta_{lărgime de banda}$. Prin adoptarea configurației necritice, acceptanțele unghiulare la jumătatea înalțimii sunt mai bune (mari).

Într-un mediu birefringent, direcția de propagare a undei extraordinare (adică a vectorului său de undă), în general, deviază de la direcția de propagare a energiei (adică a fasciculului). În ambele configurații (tip I și tip II) fasciculele ordinare și extraordinare de talii finite nu se pot suprapune în totalitate pentru a interacționa pe toată lungimea cristalului neliniar (figura 6). Termenul de "walk-off" (sau de dubla refracție) este utilizat pentru a descrie decalajul dintre unde într-un cristal birefringent. Dubla refracție a mediului provoacă separarea fizică a celor două unde.



Fig. 6. Schema efectului de dublă refractie ("walk-off") într-un cristal birefringent. (2w) reprezinta diametrul fasciculului.

Unghiul de birefringență (sau de dubla refracție) ρ deviază fasciculul. Această deviație devine critică atunci când cristalele traversate sunt prea lungi (ec. 32), adică când:

$$L \ge \frac{2w}{\tan \rho}$$
 în cristalele uniaxiale

În acord de fază necritic, acest unghi este nul, indiferent care este lungimea cristalului nelinear. Altfel spus, lungimea cristalului nu mai este critică, putând fi astfel mărită în scopul îmbunătățirii eficienței de conversie.

Nici un calcul pentru ρ nu va fi prezentat aici din motive de simplificare. Calculul acestuia este destul de simplu pentru un cristal uniaxial, dar se complică în cazul unui cristal biaxial. Pentru detalii privind acest calcul, cititorul se poate raporta la articolul lui Bréhat și Wyncke [30].

Avantajele majore ale configurației necritice ne sunt foarte utile pentru îmbunătățirea performanțelor nelineare ale oxiboraților nelineari de tip $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ abordați în cadrul prezentei teze de doctorat.

II.2.Proprietățile nelineare ale monocristalelor de tip oxiborat (relație structură/proprietăți)

Într-o abordare predictivă, C. Chen și alții au statibilit "teoria grupărilor anionice" [31, 32]. Acest model teoretic stabilește o legatură între proprietățile microstructurale și volumice într-un material optic nelinear de tip borat. Autorii au presupus ca doar grupările anionice ale materialului contribuie la procesele nelineare. Asemenea materialelor organice, contribuțiile fiecărei molecule sunt însumate astfel încât tensorul susceptibilății macroscopice rezultă din superpoziția susceptibilităților nelineare microscopice. Raportându-se la unele materiale cunoscute și la proprietățile lor, C. Chen și alții [33] au elaborat și un model pentru materialele anorganice ce permite evaluarea coeficienților nelineari d_{ijk} , birefringenței (Δ n) și a frecvențelor accesibile, cu ajutorul unui calcul numeric. Aceasta tehnică de calcul se bazează pe structura și pe calculul orbitalilor moleculari locali ai grupărilor de tip borat.

Structura monocristalelor de tip LnCOB (Ln = Gd, Y) conține grupări de tip ortoborat, $[BO_3]^{3-}$, ai căror orbitali legați π sunt perpendiculari pe planul triunghiului format de aceștia. Două tipuri de grupări $[BO_3]^{3-}$ sunt distincte: o treime (din celula elementară) sunt strict coplanare și aliniate în lungul axei *b* iar restul de două treimi definesc plane ale caror normale fac un unghi de 30° cu axa *c*. Prin proiecție pe planul (a, b) aceste grupări sunt rotite cu 13° față de axa *a* (Fig 7).



Fig 7. Orientarea grupărilor de tip borat. O treime dintre acestea (marcate cu albastru) sunt strict coplanare și aliniate în lungul axei cristalografice b iar restul de două treimi (marcate cu roșu) definesc plane ale caror normale fac un unghi de 30° cu axa cristalografică c.

Acest aranjament în zig-zag al grupărilor $[BO_3]^{3-}$ induce o compensare parțială a efectelor de polarizare. Ideal ar fi fost ca toate grupările să fie aliniate și coplanare pentru a însuma efectele lor și a produce o susceptibilitate nelineară de ordinul 2 puternică. Acest fapt

explică de ce coeficienții nelineari de ordin 2 ai YCOB și GdCOB sunt mai mici decât cei ai BBO [34], format din grupări $[BO_3]^{3-}$ dispuse în formă de inele [35]. Cu toate acestea, interesul pentru monocristalele de tip LnCOB se datorează densității mari a grupărilor $[BO_3]^{3-}$ (de 1,28 ori mai mare decât în BBO). Astfel, oxiborații de calciu și pamânturi rare prezintă un interes deosebit, ca urmare a proprietăților specifice caracteristice:

- prag de transparență optică mic (situat la aproximativ 210 nm în cazul YCOB și respectiv 320 nm în cazul GdCOB);

- fereastră mare de trasparență până la aproximativ 2700 nm;

- prag de distrugere laser mediu ce poate atinge 1 GW/cm² pentru λ = 1064 nm;

- coeficient nelinear efectiv competitiv în raport cu cristalul LBO;

- unghi de walk-off mic;

- acceptanțe unghiulare și termice mari;

- birefringența moderată datorată ne-coplaneitații grupărilor borat ce diminuează domeniul de lungimi de undă accesibile pentru acordul de fază;

- nehigroscopie și stabilitate chimică;

- oferă posibilitatea de a fi obținute rapid sub formă de monocristale cu dimensiuni mari utilizând creșterea din topituri.

Toate aceste proprietăți recomandă utilizarea monocristalelor de tip LnCOB pentru conversia de frecvență și/sau conversie parametrică. Dimensiunea mare a pozițiilor cationice permite lărgirea acestei game de materiale (pentru optimizarea unor proprietăți) făcând, totodată, posibil dopajul acestora.

Proprietătile optice nelineare nu sunt singurele luate în considerare de industrie pentru evaluarea unui posibil material. Materialele trebuie sa fie competitive în termeni de proprietăți, performanță, piață și cost. Obținerea și condițiile de utilizare reprezintă de asemenea factori importanți. În ceea ce privește obținerea materialului, aceasta trebuie să fie facilă.

În general, industria preferă materialele cu topire congruentă pentru o producție masivă de cristale, utilizând metoda de crestere Czochralski. Stabilitatea chimică și mecanică sunt indispensabile pentru obținerea rapidă și condițiile de utilizare ale materialului. Durata de viață a cristalelor comercializate impune praguri de distrugere mari (toleranța mare la radiații luminoase, disipare buna a căldurii etc.).

Principalele caracteristici luate în considerare pentru selecția unui material nelinear sunt grupate în tabelul următor (tabel 2):

	YCOB	GdCOB	BBO	LBO	[28,37]KTP	[28,37]KDP
Material	[28]	[28,36]	[28,37]	[28,37]	(KTiOPO ₄)	(KH ₂ PO ₄)
Tip de	Biaxial	Biaxial	Uniaxial	Uniaxial	Biaxial	Uniaxial
monocristal	negativ	negativ	negativ	negativ	pozitiv	negativ
Stabilitate chimică	stabil	stabil	higroscopic	Uşor higroscopic	stabil	higroscopic
Creșterea monocristal ului	Czochralski	Czochralski	flux	flux	flux	solutii
Conductivita te termică (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	2	2,18 // X 1,32 // Y 2,40 // Z	1,6 // c 1,2 ⊥ c	3,5	2 // a 3 // b 3,3 // c	1,21 // c 1,34 ⊥ c
Fereastra de transparență (µm)	0,22 – 2,6	0,32-2,4	0,19 - 3,5	0,16 – 2,6	0,35-4	0,18 – 1,5
Unghiul de Walk off (°) pentru SHG la 1064 nm	0,86 ($\theta = 90^{\circ}$) ($\phi = 35,3^{\circ}$)	0,87 ($\theta = 19,6^{\circ}$) ($\phi = 0^{\circ}$)	3,2 ($\theta = 22,8^{\circ}$) ($\phi = 90^{\circ}$)	0,4 ($\theta = 90^{\circ}$) ($\phi = 10,7^{\circ}$)	0,27 ($\theta = 90^{\circ}$) ($\phi = 23^{\circ} - 25^{\circ}$)	1,6 ($\theta = 41^{\circ}$) ($\phi = 90^{\circ}$)
Prag de distrugere (GWcm ⁻²)	> 1 (@1,064µm, 6 ns)	> 1 (@1,064µm, 6ns)	1 (@1,064μm, 1,3 ns)	0,5 (@1,064μm, 8 ns)	2,4 (@1,064μm, 11 ns)	8 (@1,064μm, 1,3 ns)

Tabel 2: Principalele caracteristici ale monocristalului YCOB în comparație cu alte monocristale nelineare uzuale.

II.2.1.Unghiuri de acord de fază pentru generarea armonicii a doua (SHG) în monocristalul YCOB

Indicii de refracție ai monocristalului YCOB au fost măsurați pentru prima dată de Mougel și alții [28]. Aceste măsuratori au fost realizate prin metoda minimului de deviație al prismei. Curbele de dispersie ale indicilor de refracție ai monocristalului YCOB sunt reprezentate grafic, în funcție de lungimea de undă, în figura 8. Variațiile acestor indici (curbele de dispersie) pot fi modelate cu ajutorul ecuațiilor Sellmeier unipolare de tip:

$$n^{2} = A + \frac{B}{\lambda^{2} - C} - D\lambda^{2}$$
⁽²⁹⁾

pentru care lungimile de unda λ sunt exprimate în micrometri. Coeficienții A, B, C și D sunt calculați pe baza rezultatelor experimentale, în plaja de lungimi de unda 0,355 μ m – 1,12 μ m, pentru fiecare direcție cristalofizică (tabel 3).



Fig. 8. Curbele de dispersie ale indicilor de refracție ai monocristalului YCOB (liniile continue reprezintă curbele de dispersie extrapolate cu ecuațiile Sellmeier [28]).

Matrice	Indicele de refracție	Coeficienții Sellmeier			
		А	В	С	D
	n _X	2.7663	0.02076	0.01757	0.00553
YCOB	n _Y	2.8724	0.02281	0.01634	0.00906
	n _Z	2.9122	0.02222	0.01930	0.01355

Tabel 3: Coeficienții Sellmeier de-a lungul axelor cristalofizice X, Y și Z ale matricii YCOB.

Coeficienții Sellmeier permit trasarea curbelor de acord de fază de tip I și II pentru YCOB pentru dublarea frecvenței ($\omega + \omega$). Notăm că nici un dublare de frecvență nu este posibilă în lungul axei cristalofizice X, deoarece coeficientul nelinear efectiv (d_{eff}) este nul în această direcție.

II.2.2. Curbele de acord de fază în planele principale pentru generarea armonicii a doua (SHG) de tip I si II

Unghiurile de acord de fază în planele principale XY, YZ și ZX au fost calculate pentru diferite frecvențe fundamentale în acord de faza de tip I și II [28]. Pentru SHG, aceste unghiuri sunt regrupate în figurile 9 și 10). Pentrul tipul I, acordul de fază este posibil
începand de la 723 nm iar în cazul acordului de tip II, acesta este posibil începand de la 1025 nm. Măsuratorile experimentale efectuate au oferit rezultate foarte apropiate de aceste previziuni teoretice [28].

La 1064 nm, lungimea de undă de emisie a laserului YAG: Nd³⁺ (Y₃Al₅O₁₂: Nd³⁺), monocristalul YCOB satisface condițiile de acord de fază, două configurații (tabel 4) fiind posibile pentru dublajul de frecvență.

	Planul XY - acord de faza tip I	$\varphi = 35.3^{\circ}$	$\theta = 90^{\circ}$
VCOR	Planul XY - acord de faza tip II	$\varphi = 74.5^{\circ}$	$\theta = 90^{\circ}$
ТСОВ	Planul YZ - acord da faza tip II	$\theta = 60.8^{\circ}$	$\varphi = 90^{\circ}$
	Planul ZX - acord de faza tip I	$\theta = 31.7^{\circ}$	$\varphi = 0^{\circ}$

Tabel 4. Configurații posibile în YCOB pentru SHG la 1064 nm a laserului YAG: Nd³⁺



Fig. 9. Curbele de acord de faza în planele principale pentru SHG de tip I în YCOB.



Fig. 10. Curbele de acord de faza în planele principale pentru SHG de tip II în YCOB

Structura YCOB (grup spatial C_m) este caracterizată de un plan oglinda *m* perpendicular pe axa *b* și implicit pe axa cristalofizică Y. Acest plan determină neechivalența celor 4 cadrane (0°< θ < 90°, 0°< ϕ < 90°), (0°< θ < 90°, 90°< ϕ < 180°), (90°< θ < 180°, 0°< ϕ < 90°), (0°< θ < 90°, 90°< ϕ < 180°), (90°< θ < 180°, 0°< ϕ < 90°) și (90°< θ < 180°, 90°< ϕ < 180°) ale triedrului (X, Y, Z). De exemplu, atunci când se realizează orientarea cristalului bazat pe proprietătile cristaline ale YCOB, nu putem face distincție între pozitiile (θ = 19.6°, ϕ = 0°) și (θ = 19.6°, ϕ =180°). Pe de alta parte, aceste două configurații nu au nici un motiv de a fi optic echivalente, deoarece sunt conținute în planul oglindă. Prin urmare, înainte de a face decupările finale ale cristalelor, trebuie testate cele două configurații de dublare și, bineînțeles, aleasă cea care dă cel mai bun randament.

II.2.3.Determinarea domeniilor de lungimi de undă accesibile în acord de fază necritic

Curbele din figurile 9 și 10 prevăd acordul de faza necritic (NCPM) pentru SHG de tip I la 723 nm în lungul axei Y și 829 nm în lungul axei Z. Pentru tipul II, acesta este posibil în lungul axei Y la 1022 nm. Pâna în prezent, aceste valori au fost determinate de mai multe ori [38-40] iar valorile găsite demonstrează validitatea calculelor și a măsuratorilor efectuate de către Mougel [28], cu diferențe de câțiva nanometri (< 10 nm).

II.2.4. Evaluarea tensorului d_{ijk} pentru stabilirea eficacitații nelineare a materialelor

II.2.4.1. Prezentarea tensorului

Fenomenele nelineare sunt legate de tensorul susceptibilitate $\chi^{(p)}$. Pentru ordinul 2, definim tensorul d_{ijk} ca fiind:

$$d_{ijk} = \frac{1}{2}\chi^{(2)}_{ijk}$$

Ținand cont de egalitatea $d_{ijk} = d_{ikj}$, o notație contractată d_{il} este folosită pentru simplificarea scrierii:

jk	11	22	33	23, 32	13, 31	12, 21
1	1	2	3	4	5	6

Acest nou tensor este reprezentat de matricea 3 x 6 urmatoare:

$$\mathbf{d}_{ijk} = \begin{bmatrix} \mathbf{d}_{11} & \mathbf{d}_{12} & \mathbf{d}_{13} & \mathbf{d}_{14} & \mathbf{d}_{15} & \mathbf{d}_{16} \end{bmatrix}$$
$$\mathbf{d}_{21} & \mathbf{d}_{22} & \mathbf{d}_{23} & \mathbf{d}_{24} & \mathbf{d}_{25} & \mathbf{d}_{26} \\ \mathbf{d}_{31} & \mathbf{d}_{32} & \mathbf{d}_{33} & \mathbf{d}_{34} & \mathbf{d}_{35} & \mathbf{d}_{36} \end{bmatrix}$$

Aplicand relațiile de simetrie ale lui Kleinman, matricea de mai sus se poate reduce la forma:

$$\mathbf{d}_{ijk} = \begin{bmatrix} \mathbf{d}_{11} & \mathbf{d}_{12} & \mathbf{d}_{13} & \mathbf{d}_{14} & \mathbf{d}_{15} & \mathbf{d}_{16} \\ \mathbf{d}_{16} & \mathbf{d}_{22} & \mathbf{d}_{23} & \mathbf{d}_{24} & \mathbf{d}_{14} & \mathbf{d}_{12} \\ \mathbf{d}_{15} & \mathbf{d}_{24} & \mathbf{d}_{33} & \mathbf{d}_{23} & \mathbf{d}_{13} & \mathbf{d}_{14} \end{bmatrix}$$

Polarizarea nelineară poate fi scrisă sub formă matriceală utilizând tensorul d_{il} și, dupa caz, soluțiile ecuațiilor (24), (25) atunci expresia generală a polarizarii nelineare pentru SHG de tip I este:

$$P(2\omega) = 2d_{eff} \cdot E^2(\omega),$$

expresie ce defineste coeficientul nelinear deff.

Considerațiile de simetrie punctuală determină o noua reducere a tensorului d_{ijk} . Tinând cont de faptul că monocristalele LnCOB au structură monoclinică de clasa *m*, noul tensor se reduce la 6 elemente independente:

$$\mathbf{d}_{ijk} = \begin{bmatrix} \mathbf{d}_{11} & \mathbf{d}_{12} & \mathbf{d}_{13} & \mathbf{0} & \mathbf{d}_{31} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{d}_{32} & \mathbf{0} & \mathbf{d}_{12} \\ \mathbf{d}_{31} & \mathbf{d}_{32} & \mathbf{d}_{33} & \mathbf{0} & \mathbf{d}_{13} & \mathbf{0} \end{bmatrix}$$

Coeficientul nelinear efectiv are forme diferite în funcție de tipurile de acord de fază (tabel 5)

Plan principal	Tipul I	Tipul II
XY	$d_{13} \sin \phi$	$d_{31}\sin^2\!\varphi + d_{32}\cos^2\!\varphi$
YZ	$d_{13}\sin^2\theta + d_{12}\cos^2\theta$	d ₃₁ sinθ
ZX	$d_{12}\cos\theta$ - $d_{32}\sin\theta$	0

Tabel 5. Expresia coeficienților nelineari efectivi ai oxiboratilor LnCOB pentru SHG

Cele 6 elemente independente ale matricii pot fi calculate sau determinate experimental. În literatura de specialitate au fost publicate diferite masurători și/sau calcule concordante ale coeficientilor d_{ij} efectuate pe LnCOB [41 - 43]. Pentru coeficienții d_{eff} în afara planelor principale, Wyncke și Bréhat [27] au explicat ce metodă poate fi adoptată.

II.2.4.2.Coeficienții nelineari ai YCOB

Cunoașterea coeficienților nelineari d_{il} permit evaluarea eficacității de dublaj în orice configurație de acord de fază. Experimental, două tehnici permit evaluarea coeficientilor d_{il} : metoda franjelor a lui Maker [44] și măsuratorile directe absolute ale coeficienților d_{eff} în configurații de acord de fază. Este de asemenea posibil calculul teoretic al acestor coeficienți pe baza modului de aranjare al atomilor la scară microscopică [45]. În tabelul 6, sunt prezentate cele mai recente și probabil cele mai fiabile valori măsurate ale coeficienților d_{il} ai YCOB.

Tabel 6: Coeficienții nelineari d_{il} ai YCOB [46].

d ₁₁ (pm/V)	d ₁₂ (pm/V)	d ₁₃ (pm/V)	d ₃₁ (pm/V)	d ₃₂ (pm/V)	d ₃₃ (pm/V)
0,155	0,235	-0,59	-0,30	1,62	-1,20

Subliniem valoarea foarte mare a coeficientului d_{32} , valoare care explică de ce coeficientul nelinear efectiv (d_{eff}) este mai mare în cazul acordului de faza de tip I în planul ZX ($d_{eff} = d_{12}\cos\theta - d_{32}\sin\theta$) decât în planul XY ($d_{eff} = d_{13}\sin\varphi$).

II.3. Metoda de creștere Czochralski

Pentru aplicațiile optice vizate în cadrul tezei, obținerea de monocristale de calitate optică este indispensabilă. Actual, creșterea cristalelor prin metoda Czochralski este una dintre metodele industriale cele mai utilizate la scară internațională. Printre altele, această metodă este utilizată pentru creșterea cristalelor de siliciu sau germaniu, care reprezintă o piață economică uriașă. De asemenea, metoda Czochralski este utilizată pentru creșterea unor monocristale oxidice cu aplicatii importante în diverse domenii economice sau stiintifice, cum sunt de exemplu cristalele rubin (Al₂O₃: Cr) și YAG (Y₃Al₅O₁₂) [47], pure sau dopate cu diverși ioni. Metoda Czochralski face parte din metodele de creștere a cristalelor din topitură și este aplicabilă compușilor cu topire congruentă (compoziția în stare de topitură este aceeași cu compoziția în stare solidă). Alte două metode reprezentative pentru creșterile din topitură sunt metodele Kyropoulos si Bridgman. Metoda Czochralski diferă de acestea din urmă prin faptul că interfața lichid - solid nu migrează, cristalul format fiind extras treptat din topitură.

II.3.1. Principiul metodei

Cunoscuta din 1918, metoda de creștere Czochralski constă în tragerea pe verticală în sus a cristalului din topitura conținută într-un creuzet (figura 11).



Fig. 11. Schema montajului utilizat pentru creșterea cristalelor prin metoda Czochralski.

În cazul materialelor (în special oxidice) utilizate pentru aplicații laser, tehnica Czochralski este singura care permite obținerea de cristale cu dimensiuni mari (diametre și lungimi de până la câteva zeci de centrimetrii) și calitate optică suficientă. Principiul său de funcționare este realativ simplu. Materialul sinterizat inițial este încălzit și topit într-un creuzet și apoi un germene monocristalin (sau în lipsa acestuia o tijă de iridiu sau de platină) este coborât treptat către centrul suprafeței topiturii și pus în contact cu aceasta. Lichidul (topitura) urcă prin capilaritate în lungul germenului, formând un menisc ce determină apariția unei interfețe triple lichid – solid - gaz. Germenul este apoi tras încet în sus, cu viteze de ordinul a 1 mm/h, pentru formarea monocristalului. Pe toată durata creșterii se menține rotația monocristalului cu dublul scop de omogenizare a topiturii și totodată de control al formei interfeței solid – lichid [48].

Dacă principiul de elaborare a monocristalului este relativ simplu, utilizarea metodei necesită echipamente sofisticate și un control precis al tuturor parametrilor termici. În spatele acestei aparente simplitați se ascunde o punere în aplicare destul de scumpă și delicată, din cel puțin două motive.

Primul constă în faptul că majoritatea acestor oxizi au un punct de topire ridicat, în unele cazuri de până la aproximativ 2000°C (1940°C in cazul YAG [49], de exemplu). Acest lucru necesită găsirea unei metode de încălzire pentru a ajunge la astfel de temperaturi. Cea mai eficientă tehnică este de a folosi un creuzet conductor din punct de vedere electric, încălzit prin inducție electromagnetică. Pentru a face acest lucru, creuzetul este plasat într-o bobină alimentată de un generator de inducție de înaltă frecvență (HF) de putere. Un astfel de dispozitiv este în sine costisitor. Oxiborații Y_{1-x}R_xCa₄O(BO₃)₃ (R = Sc, Lu) pe care vrem să-i obținem au temperaturi de topire apropiate de 1500°C. Încălzirea prin inducție este bine

adaptată pentru a se atinge aceste temperaturi. Din punct de vedere al creuzetului, acesta trebuie să aibă un punct de topire cu cel putin 200 - 300°C mai ridicat decât al cristalului de crescut (pentru a nu se topi înaintea materialului sinterizat și pentru evitarea deteriorării sale rapide) și să fie chimic inert fată de compusul topit. Pentru oxizii (sau amestecul de oxizi) care au un punct de topire relativ scăzut (< 1400°C) pot fi folosite creuzete de platină, dar în cele mai multe cazuri, doar creuzetele de iridiu pot fi folosite, ca urmare a punctului de topire ridicat al acestui metal (2446° C [50]). Iridiul este metal prețios extrem de scump (aproximativ 5500 € pentru un creuzet cu diametrul de 30 mm și înaltime de 30 mm, cum sunt cele utilizate în cadrul laboratorului nostru). Mai mult decât atât, iridiul oxideaza foarte puternic în aer la temperatură înaltă, ceea ce impune realizarea creșterei cristalelor oxidice necesită prezența de urme de oxigen în atmosfera de creștere pentru evitarea fenomenelor de nestoichiometrie. Prin urmare, este inevitabilă uzarea creuzetelor de iridiu prin oxidare în timpul cresterii.

A doua dificultate constă în obținerea unui cristal cu un profil cât mai regulat posibil: variațiile diametrului cristalului în cursul creșterii determină apariția tensiunilor și a defectelor în cristal. Bazat pe considerente de termodinamică și mecanică a fluidelor, s-a arătat ca aceste variații în diametru sunt legate de variațiile de temperatură 1a interfața solid-lichid [48]. În consecință, este absolut necesară exercitarea unui control constant asupra procesului de cristalizare prin varierea temperaturii creuzetului. Primul tip de control, propus în literatura de specialitate, constă în măsurarea temperaturii meniscului prin pirometrie optică [51]. O altă abordare constă în imagistica meniscului [52]. Această tehnică este totuși dificil de utilizat (cristalul este privit oblic iar meniscul pare eliptic) și mai puțin sensibilă. Metoda care oferă cele mai bune rezultate se bazează pe cântărire suficient de sensibil permite obținerea de monocristale perfect regulate. Totodată, trebuie menționat că în scopul reducerii pierderilor de căldură și a asigurării unui răspuns mai bun al sistemului creuzet-topitură-cristal la o variație a puterii generatorului de alimentare, sunt utilizate diverse elemente refractare ce înconjoară creuzetul și cristalul în cursul creșterii (figura 11).

Principalele avantaje ale metodei ce creștere Czochralski sunt:

- adaptabilitate la o mare varietate de cristale;

- oferă o vedere directă a cristalului și a topiturii în timpul creșterii;
- lipsa contactului dintre creuzet și cristal;
- facilitează dopajul cristalelor;

- viteză de creștere mare (de ordinul milimetrilor/oră);
- posibilitatea de a obține monocristale mari și de calitate optică.

II.3.2. Etapele de creștere

Materialul de pornire (compusul) este preparat prin reacție în stare solidă a oxizilor și/sau a carbonaților respectivi. Pentru a se asigura o stoichiometrie cât mai apropiată de compoziția dorită, pierderile prin calcinare a diferiților reactivi sunt de asemenea luate în considerare. De exemplu, prin compararea cântăririlor fiecărui component la diferite temperaturi, în cazul compușilor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$, am decis să introducem înainte de reacție un exces de carbonat de calciu (1,01%) și oxid de bor (1.025%). Pentru ceilalți reactivi (Y_2O_3 , R_2O_3 și B_2O_3), pierderile prin calcinare sunt neglijabile. Astfel, materialul de pornire este constituit din compusul chimic deja format în urma calcinării. Procesul de sinterizare nu permite o densificare foarte bună, compusul format fiind încă relativ poros.

Fiecare creștere de monocristale prin metoda Czochralski comportă opt etape: - <u>Umplerea creuzetului</u>: "la rece", creuzetul este umplut cu materialul sinterizat relativ poros. Odată topit, materialul ocupă aproximativ jumătate din volumul creuzetului. În concecință, această primă umplere poate fi urmată de una sau mai multe umpleri "la rece" (după ce montajul a fost răcit la temperatura camerei), sau de o umplere "la cald" a creuzetului prin turnarea materialului suplimentar necesar direct în topitura lichidă.

- <u>Realizarea contactului germene - topitură (amorsarea)</u>: germenul în rotație este încet apropiat de suprafața topiturii. Dacă temperatura topiturii este prea mare, germenul se topește și poate determina ruperea contactului acestuia cu topitura. În schimb, daca temperatura este prea scăzută, va avea loc o cristalizare rapidă în jurul germenului inițial care va induce crearea de noi germeni și implicit o creștere policristalină. Acest ultim caz, este relativ ușor de evitat, deoarece după punerea în contact are loc formarea unei pojghițe la suprafața topiturii ușor vizibilă. În consecință, este necesară găsirea unei temperaturi intermediare a topiturii. În acest caz, lichidul urcă prin capilaritate în jurul germenelui și formeaza un menisc, iar germenele creează dedesubtul său un punct rece în care va avea loc cristalizarea.

- <u>Rafinarea cristalului</u>: procesul de rafinare al cristalului constă în creșterea un cristal cilindric cu un diametru mai mic sau egal cu cel al germenului inițial, astfel încât să se elimine toți germenii paraziți ce pot apare în timpul punerii în contact cu topitura (a se vedea figura 12)



Fig. 12. Profilul cristalului și etapele de creștere ale cristalelor prin metoda Czochralski.

- <u>Umărul cristalului</u>: această etapă constă în creșterea progresivă a diametrului cristalului pâna se ajunge la valoarea dorită a acestuia. Forma cristalului după această etapă este un trunchi de con.

- <u>Corpul cristalului</u>: diametrul este menținut constant pe tot parcursul acestei etape de creștere astfel încât se obține un cilindru din care sunt extrase parțile utile.

- <u>Piciorul cristalului</u>: această etapă este opusă etapei în care a fost creat umărul cristalului. Diametrul cristalului este redus treptat, astfel încât să fie redusă la minim zona de contact dintre topitură și cristal. Atunci când contactul dintre cristal și topitura este întrerupt, cu cât dimensiunea interfaței cristal - topitură este mai mare, cu atât cristalul suferă un șoc termic mai mare. Eventual, desprinderea cristalului poate avea loc chiar în cursul acestei etape.

- <u>Desprinderea cristalului</u>: în cazul în care desprinderea nu a avut loc natural în timpul formării piciorului, viteza de creștere a cristalului este crescută manual până la ruperea contactului dintre cristal și topitură. În continuare, întregul sistem este răcit foarte lent până la temperatura camerei.

- <u>Coacerea cristalului</u>: în cele din urmă, cristalul recuperat este copt pentru o perioadă de minim 24 h la o temperatură cu 150 - 200°C mai mică decât temperatura sa de topire pentru relaxarea tensiunilor interne (figura 15). Totodată, coacerea cristalului limitează formarea de fisuri în timpul tăierii și/sau polisării acestuia. Etapa crucială a acestui tratament termic este răcirea cristalului. Aceasta trebuie facută extrem de lent, pentru a lăsa timp tensiunilor interne existente de a se relaxa și totodată pentru a evita crearea altora noi. După încheirea acestei ultime etape, cristalul obținut poate fi tăiat, polisat și utilizat în diverse experimente. In figura 13 este prezentat tratamentul termic utilizat pentru coacerea cristalelor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$.



Fig. 13. Tratamentul termic utilizat pentru coacerea cristalelor Y_{1-x}R_xCa₄O(BO₃)₃.

Optimizarea montajului termic, a vitezelor de tragere și de rotație, a profilului cristalului, a atmosferei de creștere, etc... sunt esențiale pentru obținerea unor cristale de calitate.

II.3.3. Parametrii de creștere

Calitatea chimică, cristalină și optică a materialelor cu aplicații laser trebuie să fie perfectă. Impuritățile, precipitările, bulele, clivajele etc. conduc la absorbții reziduale, formarea de centrii de împraștiere sau centrii de culoare care afectează caracteristicile optice ale cristalului. Dacă, în general, creșterea cristalelor prin metoda Czochralski implică controlul unei serii întregi de parametrii de creștere, obținerea unor cristale de calitate necesită optimizarea tuturor acestor parametrii. În continuare, nu vom detalia acești parametrii sau elabora diverse modele în scopul evitării fiecărui posibil defect, ci vom prezenta o imagine de ansamblu a tipurilor de defecte și a masurilor ce trebuiesc luate in vederea evitării acestora.

Tensiunile termice și mecanice (de exemplu dizlocațiile) determinate de proprietățile inerente ale cristalului și de structura sa, pot conduce la apariția clivajelor. În mod similar, diferența dintre vitezele de creștere pe diferite direcții cristalografice pot induce apariția fațetelor. Aceste plane a căror energie de suprafață este minimă sunt de multe ori gazda altor defecte (segregarea dopanților sau a impurităților). Fațetele și defectele generate de către acestea pot fi eliminate prin prezența unor gradienți termici mari, dar ținând cont de tensiunile interne determinate de astfel de gradienți, este de preferat o alta metodă și anume creșterea cu interfață solid - lichid plană.

Formarea bulelor de gaz sau a incluziunilor solide în monocristalele oxidice crescute prin metoda Czochralski este foarte frecventă [55]. Mai multe studii au evidențiat mecanismele de formare a lor prin captarea de impuritați lichide sau gazoase [56]. În general, captarea de gaze dizolvate în topitură este influențată, de asemenea, de forma interfeței solidlichid. O modalitate de a evita acest fenomen constă în reducerea vitezei de tragere, menținând în același timp o interfață plană sau ușor convexă. Alegerea diametrului cristalului și a vitezei de rotație intervine de asemenea, în mod inevitabil, în mecanismul de formare a bulelor.

Interfața solid-lichid-vapori este instabilă [48], astfel încât o mică schimbare a temperaturii topiturii induce imediat o migrație a interfeței triple. O astfel de migrație modifică diametrul cristalului ceea ce determină apariția de defecte și tensiuni în masa cristalină. În consecință, calitatea monocristalului este strâns legată de finețea reglajelor termice. Soluția care oferă cele mai bune rezultate constă în cântărirea cristalului pe tot parcursul creșterii.

II.3.3.1. Parametrii de tragere a cristalului

În funcție de proprietațile specifice, unele cristale trebuie crescute foarte rapid pentru a evita formarea defectelor, iar altele, dimpotrivă, necesită o creștere foarte lentă pentru a fi de bună calitate. Parmetrii de tragere sunt diametrul creuzetului, viteza de tragere și viteza de rotație. Primii doi parametri permit calculul vitezei de cristalizare la orice moment. Viteza de cristalizare (V_c) depinde de viteza de tragere a cristalului și de scăderea nivelului topiturii din creuzet:

$$V_{c} = \frac{V_{r}}{1 - \frac{\rho_{s}}{\rho_{1}} \cdot \frac{r^{2}}{R_{c}^{2}}}$$
(30)

unde V_r și V_c sunt viteza de tragere și, respectiv, de cristalizare, ρ_s și ρ_l sunt densitatea de material în stare solidă și, respectiv, lichidă, r este raza cristalului iar R_c este raza creuzetului. Creșterea în greutate într-o perioadă de timp Δt depinde de această viteză de cristalizare, de diametrul cristalului și de densitatea cristalului în stare solidă.

Viteza de rotație a cristalului influențează puternic calitatea acestuia și oferă posibilitatea de a exercita un control direct asupra întregului proces. Acest lucru este benefic din mai multe puncte de vedere. Prima utilitate a vitezei de rotație constă în eliminarea abaterior inevitabile de la simetria termică a sistemului [48]. Astfel, simetria de revoluție a

procesului este îmbunătățită, permițând obținerea de cristale cu secțiune circulară. Al doilea efect benefic este mult mai subtil. Cristalul aflat în rotație antrenează o parte din topitură odată cu mișcarea sa, determinând o modificare locală a curenților de convecție naturali. Această modificare are ca efect schimbarea formei interfeței solid-lichid, iar efectul de modificare este cu atât mai mare cu cât diametrul cristalului și viteza sa de rotație sunt mai mari.

Pentru un diametru constant al cristalului, la o viteză de rotație scăzută a cristalului, doar curenții de convecție sunt prezenți în topitură, iar forma interfeței solid-lichid este convexă (figura 14 a) [57, 58]. La o rotație mai rapidă a cristalului, are loc o aspirație către interfața solid-lichid a lichidului (topiturii) de sub cristal. Lichidul aspirat este apoi ejectat tangențial la suprafața cristalului, contrar curenților de convecție naturali. Efectul asupra interfaței solid-lichid, rezultat din compunerea curenților forțati induși de rotația cristalului și curenții de convecție, va fi de diminuarea convexitatii acesteia. Pentru o viteză de rotație mai mare, care să poată compensa perfect curenții de convecție naturali, interfața solid-lichid devine plană (figura 14 b).



Fig. 14. Schema curenților de convecție în topitură.
(a) rotații lente, interfață convexă;
(b) rotație ideală, interfață plană;
(c) rotații rapide, interfață concavă;

În cele din urmă, dacă rotația este accelerată în continuare, curenții de convecție forțați devin preponderenți iar interfața solid-lichid devine concavă (figura 14 c). Astfel, prin modificarea vitezei de rotație, este posibilă obținerea formei de interfață dorită. În practică, a fost constatat că interfața de creștere plană este în general instabilă [59]. Prin urmare, valoarea vitezei de rotație trebuie selectată astfel încât forma interfeței solid-lichid indusă să fie ușor convexă.

II.3.3.2. Încorporarea dopantului

Un alt fenomen care joacă un rol fundamental în creșterea moncristalelor este încorporarea dopantului (Sc³⁺ sau Lu³⁺ în cazul nostru) în matricea gazda (YCOB). În această privință, trebuie ținut cont de un fenomen foarte comun în procesul de cristalizare al moncristalelor dopate: segregarea dopantului. În general, dopantul prezintă o afinitate mai mult sau mai puțin pronunțată pentru cristal sau pentru topitură. Pentru caracterizarea acestei afinitați, este definit coeficientul de segregare ca fiind:

$$k = \frac{C_s}{C_1}$$
(31)

unde C_s și C_1 sunt concentrațiile dopantului în solid (cristal) și, respectiv, lichid (topitură). Pentru k < 1, dopantul se acumulează în lichid și concentrația acestuia în solid este mai mică decât cea așteptată. Prin urmare, lichidul este îmbogățit în dopant pe parcursul creșterii. Implicit, solidul format este de asemenea îmbogățit în dopant, rezultatul final constând într-o variație crescătoare a concentrației de dopant a cristalului pe toata lungimea sa. Acest rezultat este cuantificat de ecuația următoare [8, 48]:

$$C_{s} = kC_{0}(1-g)^{k-1}$$
(32)

unde C₀ este concentrația de dopant inițiala a topiturii iar g este fracția de lichid cristalizat.



Fig. 15. Evoluția concentrației de dopant în cristal.

Pe parcursul creșterii cristalului, fracția de lichid cristalizat g crește, iar pentru k < 1, C_s crește de asemenea (figura 15). În cazul în care gradientul de concentrație corespunzător este prea mare, unele părți ale cristalului vor fi inutilizabile, compoziția lor fiind foarte îndepartată de compozițiă optimă. În cazul ideal, k = 1, distribuția dopantului este uniformă pe toata lungimea cristalului și concentrația este egală cu concentrația de dopant din topitură. În consecință, metoda Czochralski necesită un studiu succint de omogenitate pentru a se asigura o compoziție cât mai uniformă a cristalului crescut. În acest sens, este interesant de cunoscut influența parametrilor de creștere asupra omogenitații cristalului. În particular, rotația cristalului pe tot parcursul creșterii joacă iarași un rol important. Rotațiă are efectul de a crea în vecinătatea interfeței solid-lichid un strat dublu de difuzie termică și de materie [60]. Fenomenele de transport în vecinătatea interfeței sunt pur difuzive. Grosimea stratului dublu de difuzie a dopantului este dată de relatia:

$$\delta = 1.6 * D^{1/3} v^{1/6} \Omega^{-1/2}$$
(33)

unde D este coeficientul de difuzie, v este vîscozitatea cinematică a lichidului și Ω este viteza de rotație a cristalului.

În aceste condiții, rezolvarea ecuației de difuzie (legea a doua a lui Fick) conduce la o descriere în care coeficientul de segregare efectivă se exprimă în functie de valoarea sa termodinamică:

$$k_{eff} = \frac{k}{k + (1 - k) \exp\left(-\frac{v_c \delta}{D}\right)}$$
(34)

Principala consecință a acestei relații este faptul că încorporarea dopantului depinde de condițiile de creștere. În primul rând, viteza de rotație permite controlul grosimii stratului dublu: valori mari ale vitezei de rotatie determină valori mici ale lui δ , iar k_{eff} tinde către k. Viteza de cristalizare v_c joacă de asemenea un rol important: orice variație a acestei viteze determină o variație a coeficientului de segregare efectiv.

II.4. Sinteza și creșterea monocristalelor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (R = Sc, Lu) II.4.1. Sinteza compușilor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (R = Sc, Lu)

O serie de compuşi policristalini de tipul $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ ($Y_{1-x}R_xCOB$) cu parametrul compozițional x = 0.0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 si 0.50 au fost sintetizați prin reacție în stare solidă. Materiile prime utilizate pentru sintetizarea compuşilor respectivi au fost pulberi de Y_2O_3 , CaCO₃, B_2O_3 , Lu₂O₃ şi Sc₂O₃ de puritate cel puțin 99.99%. Ca urmare a higroscopicității ridicate a B_2O_3 , inițial s-a realizat topirea acestuia (pentru a se elimina apa absorbită) iar după solidificare a fost păstrat într-o incintă vidată pâna la utilizare. Astfel pregătite, materiile prime au fost cântarite în acord cu reacția chimică

 $(1-x)/2 Y_2O_3 + (x/2) R_2O_3 + 4 CaCO_3 + 1.5 B_2O_3 \rightarrow Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3 + 4 CO_2^{\uparrow},$

amestecate intim prin mojarare și presate sub formă de pastile. Conform graficului de temperatură prezentat în figura 16, pastilele obținute au fost încălzite până la temperatura de 900°C și menținute timp de 12 ore la această temperatură pentru a se realiza descompunerea CaCO₃. Pastilele ceramice obținute după acest prim tratament termic, au fost din nou măcinate, pastilate și încălzite și menținute la temperatura de 1350°C timp de 36 ore.



Fig. 16. Tratamentul termic utilizat pentru sinteza compuşilor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$.

În scopul determinării domeniilor de congruență a soluțiilor solide Y_{1-x}R_xCOB, compușii policristalini Y_{1-x}R_xCa₄O(BO₃)₃ sintetizați au fost investigați prin măsuratori de difracție de raze X pe pulberi ale compușilor respectivi. Spectrele de raze X au fost înregistrate la temperatura camerei cu ajutorul unui difractometru Bruker - AXS tip D8 ADVANCE, echipat cu tub de raze X cu anod de Co ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.78897$ Å, $\lambda_{K\alpha 2} = 1.79285$ Å). A fost investigat un domeniu de măsura $2\theta = 10^{\circ} - 70^{\circ}$, iar pasul și timpul de măsura au fost 0.01° și, respectiv, 10 s. În cazul compuşilor $Y_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$, diagramele obținute (figura 17) demonstrează că aceștia sunt monofazici pentru un conținut de Sc mai mic sau egal cu 20%, iar compuşii cu un conținut de Sc mai mare de 20% conțin două faze minore parazite (suplimentare) $Ca_3B_2O_6$ și CaO. Identificarea fazelor suplimentare s-a făcut pe baza liniilor de difracție specifice acestora [61]. În consecință, putem afirma că topirea compuşilor $Y_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ cu parametrul compozițional $x \le 0.2$ este congruentă, iar compuşii cu x > 0.2 prezintă o îndepărtare de la comportamentul congruent la topire ce ar putea induce dificultăți suplimentare la creșterea lor.



Fig. 17. Spectrele de difractie de raze X pe pulberi ale compuşilor $Y_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$. Peak-urile marcate cu semnul "•" reprezintă liniile de difracție caracteristice fazei parazite $Ca_3B_2O_6$, iar cele marcate cu semnul "•" aparțin fazei parazite CaO.

Diagramele de difracție de raze X obtinute pe pulberi ale compușilor $Y_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$ sintetizați (figura 18) evidențiazăa că aceștia sunt monofazici pentru un conținut de Lu mai mic sau egal cu 30%, iar compușii cu un conținut de Lu mai mare de 30 % conțin, de asemenea, două faze minoritare parazite Y_2O_3 și CaO. Identificarea fazelor suplimentare s-a realizat pe baza peak-urilor de difracție caracteristice acestora [62]. Rezultatele obținute stabilesc că topirea compușilor $Y_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$ cu parametrul

compozițional x \leq 0.30 este congruentă, iar compușii cu x > 0.30 prezintă topire necongruentă cu formarea fazelor parazite minoritare Y₂O₃ și CaO.



Fig. 18. Spectrele de difracție de raze X pe pulberi ale compușilor $Y_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$. Peak-urile marcate cu semnul "•" reprezinta liniile de difracție caracteristice fazei parazite Y_2O_3 , iar cele marcate cu semnul "•" aparțin fazei parazite CaO.

II.4.2. Creșterea monocristalelor Y_{1-x}R_xCa₄O(BO₃)₃ prin metoda Czochralski

Cinci monocristale cu compoziții ale materiilor prime sintetizate $Y_{0.8}Lu_{0.2}Ca_4O(BO_3)_3$, $Y_{0.7}Lu_{0.3}Ca_4O(BO_3)_3$, $Y_{0.6}Lu_{0.4}Ca_4O(BO_3)_3$, $Y_{0.8}Sc_{0.2}Ca_4O(BO_3)_3$ si $Y_{0.7}Sc_{0.3}Ca_4O(BO_3)_3$ au fost crescute din topitură prin metoda Czochralski. Compușii respectivi au fost sintetizați prin reacție în stare solidă în condiții identice cu cele prezentate în subcapitolul II.4.1. Creșterile au fost realizate din creuzete de iridiu cu dimensiuni de 30 mm diametru și 30 mm lungime, în atmosferă de N₂. Pentru inițierea creșterii monocristalelor au fost utilizate amorse monocristaline de YCOB pur orientate după direcția <010>. Vitezele de tragere și rotație folosite au fost cuprinse între 0.8 și 1 mm/h și, respectiv, între 25 și 30 rpm. Fiecare crestere a durat 2 zile și aproximativ 20% din topiturile respective au fost convertite în monocristale. Temperaturile de creștere, măsurate cu ajutorul unui pirometrul optic, au fost 1510 \pm 10°C. Gradientul de temperatură, imediat deasupra topiturii, a fost de aproximativ 30 - 40°C/cm. Pentru a se realiza răcirea cristalelor crescute de la temperatura de creștere până la temperatura camerei, a trebuit avută în vedere existența planelor ușor clivabile (-2 0 1) și (0 1 0). Mai mult, deoarece razele ionice ale Sc³⁺ (0.75Å) și Lu³⁺ (0.86Å) [63] sunt semnificativ mai mici decât cea a ionilor Y³⁺ (0.9Å), răcirea monocristalelor s-a facut foarte lent pentru a se minimiza excesul de stres din cristale și totodată pentru a se elimina posibilitatea fisurării acestora. Viteza de răcire găsită ca fiind cea mai adecvată a fost de 30°C/oră și a fost folosită în cazul tuturor monocristalelor crescute. În figura 19, sunt prezentate monocristalele Y_{1-x}R_xCa₄O(BO₃)₃ crescute.



Fig. 19. Monocristale $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ crescute: (a) $Y_{0.8}Lu_{0.2}Ca_4O(BO_3)_3$ și $Y_{0.6}Lu_{0.4}Ca_4O(BO_3)_3$, (b) $Y_{0.7}Lu_{0.3}Ca_4O(BO_3)_3$, (c) $Y_{0.8}Sc_{0.2}Ca_4O(BO_3)_3$, (d) $Y_{0.7}Sc_{0.3}Ca_4O(BO_3)_3$.

După cum se poate observa, acestea sunt transparente, incolore și au calitate optică foarte bună. Cristalele obținute sunt stabile din punct de vedere chimic, nehigroscopice și prezintă proprietăți mecanice bune ce permit tăierea și polisarea lor cu ușurință. Tipic, ele au dimensiuni de aproximativ 15 mm diametru și 30 mm lungime. În scopul relaxării tensiunilor interne și a evitării apariției de fisuri în timpul tăierii sau a polisării, toate cristalele obținute au fost coapte conform tratamentului termic prezentat anterior. Morfologia de creștere în lungul axei Y a cristalelor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ este rombică (Fig. 20). Dezvoltarea fațetelor naturale de tip {201} și {202} oferă informații importante privind orientarea și tăierea probelor monocristaline dupa diverse direcții cristalofizice.



Fig. 20. Morfologia de creștere a monocristalelor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ în lungul direcției de creștere <010> (axa cristalofizică Y).

II.4.3. Caracterizarea structurală și analiza compozițională a monocristalelor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$

În general, monocristalele $LnCa_4O(BO_3)_3$ - LnCOB (Ln = Y, Gd) cristalizează în sistemul monoclinic având grupul de simetrie spațial Cm. Monocristalele din familia LnCOB sunt cristale NLO biaxiale negative având numarul de formule din celula unitate Z = 2 [64]. Singurul element de simetrie în celula unitate este un plan "oglindă" perpendicular pe axa b (figura 21 a). În cazul monocristalului YCOB, parametrii celulei unitate sunt: a = 8.077 Å, b = 16.0194 Å, c = 3.5308 Å şi $\beta = 101.167^{\circ}$ [28]. În structura LnCOB există un singur tip de poziții de Ln şi câte două tipuri de poziții de calciu şi bor: Ca1, Ca2 şi, respectiv, B1 şi B2. În raport cu numarul de atomi de oxigen aflați în coordinație, pozițiile de Ln şi Ca2 sunt în coordinație 8, pozițiile de Ca1 sunt în coordinație 6, iar pozițiile de B1 şi B2 sunt în coordinație 4. Un fragment din structura LnCOB împreună cu legăturile cation-oxigen este prezentat în figura 21 b. De remarcat este faptul că atât în cazul cationilor Ln^{3+} cât şi al cationilor Ca^{2+} situați în poziții de Ca2, două dintre cele 8 legaturi cu atomii de oxigen aflați în coordinație (cele marcate cu linie întreruptă în figura 21 b), se realizează la distanțe mai mari decât distanțele dintre cationii în discuție și primii cationii B^{3+} situați în poziții de B1 (> 3.19 Å) şi, respectiv, B2 (> 2.87 Å).

EFECTE DE DEZORDONARE CATIONICĂ IZOVALENTĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR OPTICE NELINEARE



Fig. 21a. Celula elementară a monocristalelor LnCOB, Ln = (Y, Gd, La).



Fig. 21b. Fragment din structura LnCOB împreună cu legaturile cation-oxigen.

Studiile anterioare [65-68] au arătat că în cristalele LnCOB există o dezordine statistică de ocupare între ionii Ln^{3+} și ionii Ca^{2+} situați în poziții de Ca1 (o parte minoritară de ioni Ln^{3+} ocupă poziții de Ca1 și o mică parte de ioni Ca^{2+} ocupă poziții de Ln). În structura LnCOB, cationii trivalenți $R^{3+} = (Lu^{3+}, Sc^{3+})$ substitue parțial ionii Ln^{3+} și ocupă majoritar poziții de Ln și minoritar poziții de Ca1. În cazul cristalelor GdCOB, pe baza rafinamentelor structurale efectuate pe monocristale de tip $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$, a fost demonstrată existența unei dezordini statistice de ocupare relativ mare a pozițiile de Gd și, respectiv, Ca1 [68]. Totodată, a fost evidențiat faptul că gradul de dezordine crește odată cu creșterea diferenței de rază ionică dintre ionul Gd^{3+} și ionul substituent R^{3+} . De asemenea, a fost stabilit procentul de ocupare al pozițiilor de Gd cu ioni Ca^{2+} ca fiind cuprins intre 15 și 17% în cazul substituției cu ioni Lu^{3+} și, respectiv, între 23 și 27%, în cazul substituției cu ioni Sc^{3+} .

Experimente de difracție de raze X au fost efectuate pe pulberi obtinute din monocristalele $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ crescute. A fost utilizat același difractometru Bruker-AXS tip D8 ADVANCE folosit și în cazul măsurătorilor pe pulberi ale compusilor sintetizati. Domeniul de măsură investigat a fost $2\theta = 12^\circ - 102^\circ$, iar pasul și timpul de măsură au fost 0.01° și, respectiv, 25 s. Spectrele de difracție obtinute au fost analizate prin metoda Rietveld [69] folosind programul TOPAS V2.1 [70]. Metoda se bazează pe analiza profilului imaginii de difracție și face posibilă determinarea structurii cristaline din datele de difractie de raze X. Rafinarea structurală a fost inițiată plecând de la grupul spațial Cm și coordonatele atomice ale cristalului YCa₄O(BO₃)₃ [28]. În figura 22 sunt prezentate spectrele de difracție măsurate (I_{obs}) și calculate (I_{calc}) pentru cristalele cu compozitii ale materiilor prime $Y_{0.7}Sc_{0.3}Ca_4O(BO_3)_3$ și $Y_{0.6}Lu_{0.4}Ca_4O(BO_3)_3$. Gradul de dezordine statistică de ocupare între ionii Y^{3+} și ionii Ca^{2+} situați în poziții de Ca1 a fost evaluat pentru ambele tipuri de cristale. Procentul de ocupare al pozitiilor de Y cu ioni Ca^{2+} este cuprins între 10 și 13% în cazul substituției cu ioni Lu^{3+} și intre 18 și 21% în cazul substituției cu ioni Sc^{3+} . Rezultatele obtinute sunt în deplin acord cu cele obținute în cazul cristalelor $Gd_{1-x}R_xCOB$ [68], dezordinea statistică de ocupare fiind mai mică în cristalele $Y_{1-x}R_xCOB$, ca urmare a micșorării diferenței de rază ionică dintre ionul Ln^{3+} (r_Y < r_{Gd}) și ionii substitueți R^{3+} .





Fig 22. Spectrele de difracție observate (I_{obs}) și calculate (I_{calc}) pentru monocristalele: a) $Y_{0.6}Lu_{0.4}Ca_4O(BO_3)_3$ și b) $Y_{0.8}Sc_{0.2}Ca_4O(BO_3)_3$.

Valorile parametrilor de celulă elementară rezultate în urma fitării datelor experimentale cu cele calculate pe baza analizelor Rietveld, sunt sumarizate în tabelul 7.

Cristal	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β[°]
$Y_{0.8}Lu_{0.2}Ca_4O(BO_3)_3$	8,0743	16,0163	3,5276	101,149
$Y_{0.7}Lu_{0.3}Ca_4O(BO_3)_3$	8,0732	16,0151	3,5265	101,156
$Y_{0.6}Lu_{0.4}Ca_4O(BO_3)_3$	8,0711	16,0132	3,5250	101,124
$Y_{0.9}Sc_{0.2}Ca_4O(BO_3)_3$	8,0683	16,0094	3,5243	101,176
$Y_{0.8}Sc_{0.3}Ca_4O(BO_3)_3$	8,0615	15,9921	3,5212	101,191

Tabel 7. Valorile parametrilor de celulă elementară rezultate din analiza Rietveld.

În scopul determinării compozițiilor chimice reale ale cristalelor crescute, au fost realizate analize compoziționale, pe pulberi din monocristalele respective, prin măsurători de spectrometrie de absorbție atomică. Rezultatele obținute sunt sumarizate în tabelul 8. Pe baza acestor rezultate, au fost stabilite și valorile coeficienților de segregare ai ionilor Lu^{3+} și Sc³⁺ în matricea YCOB ca fiind $k_{Lu} = 0.97 \pm 0.01$ și, respectiv, $k_{Sc} = 0.35 \pm 0.01$ [71].

Tabel 8. Compozitia reala a monocristalelor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$			
Compozitie materie prima	Compozitie cristal		
$Y_{0.8}Lu_{0.2}Ca_4O(BO_3)_3$	$Y_{0.81}Lu_{0.19}Ca_4O(BO_3)_3\\$		
$Y_{0.7}Lu_{0.3}Ca_4O(BO_3)_3$	$Y_{0.71}Lu_{0.29}Ca_4O(BO_3)_3\\$		
$Y_{0.6}Lu_{0.4}Ca_4O(BO_3)_3$	$Y_{0.61}Lu_{0.39}Ca_4O(BO_3)_3\\$		
$Y_{0.8}Sc_{0.2}Ca_4O(BO_3)_3$	$Y_{0.93}Sc_{0.07}Ca_4O(BO_3)_3$		
$Y_{0.7}Sc_{0.3}Ca_4O(BO_3)_3$	$Y_{0.89}Sc_{0.11}Ca_4O(BO_3)_3$		

EFECTE DE DEZORDONARE CATIONICĂ IZOVALENTĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR OPTICE NELINEARE

II.4.4. Investigarea defectelor structurale și compoziționale ale monocristalelor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$

La o inspectie vizuală, doar cristalul cu cel mai mare continut de ioni de Sc $(Y_{0.89}Sc_{0.11}Ca_4O(BO_3)_3)$, prezintă unele aglomerări de defecte volumice în zona centrală. Pentru a explica natura acestor defecte, s-a utilizat microscopia electronică prin transmisie (TEM). Pentru prepararea probelor au fost decupate fragmente din volumul cristalului cu continut de defecte, care apoi au fost apoi supuse unui proces de subțiere in doua etape:

i) subțiere mecanică, prin șlefuire plan paralela pe discuri diamantate flexibile cu granulatie variind de la 9 μ m pana la 0.5 μ m până la o grosime a probei de cca. 20 μ m; șlefuirea mecanică a fost încheiată printr-un polisaj fin pe suport de catifea utilizând o suspensie abraziva de SiO₂ cu granulatie de 25 nm;

ii) subțiere ionică, până la perforare cu fascicule ionice de Ar^+ utilizând o instalație de bombardament ionic Gatan PIPS. Ionii de Ar^+ au fost accelerați la o diferentă de potențial de 5 kV, iar unghiul de incidență al fasciculelor pe probă a fost de 10°. Proba a fost supusă unei mișcari de rotație în timpul bombardamentului ionic în vederea asigurarii unui proces de subțiere uniform.

Zonele din probă de interes pentru studiul de microscopie electronică sunt marginile orificiului creat prin bombardament ionic, regiuni în formă de pană cu grosime utilă până la aproximativ 300 - 400 nm. Probele obtinute au fost examinate utilizând microscopul electronic JEOL 200 CX operat la 200 kV. Dat fiind caracterul dielectric al materialului, observarea probei în microscopul electronic nu a putut fi posibilă decât după acoperirea probei subțiate cu un film subtire de carbon depus prin evaporare în arc utilizând instalația JEOL JEE 4C.

O imagine de microscopie electronică tipică pentru probele $Y_{0.89}Sc_{0.11}Ca_4O(BO_3)_3$ investigate este prezentată în figura 23 a. Diagrama de difracție de electroni pe arie selectată este prezentată in figura 23 c. Din măsurarea diagramei de difracție de electroni și indexarea acesteia pe baza structurii monoclinice a cristalului $Y_{0.89}Sc_{0.11}Ca_4O(BO_3)_3$ (grup de simetrie spațială Cm), rezultă că orientarea probei în fasciculul electronic este în lungul axului de zonă B = [102]. Imaginea TEM prezintă un contrast bogat în contururi de egală grosime care trădează un proces de subțiere neuniformă în fasciculul de ioni, ducând la o suprafață cu denivelari la scara micrometrica. Aceasta neuniformitate de subțiere nu se datorează însă procesului de subțiere descris anterior; ea poate fi explicată doar prin prezența în această regiune a cristalului a unor neomogenități, cel mai probabil neuniformități de ordin compozițional sau chiar nanocavități. Prezența unor astfel de defecte în cristalul $Y_{0.89}Sc_{0.11}Ca_4O(BO_3)_3$ ar avea ca efect o acumulare de stress în retea și un randament de pulverizare în fasciculul de ioni diferit de la o regiune la alta, la scala micrometrică.



Efectul subțierii neuniforme poate fi observat cu usurință în zonele cele mai subtiri ale probei din jurul orificiului creat prin bombardament ionic (figura 23b). În aceste regiuni, proba este suficient de subțire astfel încât denivelările de pe cele două fețe ale probei să strapungă proba dând naștere la mici orificii cu dimensiuni submicronice. Contururile întunecate din jurul acestor micro-orificii se datorează stresului din rețeaua cristalină din vecinătatea orificiilor. Nu se remarcă prezența unor defecte extinse (dislocații, defecte planare) în această regiune. Proba este omogenă din punct de vedere structural, așa cum reiese din diagramele de difractie de electroni care nu au evidențiat prezența nici unei alte faze cristaline suplimentare în probă.

Concluzionând, studiul de microscopie electronică efectuat pe fragmente extrase din volumul cristalului $Y_{0.89}Sc_{0.11}Ca_4O(BO_3)_3$, nu a pus în evidență prezenta unor defecte cristaline extinse. De asemenea, nu a fost evidențiată prezența unor faze cristaline suplimentare. Totuși, imaginile de microscopie electronică arată prezența unor posibile neomogenități compoziționale în probe la scală micrometrică (variații de stoichiometrie sau nanocavități), ce au ca efect o rată de pulverizare în fasciculele de Ar⁺ local variabilă.

II.4.5. Frecventele dublate in conditii de acord de faza necritic (NCPM) de tip I in monocristalele $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$

Valorile frecvențelor ce pot fi dublate în condiții de acord de fază necritic (NCPM) în monocristalele $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ au fost determinate experimental. Din fiecare cristal crescut a fost tăiat, polisat și orientat în axele cristalofizice câte un cub cu dimensiuni de 7mm x 7mm x 7mm. Un oscilator parametric optic (OPO) pompat cu armonica a treia a unui laser YAG: Nd pulsat a fost folosit ca sursă de radiație fundamentală (în IR apopiat) în scopul punerii în evidență a proceselor de dublare de frecvență în lungul axelor Y și Z (condiții de NCPM). Valorile experimentale ale lungimilor de undă ale caror frecvențe sunt dublate strict în condiții de NCPM de tip I, sunt sumarizate în tabelul 9. Pentru o mai bună comparație, valorile lungimilor de unda în NCPM de tip I caracteristice cristalului YCOB sunt de asemenea menționate în tabelul 9.

Cristal	In lungul axei Y (nm)	In lungul axei Z (nm)
YCa ₄ O(BO ₃) ₃	724	832
Y _{0.81} Lu _{0.19} Ca ₄ O(BO ₃) ₃	710.7	810.2
Y _{0.71} Lu _{0.29} Ca ₄ O(BO ₃) ₃	700.6	803.8
Y _{0.61} Lu _{0.39} Ca ₄ O(BO ₃) ₃	692.6	791.4
$Y_{0.93}Sc_{0.07}Ca_4O(BO_3)_3$	713.6	819.9
Y _{0.89} Sc _{0.11} Ca ₄ O(BO ₃) ₃	702.9	803.6

Tabel 9. Lungimile de undă ale căror frecvențe sunt dublate în condiții de NCPM de tip I în monocristalele $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$

În figurile 24 și 25 sunt prezentate dependentele lungimii de undă în NCPM (în lungul axei Y și în lungul axei Z) în funcție de parametrul compozițional x pentru SHG la temperatura camerei în cristalele de tip $Y_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$ (figura 24) și, respectiv, $Y_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ (figura 25). În toate graficele prezentate, ploturile corespunzatoare valorii x = 0 a parametrului compozitional x sunt caracteristice monocristalului YCa_4O(BO_3)_3.

CAPITOLUL II EFECTE DE DEZORDONARE CATIONICĂ IZOVALENTĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR OPTICE NELINEARE



Fig. 24. Variatia lungimii de undă în NCPM de tip I în funcție de parametrul compozițional x pentru SHG, la temperatura camerei, în cristalele Y_{1-x}Lu_xCa₄O(BO₃)₃: (a) în lungul axei Y, (b) în lungul axei Z.



Fig. 25. Variația lungimii de undă în NCPM de tip I în funcție de parametrul compozitinal x pentru SHG, la temperatura camerei, în cristalele Y_{1-x}Sc_xCa₄O(BO₃)₃: (a) în lungul axei Y, (b) în lungul axei Z.

Rezultatele obținute demonstrează că lungimea de undă în NCPM poate fi ajustată în mod continuu variind parametrul compozițional x. Astfel, SHG în condiții de NCPM de tip I poate fi realizată în monocristalele $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$, la temperatura camerei, pentru orice lungime de undă cuprinsă între 692.6 și 724 nm (în lungul axei Y) și, respectiv, între 791.4 și 832 nm (în lungul axei Z).

II.5. Concluzii

O serie de compuşi policristalini de tipul $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (R = Sc, Lu) cu parametrul compozițional $0 \le x \le 0.5$ au fost sintetizați prin reacție în stare solidă, iar compuşii obtinuți au fost investigați prin măsurători de difracție de raze X pe pulberi. Rezultatele obținute au permis stabilirea limitelor de solubilitate ale ionilor R^{3+} în $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ ca fiind aproximativ 20% în cazul compusilor $Y_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ şi, respectiv, 30% pentru compuşii $Y_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$. Astfel, topirea soluțiilor solide $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ este congruentă pentru un conținut de ioni Sc^{3+} şi Lu³⁺ mai mic sau egal cu aceste limite (20% şi, respectiv, 30%), iar compuşii cu un conținut de ioni R^{3+} superior acestor limite prezintă o îndepărtare de la comportamentul congruent.

Au fost stabilite condițiile optime de creștere a monocristalelor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$, și au fost crescute prin metoda Czochralski cinci monocristale de calitate optică bună, cu compoziții ale materiilor prime $Y_{0.8}Lu_{0.2}Ca_4O(BO_3)_3$, $Y_{0.7}Lu_{0.3}Ca_4O(BO_3)_3$, $Y_{0.6}Lu_{0.4}Ca_4O(BO_3)_3$, $Y_{0.8}Sc_{0.2}Ca_4O(BO_3)_3$ și $Y_{0.7}Sc_{0.3}Ca_4O(BO_3)_3$.

Au fost realizate rafinări structurale ale monocristalelor obținute utilizând metoda Rietveld, iar compoziția lor chimică reală a fost determinată prin măsurători de absorbție atomică ca fiind $Y_{0.81}Lu_{0.19}Ca_4O(BO_3)_3$, $Y_{0.71}Lu_{0.29}Ca_4O(BO_3)_3$, $Y_{0.61}Lu_{0.39}Ca_4O(BO_3)_3$, $Y_{0.93}Sc_{0.07}Ca_4O(BO_3)_3$ și $Y_{0.89}Sc_{0.11}Ca_4O(BO_3)_3$. Coeficienții de segregare ai ionilor Lu^{3+} și Sc^{3+} în matricea $YCa_4O(BO_3)_3$ au fost de asemenea determinați, iar valorile găsite sunt $k_{Lu} =$ 0.97 ± 0.01 și $k_{Sc} = 0.35 \pm 0.01$. Calitatea cristalelor a fost investigată prin experimente de microscopie electronică prin transmisie (TEM).

Au fost realizate măsurători ale lungimilor de undă ale căror frecvențe pot fi dublate la temperatura camerei în conditii de NCPM de tip I în monocristalele $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ și a fost determinată evoluția acestor lungimi de undă în funcție de parametrul compozițional x.

Ansamblul rezultatelor obținute demonstrează că printr-o alegere potrivită a parametrului compozițional x, cu ajutorul cristalelor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)$, lungimile de undă ale caror frecvențe pot fi dublate prin SHG în condiții de NCPM de tip I, sunt acordabile în intervalele spectrale 692.6 - 724 nm (în lungul axei Y) și 791.4 - 832 nm (în lungul axei Z).

Referințe

[1] Ou, Z Y; Pereira, S F; Polzik, E S; Kimble, H J "85% efficiency for cw frequency doubling from 1.08 to 0.54 ,μm" Opt. Lett. **17**, 640 (1992).

[2] L.K. Cheng, W.R. Bosenberg, C.L. Tang "Growth and characterization of nonlinear optical crystals suitable for frequency conversion" Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **20**, 9 (1990)

[3] N.I. Leonyuk , L.I. Leonyuk "Growth and characterization of $RM_3(BO_3)_4$ crystals" Prog. Cryst. Growth Charact. **31**, 179 (1995)

[4] T. Izawa, R. Uchimura, S. Matsui, T. Arichi, and T. Yakouh ,OSA Technical Digest Conf. on Lasers and Electro-Optics **6**, 322 (1998)

[5] G. D. Miller, R. G. Batchko, W. M. Tulloch, D. R. Weise, M. M. Fejer, and R. L. Byer "42%-efficient single-pass cw second-harmonic generation in periodically poled lithium niobate" Opt. Lett. **22**, 1834 (1997)

[6] T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Y. Yap, T. Kamimura "Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light", Mat. Sci. Eng. **30**, 1 (2000)

[7] P. Becker, J. Liebertz, L. Bohatý, "Top-seeded growth of bismuth triborate, BiB₃O₆", J. Cryst. Growth 203, 149 (1999)

[8] C. Zhang, J. Wang, X. Hu, H. Jiang, Y. Liu, C. Chen, "Growth of large K₂Al₂B₂O₇ crystals", J. Cryst. Growth 235, 1 (2002)

[9] J. Lu, G. Wang, Z. Xu, C. Chen, J. Wang C. Zhang, Y. Liu, "High-efficiency fourth-harmonic generation of KBBF crystal" Opt. Comm. **200**, 415 (2001)

[10] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori , T. Sasaki, "Crystal Growth and Optical Characterization of Rare-Earth (Re) Calcium Oxyborate ReCa $_4O(BO_3)_3$ (Re = Y or Gd) as New Nonlinear Optical Material", Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L276 (1997)

[11] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougel, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc, J. P. Damelet, "Linear- and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, Ca4GdO(BO3)3", J. Opt. Soc. Am. B 14, 2238 (1997)

[12] G. Peterson, D. Keszler, T. Reynolds, "Stoichiometric, trigonal huntite borate $CeSc_3(BO_3)_4$ ", Intern J.Inorg Mat. **2**, 101 (2000)

[13] S.T. Durmanov O.V. Kuzmin, G.M. Kuzmicheva, S.A. Kutovoi, A.A. Martynov, E.K. Nesynov, V.L. Panyutin, Yu.P. Rudnitsky, G.V. Smirnov, V.L. Hait, V.I. Chizhikov, "Binary rare-earth scandium borates for diode-pumped lasers", Opt.Mater.18, 243 (2001)

 [14] G. Aka, L. Bloch, J. Godard, A. Kahn-Harari, D. Vivien, F. Salin, Crismatec company, "Cristaux non linéaires et leurs applications", Brevet français nr. FR95/01963 (1995) extension européenne n°96904152.4-2205 (1996)

[15] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori and T. Sasaki, "Crystal Growth and Optical Characterization of Rare-Earth (Re) Calcium Oxyborate ReCa₄O(BO₃)₃ (Re = Y or Gd) as New Nonlinear Optical Material", Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 276 (1997)

[16] Z. Wang , X. Xu, K. Fu, R. Song, J. Wang, J. Wei, Y. Liu, Z. Shao "Non-critical phase matching of Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃(Gd_xY_{1-x}COB) crystal",Solid State Com. **120**, 397 (2001)

EFECTE DE DEZORDONARE CATIONICĂ IZOVALENTĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR OPTICE NELINEARE

[17] H. Nakao, S. Makio, H. Furuya, K. Kawamura, S. Yasuda, Y.K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, "Crystal growth of GdYCOB for non-critical phase-matched second-harmonic generation at 860 nm", J. Cryst. Growth 237-239, 632 (2002)

[18] H. R. Xia, P. Zhao, X. F. Cheng, W. L. Liu, S. J. Zhang, Z. X. Cheng, and Z. H. Yang, "Raman and absorption spectra and thermal conductance of Er:Yb:GdCa₄O(BO₃)₃ crystals", J. Appl. Phys. **95**, 5383 (2004)

[19] M.Pack, D. Armstrong, G. Aka, B. Ferrand, D. Pelenc "Measurement of the chi(2) tensor of $GdCa_4O(BO_3)_3$ and $YCa_4O(BO_3)_3$ crystals", JOSA B, **22**, 417 (2005)

[20] M. Andersen, J. Mortensen, S. Germershausen, P. Lichtenberg, P. Buchhave, L. Gheorghe, V. Lupei, P. Loiseau, G. Aka, "First measurement of the nonlinear coefficient for $Gd_{1-x}Lu_xCa4O(BO3)3$ and $Gd_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ crystals", Opt. Express **15**, 4893 (2007)

[21] L. Gheorghe, V. Lupei, A. Achim, G. Aka, C. Varona "Growth and optical properties of $GdCa_4O(BO_3)_3$:RE crystals (RE=Sc³⁺ or Lu³⁺) as new nonlinear materials", JOAM, **8(1)**, 91 (2006)

[22] L. Gheorghe, P. Loiseau, G. Aka, V. Lupei, "Investigations of NCPM second harmonic generation and self frequency doubling in $Gd_{1-x-y}R_xNd_yCa_4O(BO_3)_3$ (R = Sc or Lu) crystals", Opt. Mater., **30**(1), 44 (2007)

[23] T.H. Maiman, "Stimulated optical radiation in Ruby" Nature 187, 493-494 (1960)

[24] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, "Generation of optical harmonics", Phys. Rev. Lett. 7, 118-119 (1961)

[25] Documentatie tehnica disponibila pe adresa de internet al societatii Kigre INC. (http://kigre.com)

[26] B. Simondi-Teisseire, "Cristallogenèse, spectroscopie optique et propriétés laser dans le proche infrarouge de matériaux de type mélite dopes Yb, Er et Yb-Er", Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1996)

[27]] J. Y. Courtois, "Optique non linéaire", article issu du volume: C. Fabre, J. P. Pocholle "Les lasers et leurs aplications scientifiques et médicales", EDP Sciences, (1996-2002)

[28] F. Mougel, "Les oxoborates de calcium et de terres rares (TR) $Ca_4TRO(BO_3)_3$ – Une nouvelle famille de matériaux à fonctions multiples pour l'optique: Croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser", Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1999)

[29] R. L. Sutherland, "Handbook of nonlinear optics", Ed. Dekker, New York, (1996)

[30] F. Bréhat, B. Wyncke, "Calculation of double refraction walk off angle along the phase matching directions in non linear biaxial crystals" J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **22**, 1891-1898 (1989)

[31] C. Chen, "An ionic grouping theory of the electro-optical and non-linear optical effects of crystal", Acta Phys. Sin. **25**(2), 146-161 (1976)

[32] C. Chen, "A localized quantal theoretical treatment for SHG effects in mixed-oxide types crystals", Sci. Sin. 22(7), 756-776 (1979)

[33] C. Chen, N. Ye, J. Lin, J. Jiang, W. Zeng, B. Wu, "Computer-assisted search for nonlinear optical crystals", Adv. Mat. 11 (13), 1071-1078 (1999)

[34] D.A. Kesler, A. Akeha, K.I. Schaffers, T. Alekel, "New borate structures for NLO applications", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **329**, 15-22 (1994)

[35] P. Becker, "Borate materials in nonlinear optics", Adv. Mater. 10 (13), 979-991 (1998)

[36] F. Mougel, A. Kahn-Harari, G. Aka, D. Pelenc, "Structural and thermal stability of Czochralski grown GdCOB oxoborate single crystals", J. Mater. Chem. **8** (7) 1619-1623 (1998)

[37] C. Varona, "Recherche, croissance crystalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour microlaser bleu et infrarouge" Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (2006)

[38] M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki , "Crystal Growth and Optical Characterization of Rare-Earth (Re) Calcium Oxyborate ReCa $_4O(BO_3)_3$ (Re = Y or Gd) as New Nonlinear Optical Material", Jpn J. Appl. Phys. **36**, L276-L279 (1997)

[39] N. Umemura, H. Nakao, H. Furuya, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, K. Yoshida, K. Kato, "90° Phase-Matching Properties of $YCa_4O(BO_3)_3$ and $Gd_xY_{1-x}Ca_4O(BO_3)_3$ ", Jpn J. Appl. Phys., **40** PP 596 600 (2001)

[40] P. Segonds, B. Boulanger, J. Fève, B. Ménaert, J. Zaccaro, G. Aka, D. Pelenc, "Linear and nonlinear optical properties of the monoclinic Ca₄YO(BO₃)₃ crystal", J.OSA B, **21** (**4**) 765 -769 (2004)

[41] C. Chen, Z. Shao, J. Jiang, J. Wei, J. Lin, J. Wang, N. Ye, J. Lv, B. Wu, M. Jiang, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki "Determination of the nonlinear optical coefficients of YCa₄O(BO₃)₃ crystal", J. Opt. Soc. Am. B. 17 (4), 566-571 (2000)

[42] F. Mougel, G. Aka, F. Salin, D. Pelenc, B. Ferrand, A. Kahn-Harari, D. Vivien "Accurate SHG phase matching angles predictive and evaluation of nonlinear coefficients of YCOB crystal", OSA TOPS – Advanced Solid State Lasers **26**, 77-81 (1999)

[43] G. Aka, F. Mougel, D. Vivien, R. Klein, G. Kugel, B. Ferrand, D. Pelenc "Conversion efficiency and absolute effective nonlinear optical coefficients of YCOB and GdCOB measured for type I SHG phase matching configurations", OSA TOPS – Advanced Solid State Lasers **50**, 548-553 (2001)

[44] J. Jerphagnon, S. K. Kurtz, "Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals", J. Appl. Phys. **41** 1667 (1970)

[45] C. T. Chen ,"Development of new nonlinear optical crystals in the borate series", Harwood Academic publishers 1993

[46] M.V. Pack, D. J. Darrell, A. V. Smith, G. Aka, B. Ferrand, D. Pelenc "Measurement of the chi(2) tensor of GdCa₄O(BO₃)₃ and YCa₄O(BO₃)₃ crystals JOSA B, **22** (2), 417-425 (2005)

[47] M. R. Kotka, "Czochralski Growth of Oxide Laser Crystals", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 33, 329 (1994)

[48] D. J. T. Hurle, "Crystal pulling from the melt", Spinger Verlag (1993)

[49] J. L. Caslavsky, D. J. Viechnicki, Journal of Materials Science 15, 1709-1718 (1980)

[50] D. R. Lide, "Handbook of chemistry and physics", CRC Press, Boca Raton, New York, 78th Edition (1997-1998)

[51] E. J. Patzner, R. G. Dessauer, M. R. Poponiak, "Determination of the crystal growth temperature", SCP and Solid State Tech. **201** (1967)

[52] D. F. O'Kane, T. W. Kwap, L. Gulitz, A. L. Bednowitz "Infrared TV system of computer controlled Czochralski crystal growth" J. Crystal Growth **13/14**, 624 (1972)

[53] W. Bardsley, G. W. Green, C. H. Holliday, D. T. J. Hurle "Automatic Control of Czochralski Crystal Growth", J. Crystal Growth 16 (3), 277-279 (1972)

[54] G. C. Joyce, D. T. J. Hurle, Q. QA. E. Vaughn, "Novel Development of the Weighing Method for Automatic Czochralski Growth" J. Crystal Growth **132**, 1 (1993)

[55] S. Miyazawa, "Fluid-flow effect on gas-bubble entrapment in Czochralski-grown oxide crystals" J. Crystal Growth **49**, 515-521 (1980)

[56] M. Berkowski, K. Iliev, V. Nikolov, P. Peshev, W. Piekarczyk, "On the conditions of the formations of a flat crystal/melt interface Czochralski growth of single crystals", J. Crystal Growth **83**, 507-516 (1987)

[57] C. D. Brandle "Czochralski growth of large oxide crystals" Crystal Growth: a tutorial approach, North Holland Publishing Company (1979)

[58] B. Cockayne "Development in Melt-Grown Oxide Crystals", J. Crystal Growth 3(4), 60 (1968)

[59] S. Brown, A. Marshall, P. Hirst "The growth of single crystals of lead molybdate by the Czochralski technique" Mat. Science and Engineering, A173, 23 (1993)

[60] J. C. Brice, "Crystal Growth Processes" Blackie Halsted Press (1986)

[61] JCPDS-International Center for Diffraction Data, Standard JCPDS diffraction pattern, Reference code 00-048-1855, PDF index name: Calcium Borate, JCPDS-International Center for Diffraction Data, Standard JCPDS diffraction pattern, Reference code 01-077-2010, PDF index name: Calcium Oxide

[62] JCPDS-International Center for Diffraction Data, Standard JCPDS diffraction pattern, Reference code 00-043-0661, PDF index name: Yttrium Oxide, JCPDS-International Center for Diffraction Data, Standard JCPDS diffraction pattern, Reference code 01-077-2010, PDF index name: Calcium Oxide

[63] R. D. Shanon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Crystallogr., **32A** 751 (1976)

[64] R. Norrestam, M. Nygren, J. O. Bovin, "Structural investigations of new calcium - rare earth (R) oxyborates with the composition Ca4RO(BO3)3", et al, Chem. Mater., 4, 737, (1992)

[65] G. Aka, G. Aka, A. Kahn-harari, D. Vivien, J. M. Benitez, F. Salin and J. Godard, "A new nonlinear and neodymium laser self-frequency doubling crystal with congruent melting Ca4GdO(BO3)3(GdCOB)", Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **33**, 727 (1996)

[66] A Aron, P.Y Tigréat, A Caramanian, E Antic-Fidancev, B Viana, G Aka, D Vivien, "Infrared and visible emission of Pr³⁺, Eu³⁺, Yb³⁺/Er³⁺ in Ca₄Gd(BO₃)₃O (GdCOB) ", J. Lum., **87-89**, 611 (2000)

[67] G.M. Kuzmicheva, A.Yu. Ageev, V.B. Rybakov, V.L. Panyutin, Young Moon Yu, V.I. Chizhikov, "Ce, Er, Yb:YCa4O(BO3)3 crystals", J. Cryst. Growth, 237-239, 637 (2002)

[68] L. Gheorghe, Les oxoborates non linéaires $Gd_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$, R = (Lu, Sc, Nd) : croissance cristalline et propriétés optiques, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (2007)

[69] R. A. Young (Ed.), "The Rietveld Method, Oxford University Press", Oxford (1993)

[70] A.X.S. Bruker, TOPAS V2.1: General profile and structure analysis software for powder diffraction data, User Manual, Karlsruhe, Germany (2003)

[71] L. Gheorghe, A.Achim, F. Voicu, and G. Aka, "Growth and type-I non critical phase matching second harmonic generation of $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (R= Sc or Lu) crystals", Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communication 5 (2), 103-105 (2011).

CAP.III. EFECTE DE DEZORDONARE CATIONICĂ ALIOVATENTĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR DE EMISIE ÎN SISTEME DOPATE CU IONI DE PĂMÂNTURI RARE CU COMPENSARE DE SARCINĂ

În acest capitol al tezei sunt tratate efectele de dezordonare cationică aliovalentă asupra proprietăților de emisie în sisteme dopate cu ioni de pământuri rare cu compensare de sarcină ce constă în:

A. Dopajul cu ioni care au valența diferită de cea a cationului gazdă în monocristale pe bază de Sr^{2+} ce necesită compensarea de sarcină. Un astfel de dopaj conduce la perturbații de câmp cristalin și la apariția de structuri multicentru în spectrele optice cu efect negativ în emisia laser, ceea ce necesită identificarea modalităților de compensare de sarcină care să conducă la *structura cea mai simplă a spectrului de emisie*. Sistemele vizate în cadrul tezei sunt monocristalele SrWO₄ dopate cu ioni Nd³⁺ în vederea obținerii emisiei deplasată spectral prin împrăștiere Raman stimulată.

B. Perturbații de câmp cristalin produse prin dezordonare (deformare locală) ce pot conduce la lărgirea neomogenă a liniilor spectrale, cu efect pozitiv în cazul pompajului cu diodă laser a monocristalelor dopate cu Yb^{3+} în vederea obținerii de emisie acordabilă sau în pulsuri scurte. În acest scop, vor fi identificate sisteme dezordonate cu structura de granat care să asigure *lărgirea liniilor de absorbție și emisie ale ionului Yb*³⁺.

III.1. Ionii de pamânturi rare în cristale

Ionii trivalenți de pământuri rare (RE^{3+}), sunt cei mai des folosiți ca ioni activi în materialele laser sau fosfori deoarece prezintă linii de emisie înguste într-un domeniu larg din spectrul optic, de la ultraviolet (u. v.) la infraroșul (i. r.) apropiat.

III.1.1. Ionii de pământuri rare în stare liberă

Pământurile rare sau lantanidele sunt elemente cu configurația electronică Xe [1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s² 5p⁶] 4fⁿ, și sunt caracterizate prin umplerea progresivă a păturii 4f (de la n = 1, Ce³⁺ - Z = 58 pâna la n = 14, Lu³⁺ - Z = 107). Cei mai îndepărtați

electroni de nucleu ai ionilor RE^{3+} sunt în păturile complete $5s^2$ și $5p^6$, pături inactive din punct de vedere optic, pătura 4*f* fiind poziționată în interiorul păturilor $5s^2 5p^6$. Configurațiile ionilor RE^{3+} activi laser se notează simplu cu 4fⁿ, astfel ionul de neodimiu Nd³⁺ are configurația 4f³, iar ionul de yterbiu Yb³⁺ 4f¹³, cu 13 electroni sau o gaură în pătura 4f completă. Electronii situați în pătura 4*f* sunt principalii electroni responsabili de proprietățile optice și magnetice ale ionilor RE^{3+} . Ecranarea păturilor 4*f* explică de ce mediul cristalin are o influență relativ slabă asupra nivelelor de energie ale ionilor liberi, iar spectrele ionilor RE^{3+} sunt de natură "atomică".

Caracterizarea stărilor cuantice (nivele energetice și funcții de undă) ale ionilor RE³⁺ este complexă deoarece pentru astfel de sisteme, cu număr mare de electroni, ecuația Schrödinger nu poate fi rezolvată nici analitic, nici numeric. Simplificările matematice care trebuie făcute au fost ghidate de considerente fizice. Condon și Shortley [1] în cartea lor "The theory of atomic spectra" descriu metodele convenționale pentru realizarea acestor pași. Hamiltonianul care descrie un ion RE, H_{ion}, cuprinde interacțiile în ionul liber (interacții: electron -nucleu, electron -electron, spin-orbită, etc). Fără a intra în detalii, în cazul ionilor de pământuri rare liberi, în aproximatia Russel-Saunders, stările energetice sunt caracterizate prin numerele cuantice L, S, J în care $L = |\mathbf{L}|$ este momentul orbital unghiular total, $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_{i}$, S = $|\mathbf{S}|$ este momentul total de spin cu $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$, iar dacă interacția spin-orbită este slabă este valabilă aproximația LS sau Russel-Saunders. În acest caz, momentul orbital unghiular total și momentul total de spin sunt cuplate și formează momentul total unghiular J = L + S. Valorile proprii sunt denumite după numerele cuantice L, S, și J și sunt denumite multipleți spectrali $^{2S+1}L_J$, cu degenerare 2J + 1 după numerele cuantice M_J. Distanțele dintre multipleți sunt de ordinul miilor de cm⁻¹. Degenerarea (2J+1) a acestor multipleți este ridicată (parțial sau total) de câmpul cristalin.

III.1.2 Ioni de pământuri rare în cristale

Când ionii de pământuri rare sunt introduși în cristale [2-4], ei vor fi înconjurați de anioni și cationi la distanțe suficient de mici pentru ca interacțiile statice și dinamice cu aceștia să influențeze stările cuantice și procesele de dezexcitare a nivelelor excitate. Interacțiile statice sunt determinate de sarcinile electrice ale ionilor vecini, de efectele de covalență ale legăturilor cu acești vecini, de efecte de polarizare a norului electronic al ionului dopant în prezența acestor vecini ionizați etc, considerându-se ca aceștia ocupă poziții fixe în

timp în jurul ionului dopant. În solidele reale, ionii componenți oscilează în jurul pozițiilor de echilibru, determinând un spectru de vibrații dependent de temperatură, iar aceste vibrații modulează în timp interacțiile statice, conducând la efecte dinamice care se suprapun peste cele statice.

În cristale ionii dopanți RE^{3+} sunt înconjurați de configurații bine definite (distanța, direcția legăturii, număr) de ioni vecini. Vecinii cei mai apropiați sunt anioni (O²⁻, F⁻ etc) și ei sunt plasați în vârfurile unor poliedre a căror simetrie locală (grup de simetrie punctual) poate diferi de simetria globală a cristalului. În general, având în vedere structura ordonată a cristalelor, ionii înconjurători pot fi considerați ca fiind plasați pe sfere de coordinație cu raze și cu număr de poziții definite de structura cristalului: în acest sens, anionii ce definesc grupul local de simetrie a poziției ocupate de ionul dopant constituie prima sferă de coordinație anionică. Datorită dependenței puternice de distanță, numai interacțiile statice cu vecinii din primele sfere de coordinație au ordin de mărime ce ar putea afecta într-un mod sesizabil starea electronică a ionului dopant. Hamiltonianul ce descrie stările cuantice ale unui ion RE^{3+} în cristal poate fi scris ca

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\rm ion} + \mathbf{H}_{\rm CC} \tag{1}$$

unde interacția statică H_{CC} dintre ionul dopant și rețea influențează atât structura nivelelor de energie a ionului liber cât și probabilitățile de tranziții optice. Simetria locală în cristal este mai joasă decât simetria ionului liber descrisă de grupul rotațiilor R_3 .

Introducerea ionului în cristal reduce simetria R_3 la o simetrie mai joasă în așa fel că degenerarea (2J+1) multipleților ${}^{2S+1}L_J$ este ridicată (parțial sau total) de câmpul cristalin. Fizic, aceasta corespunde despicării stării energetice a multipletului J într-un grup de nivele de energie (nivele Stark), tranzițiile optice au loc între nivele Stark. Întrucât ionul de RE^{3+} substituie un cation, interacția cea mai puternică o are cu anionii din prima sferă de coordinație anionică, dar și din sferele de coordinație situate la distanță, inclusiv sferele cationice contribuie la câmpul cristalin. La această interacție pot participa diversele impurități, defectele de rețea, compensările de sarcină, etc. Datorită ecranării păturii 4f, efectele de despicare în câmp cristalin a multipleților J sunt relativ mici (sute de cm⁻¹). Interacția cu câmpul cristalin depinde de natura ionului RE^{3+} și de compoziția și structura cristalului (natura, valența și numărul liganzilor în prima sferă de coordinație anionică, de distanța cation-anion, configurația geometrică și simetria locală a poziției ocupate de ionul de RE^{3+} . În analiza despicării de câmp cristalin a nivelelor ionilor de RE^{3+} , se aplică teorema lui Kramers [1, 2]. Aceasta spune că două stări ale câmpului cristalin, care pot fi transformate una în

cealaltă prin inversia temporală, au aceeasi energie (degenerarea Kramers). O consecință a acestei teoreme este că pentru un ion cu număr impar de electroni, toate nivelele câmpului cristalin sunt cel puțin dublu degenerate, sau nedegenerate în cazul ionilor cu număr par de electroni.

În afara acțiunii câmpului cristalin asupra stărilor J ale ionului liber, prezența vecinilor cu sarcină electrică din cristal poate influența și interacțiile electrostatice între electronii ionului dopant. Acest efect este cunoscut sub numele de efect nefelauxetic (expansiunea norului electronic). Modificarea parametrilor de "ion liber" în urma expansiunii norului electronic se datorează în special legăturilor covalente cu liganzii. Aceste modificări determină deplasarea configurației electronice, a termenilor spectrali și a pozițiilor nivelelor electronice ale ionului liber. Efectul nefelauxetic este determinat în primul rând de natura ionului și de prima sferă de coordinație anionică.

Ionii de pământuri rare prezintă un cuplaj relativ slab cu vibrațiile rețelei – interacții electron-fonon. Acest comportament este o consecință a faptului că electronii din patura 4fsunt ecranați de orbitalii 5s și 5p. Cuplajul electron - fonon rezultă din deplasarea relativă a liganzilor provocată de vibrațiile rețelei și automat de modificarea câmpului cristalin, ceea ce duce la modularea funcțiilor de undă inițiale sau finale ale electronului care face tranziția. Efectele principale ale interacției electron-fonon sunt: lărgirea și deplasarea liniilor spectrale, linii adiționale –vibronice și procese de dezexcitare ne-radiativă. Tăria interacției electron – fonon variază de-alungul seriei lantanidelor, maximele cuplajului fiind la începutul și sfârșitul seriei (în special la Yb³⁺, în care caz e dificil de separat liniile pur electronice între nivele Stark de linii vibronice).

În Fig. 1 sunt prezentate nivele energetice ale cârtorva ioni RE³⁺ de interes laser in YAG - unul dintre cele mai importante cristale laser (nivelele de ion liber corespund centrelor de greutate ale despicărilor Stark în YAG [3,4]; remarcăm complexitatea spectrelor ionului Nd³⁺ și faptul că ionul Yb³⁺ are o structură simpla cu doar 2 multipleți.

Pentru analizele datelor spectrale din teză care se referă la SrWO4: Nd³⁺ și CLNGG: Yb³⁺, se vor prezenta nivelele esențiale implicate în funcționarea laserilor cu Nd³⁺ sau Yb³⁺ pompați cu diode; datele din Fig. 2 se referă la YAG; caracteristicile specifice sistemelor studiate în teză vor fi analizate; simetria locală D₂ despică fiecare multiplet J în (2J+1)/2 nivele Stark.

În cazul Nd³⁺, nivelul *metastabil* emitător este ${}^{4}F_{3/2}$ (situat la ~ 4700 cm⁻¹ față de nivelul ${}^{4}I_{15/2}$) și emisiile laser cele mai intense în infraroșul apropiat corespund tranzițiilor

 ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{J}$ (~ 0.9 μm pentru J=9/2, ~ 1.06 μm pentru J=11/2 sau ~ 1.3 μm pentru J= 13/2), valorile exacte ale lungimilor de undă depinzând de materialul gazdă. Pompajul cu diode laser se poate face în benzile de absorbție ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2}$ (în domeniul de ~ 808 nm pentru YAG) sau direct în nivelul metastabil la ~ 885 nm, în absorbție corespunzătoare tranziției ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$.

În cazul Yb³⁺, nivelul metastabil ${}^{2}F_{5/2}$ este situat la ~ 10000 cm⁻¹ și pompajul se poate face la ~ 980 sau ~ 940 nm și emisia este în jur de 1.0 µm (Fig. 2).



Fig. 1. Schema nivelelor energetice ale câtorva ioni de RE³⁺ în YAG [4].

Fig. 2. Nivele energetice implicate în emisiile Nd sau Yb (nivele se referă la YAG).

III.1.3. Interacția cu câmpul electromagnetic

Un câmp electromagnetic exterior cu frecvența v poate interacționa cu ionii dopanți ca o perturbație dependentă de timp, care poate induce tranziții între nivelele de energie. Aceste tranziții se pot observa prin metode spectroscopice, unde se manifestă sub formă de linii spectrale cu o formă bine definită, determinate de lărgirea naturală, descrisă de principiul de nederminare, precum și de diferite interacții care pot determina o distribuție energetică a nivelelor între care au loc tranzițiile optice. Conform teoriei lui Einstein, aceste tranziții pot induce absorbție de energie de la câmpul electromagnetic și emisie stimulată de pe nivelele excitate. Potențialul interacției cu câmpul electromagnetic poate fi scris sub forma:

$$V = A \exp(i2\pi v t)$$
 (2)

unde A este operatorul de interacție. Probabilitatea de tranziție între două nivele de energie E_a și E_b este dată de
$$W_{a\to b} \sim \left| \langle a | A | b \rangle \right|^2 f(E_a - E_b - h\nu)$$
(3)

unde $f(E_a - E_b - hv)$ este funcția de formă a liniei: în cazul ionilor liberi, acesta este funcție de tip Lorentz. Funcția de formă are valoare maximă atunci cuanta câmpului electromagnetic este rezonantă cu diferența de energie între nivele, $hv = E_a - E_b$. Întrucât interacțiile determinate de componenta electrică și de cea magnetică depind (invers proporțional) de distanță, ele pot fi dezvoltate în serie Taylor, termenii cei mai importanti corespunzând interacțiilor de dipol electric și celor de dipol magnetic, iar proprietățile lor de simetrie determină reguli de selecție specifice fiecărui tip de interacție (reguli de selecție Laporte):

- în cadrul aceleiași configurații tranzițiile de dipol electric sunt interzise de regula parității; ele devin posibile prin amestecul cu o configurație excitată de paritate opusă;

- tranzițiile de dipol magnetic sunt permise în cadrul aceleiași configurații; regulile de selecție sunt: $\Delta l = 0$, $\Delta L = 0, \pm 1$, $\Delta S = 0, \pm 1$, și $\Delta J = 0, \pm 1$, toate cu excepția tranziției $0 \rightarrow 0$.

III.1.4. Intensitatea liniilor spectrale ale ionilor RE³⁺ în cristale

Conform regulilor de selecție Laporte, tranzițiile sub acțiunea unui câmp electromagnetic în interiorul unei pături electronice *l* sunt interzise și ca urmare nu se pot observa astfel de tranziții în interiorul configurațiilor electronice fundamentale 4fⁿ ale ionilor RE³⁺ în cristale. Totuși, datorită existenței unor termeni de câmp cristalin cu indicele *k* impar în câmpurile cristaline cu simetrie fără inversie, poate avea loc amestecul primei configurații electronice excitate $4f^{n-1}5d$ la configurația fundamentală și acest lucru face parțial permise tranzițiile de dipol electric între nivele din interiorul acesteia. În felul acesta devine posibilă o varietate mare de tranziții în domeniul optic între nivelele Stark ale diferiților multipleți *J*, ce pot fi utilizate pentru excitarea ionilor dopanți și pentru emisie laser. Un calcul riguros exact al intensităților acestor linii este dificil, totuși, un calcul aproximativ, bazat pe amestecuri între nivelele *J* din configurațiie $4f^n$ și $4f^{n-1}d$ permite exprimarea intensităților tuturor liniilor între nivelele *J* ale configurației $4f^n$ cu ajutorul a numai trei parametri Ω_{λ} (parametrii Judd-Ofelt) [5,6]. Cu ajutorul acestor parametri determinați din spectrele de absorbție se estimează diverse probabilități de tranziție radiative, rapoarte de ramificare și alte caracteristici esențiale ale ionilor activi laser într-o matrice dată.

III.1.5. Forme și lărgimi de linii

Două tipuri de procese contribuie la lărgirea liniilor spectrale: mecanisme de lărgire omogenă și neomogenă. Largirea omogenă, determinată de interacțiile electron-fonon (emisii sau absorbții de fononi) are loc când ionii sunt aflați în cristal în poziții identice, forma de linie este în acest caz Lorentziană. Dacă însă ionii sunt distribuiți în poziții care au vecinătatea perturbată de defecte cristaline sau dezordine structurală, liniile sunt lărgite neomogen și au formă Gaussiana; fiecărui set afectat de o anumită perturbație îi corespunde o linie lărgită omogen.



Fig. 3. Tipuri de lărgiri ale liniei spectrale.

Lărgirea liniilor spectrale observate la temperatura camerei se datorează atât lărgirii omogene cauzate de interacția electron - fonon cât și lărgirii neomogene determinate de variația câmpului cristalin. În Fig 3 sunt ilustrate tipurile de lărgiri ale unei liniei spectrale. Lărgirea liniei determină diminuarea secțiunilor eficace de absorbție și emisie de vârf corespunzatoare tranziției respective, ca urmare a împrăștierii intensității de tranziție pe toată lărgimea benzii. În combinație cu despicarea Stark mică a nivelului fundamental și a nivelelor excitate, lărgirea liniilor poate conduce la suprapunerea benzilor de absorbție și emisie.

III.1.6. Efecte de dezordonare în spectrele ionilor RE³⁺ în cristale

Nivelele Stark și compoziția funcțiilor de stare ale ionului RE³⁺ în cristale precum și amestecul configurațiilor excitate depind de interacția cu câmpul cristalin. Aceasta conduce la dependența pozițiilor și intensităților liniilor din spectrele optice de compoziția și structura vecinătății în cristal. În cazul cristalelor ordonate, spectrele vor reflecta prezența unui tip unic

EFECTE DE DEZORDONARE CATIONICĂ ALIOVATENTĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR DE EMISIE ÎN SISTEME DOPATE CU IONI DE PĂMÂNTURI RARE CU COMPENSARE DE SARCINĂ

de centru; totuși, în prezența oricărui factor de dezordonare câmpul cristalin va lua valori specifice și ca urmare fiecare tip de centru perturbat va avea un alt spectru optic, iar spectrele globale vor evidenția această situație de multicentru. Ca urmare, *analiza structurii multicentru* a spectrelor optice poate deveni un mijloc important de analiza microstructurală a cristalelor dopate.

Astfel, în cazul spectrelor de absorbție, intensitățile liniilor diferiților centri sunt proporționale cu produsul dintre concentrația relativă a lor și tăria liniei. În timp ce în spectrele de emisie apare dependența suplimentară de eficiența cuantică a emisiei și de selectivitatea excitării.

Ca urmare, analiza cea mai exactă a structurii multicentru a liniilor se poate face utilizând spectrele de absorbție: înregistrarea lor la temperaturi scăzute, care permit reducerea lărgirii omogene prin interacție electron-fonon, poate contribui esențial la creșterea volumului de informație.

În cadrul activității de doctorat au fost investigate două situații specifice pentru efectul dezordonării asupra proprietăților spectroscopice, sistemul multifuncțional activ și nelinear Raman SrWO₄: Nd³⁺ și sistemul cu dezordonare intrinsecă CLNGG: Yb³⁺.

III.2. Împrastierea Raman stimulata

III.2.1. Fenomene de absorbție - emisie de doi fotoni

Există mai multe tipuri de efecte de emisie a unui foton simultan cu absorția altui foton, de altă frecvență, denumite în general efecte Raman. Efectul Raman reprezintă un proces de interacțiune neelastică a radiației electromagnetice cu sisteme cuantice (atomi, molecule, cristale etc.) în urma căreia radiația este împrăștiată, modificându-și frecvența, iar sistemele cuantice trec în alte stări energetice. Fenomenul a fost descoperit de C. V. Raman și K. S. Krishnan, care au studiat împrăștierea luminii în lichide [7].

Acestea se produc datorită existenței unui câmp electric intens incident în mediul nelinear, în medii transparente la frecvențele undelor care interacționeaza, deci tensorul $\chi^{"}_{\alpha\alpha} \approx 0$ la toate aceste frecvențe. Efectele sunt caracterizate de $\chi^{"}_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}(\omega_1, \omega_2, \omega_3, -\omega_4)$ în care $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3 - \omega_4$. Faptul că $\chi^{"}_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}(\omega_1, \omega_2, \omega_3, -\omega_4) \neq 0$ deși mediul este transparent la frecvențele $\omega_1, \dots, \omega_4$, se explică prin existența rezonanțelor mediului la unele frecvențe (ω_0), care sunt combinații liniare de $\omega_1, \dots, \omega_4$. Aceste efecte se manifestă ca absorbții sau emisii la unele dintre frecvențele $\omega_1, \dots, \omega_4$, provocate de existența câmpurilor electrice la celelalte frecvențe $\omega_1, \dots, \omega_4$. Denumirea acestor tipuri de efecte se face luându-se în considerație aspectul cuantic al acestora.

III.2.2.Absorbția de doi fotoni

Efectul se manifestă în prezența a două câmpuri electrice de componente $E_{\alpha_1}(\omega_1), E_{\alpha_3}(\omega_3)$ cu frecvențele ω_1, ω_3 iar $\alpha_1 \neq \alpha_3$; în mediul nelinear se absoarbe putere simultan de la fiecare câmp, absorbția de la un câmp fiind stimulată de prezența celuilalt câmp. Efectul este descris de tensorul $\chi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}^{"}(\omega_1\omega_2\omega_3, -\omega_4)$. Puterile (pe unitatea de volum) absorbite la frecvențele

 ω_1, ω_3 sunt respectiv p_1, p_3 :

$$p_{1} \propto \omega_{1} \left[-\chi_{\alpha_{1}\alpha_{1}\alpha_{3}\alpha_{3}}^{"}(\omega_{1}, \omega_{2}, \omega_{3}, -\omega_{3})|E_{\alpha 1}(\omega_{1})|^{2}|E_{\alpha 3}(\omega_{3})|^{2}\right],$$

$$p_{1} \propto \omega_{1} \left[-\chi_{\alpha_{3}\alpha_{3}\alpha_{1}\alpha_{1}}^{"}(\omega_{3}, \omega_{3}, \omega_{1}, -\omega_{1})|E_{\alpha 3}(\omega_{3})|^{2}|E_{\alpha 1}(\omega_{1})|^{2}\right],$$
(4)

cu $\chi_{\alpha_1\alpha_1\alpha_3\alpha_3}^{"} < 0$; $\chi_{\alpha_3\alpha_3\alpha_1\alpha_1}^{"} < 0$, deci $p_1 > 0$; $p_3 > 0$

Frecvențele ω_1 și ω_3 trebuie să îndeplinească condiția:

$$\omega_1 + \omega_3 = \omega_0, \quad \omega_0 \text{ find freeventa mediului}$$
 (5)

Cuantic, acest efect înseamnă că și sistemele microscopice care alcătuiesc mediul macroscopic efectuează o tranziție pe nivelul energetic superior (tranziția este stimulată de prezența celor 2 câmpuri electrice) câstigănd energia $\hbar\omega_0$ pe baza absorbției simultane a unui foton de energie $\hbar\omega_1$ de la câmpul $E_{\alpha_1}(\omega_1)$ și a unui foton de energie $\hbar\omega_3$ de la câmpul $E_{\alpha_3}(\omega_3)$ (Fig. 4). Pentru câmpurile optice suficient de intense (arc electric, laser) efectul poate fi mai puternic decât absorbția unui singur foton.





Fig.4. Fenomene combinate de absorbție-emisie simultană de 2 fotoni (E_1, E_2 – nivele energetice ale sistemului microscopic) $E_2 - E_1 = \hbar \omega_0$, a) Absorbție de 2 fotoni, b) Emisie de 2 fotoni, c1) Efect Raman, emisie Stokes, c2) Efect Raman invers, c3) Efect Raman, emisie antiStokes.

Din relația (4) se observă că puterea absorbită la una din frecvențe este proporțională cu intensitatea undei (pătratul amplitudinii câmpului) de cealaltă frecvență:

$$\mathbf{p}_{1,3} \propto \left| \mathbf{E}_{\alpha_{3,1}}(\boldsymbol{\omega}_{3,1}) \right|^2 \propto \mathbf{I}_{3,1} \tag{6}$$

unde I_{3,1} reprezintă intensitatea undelor optice de frecvența ω_3, ω_1 respective.

Efectul poate avea loc și dacă se aplică în mediu un singur câmp electric, dacă frecvența lui $\omega_1 = \frac{\omega_0}{2}$. În acest caz puterea absorbită este proporțională cu pătratul intensității undei $p_1 \propto I_1^2$

III.2.3. Emisia stimulată de doi fotoni

Efectul constă din emisia de câmp electromagnetic la frecvențele ω_1, ω_2 , simultan, emisia fiecărui câmp fiind stimulat de prezența celuilalt câmp (efectul invers absorbției de fotoni). Relațiile (4) și (5) rămân valabile și în acest caz, dar $p_1 < 0, p_3 < 0$, iar $\chi^{"}_{\alpha_1\alpha_1\alpha_3\alpha_3} > 0$, $\chi^{"}_{\alpha_3\alpha_2\alpha_1\alpha_1} > 0$ datorită inversiei de populație între nivelele distanțate cu $\hbar\omega_0$ - inversia de populație fiind o condiție necesară apariției efectului.

Din punct de vedere cuantic, sistemele microscopice de pe nivelul energetic superior (stimulate de prezența unuia dintre cele două câmpuri), emit simultan un foton de energie $\hbar\omega_3$ (fig 4.a). Efectul poate avea loc și pentru un singur câmp electric, dacă frecvența lui este

 $\omega_1 = \frac{\omega_0}{2}$, puterea emisă fiind $p_1 \propto I_1^2$. Practic, datorită depopulării nivelului superior prin emisie, în calculul puterii trebuie ținut cont de dinamica populațiilor nivelelor.

III.2.4. Absorbția unui foton combinată cu emisia altui foton

Dacă emisia are loc la o frecvență mai mică decât cea a câmpului incident, unda emisă se numește unda Stokes (sau se spune că frecvența emisă este în domeniul Stokes – emisie Stokes), iar dacă frecvența emisă este mai mare decât cea incidentă, unda emisă se numește unda antiStokes (emisie antiStokes). Deoarece unda emisă nu are aceeași direcție cu cea incidentă, uneori aceste efecte de emisie datorite undei incidente se numesc difuzii. Macroscopic, aceste efecte sunt descrise cu tensorul $\chi^{''}_{\alpha 1 \alpha 2 \alpha 3}(\omega_1 \omega_2 \omega_3, -\omega_4)$. Există trei efecte importante:

III.2.4.1. Absorbția stimulată a unui foton de la unda incidentă și emisia stimulată a altui foton, de frecvență mai mică – efect Raman stimulat, emisie Stokes

În acest caz, există doar două unde în mediul nelinear, cea incidentă și unda Stokes, de frecvențe ω_1 , ω_3 respectiv $\omega_1 > \omega_3$. Puterea absorbită și respectiv emisă sunt :

$$p_{1} \approx \omega_{1} [-\chi^{"}_{\alpha_{1}\alpha_{2}\alpha_{3}\alpha_{4}}(\omega_{1},\omega_{1},\omega_{3},-\omega_{3})E^{*}_{\alpha_{1}}(\omega_{1})E_{\alpha_{2}}(\omega_{1})E_{\alpha_{3}}(\omega_{3})E^{*}_{\alpha_{4}}(\omega_{3})]$$

$$p_{1} \approx \omega_{1} [-\chi^{"}_{\alpha_{4}\alpha_{2}\alpha_{3}\alpha_{1}}(\omega_{3},\omega_{1},\omega_{3},-\omega_{1})E_{\alpha_{3}}(\omega_{3})E^{*}_{\alpha_{4}}(\omega_{3})E^{*}_{\alpha_{1}}(\omega_{1})E_{\alpha_{2}}(\omega_{1})],$$
(7)

cu $\chi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}^{"}(\omega_1, \omega_1, \omega_3, -\omega_3) < 0$ și $\chi_{\alpha_4\alpha_2\alpha_3\alpha_1}^{"}(\omega_3, \omega_3, \omega_1, -\omega_1) > 0$ deci $p_1 > 0$ (absortie la ω_1) și $p_3 < 0$ (emisie la ω_3). Emisia undei Stokes este stimulată de prezența undei incidente, iar absorția undei incidente este stimulată de prezența undei Stokes, iar absorbția undei incidente este stimulată de prezența undei Stokes. Frecvențele ω_1, ω_3 trebuie să îndeplinească condiția:

$$\omega_1 - \omega_3 = \omega_0 \tag{8}$$

 ω_0 fiind o frecvență de rezonanță a mediului. Din relația (6) se vede că se păstrează o relație asemănătoare cu (7), puterea absorbită și respectiv emisă depinzând pătratic de amplitudinea undei Stokes și respectiv a undei incidente (dependența caracteristică pentru un proces stimulat de 2 fotoni). Pentru apariția efectului, este suficient ca inițial să existe doar câmpul de frecvență ω_1 , emisia la ω_3 fiind stimulate de prezența lui.

III.2.4.2. Absorbția stimulată a unui foton de la unda Stokes și emisia stimulată a altui foton de frecvența undei incidente (effect Raman invers stimulat)

Efectul este invers celui de la C1, în prezența celor 2 unde, Stokes și incidentă, emițându-se un câmp electromagnetic la frecvența undei incidente și simultan absorbindu-se putere de la unda Stokes, prezența unuia dintre câmpuri stimulând emisia și respectiv absorbția celuilalt. Relațiile (7) și (8) rămân valabile, dar $p_1 < 0$ și $p_3 > 0$, deoarece $\chi^{"}_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}(\omega_1, \omega_1, \omega_3, -\omega_3) > 0$ și $\chi^{"}_{\alpha_4\alpha_2\alpha_3\alpha_1}(\omega_3, \omega_1, \omega_3, -\omega_1) < 0$, datorită inversiei de populație între nivelele distantațe cu $\hbar\omega_0$ (existența inversiei fiind o condiție pentru apariția acestui efect). Cuantic, sistemul microscopic trece pe nivelul energetic inferior, pierzând energia $\hbar\omega_0$, prin absorbția unui foton Stokes de energie $\hbar\omega_3$ și emisia unui foton de energie $\hbar\omega_1$ (fig 4, c2).

Apariția efectului este condiționată de existența câmpului Stokes (și este necesară inversia de populație), prezența câmpului de frecvență ω_1 nefiind necesară inițial.

III.2.4.3. Absorbția stimulată a unui foton de la unda incidentă și emisia stimulată a altui foton la o frecvență mai mare ca a undei incidente (efect Raman stimulat, emisia antiStokes)

În acest caz, în general în mediul nelinear, exista 3 unde: incidentă (de frecventa ω_1), Stokes (de frecventa ω_1) și antiStokes (de frecventa ω_1), absorbția având loc pentru unda incidentă iar emisia pentru unda antistokes. Puterile respective pentru unda antiStokes și unda incidentă sunt:

$$p_{1} \propto \omega_{1} [-\chi_{\alpha_{1}\alpha_{2}\alpha_{3}\alpha_{4}}^{"}(\omega_{1},\omega_{1},\omega_{3},-\omega_{3})E_{\alpha_{1}}^{*}(\omega_{1})E_{\alpha_{2}}(\omega_{1})E_{\alpha_{3}}(\omega_{3})E_{\alpha_{4}}^{*}(\omega_{3})]$$

$$p_{1} \propto \omega_{1} [-\chi_{\alpha_{4}\alpha_{2}\alpha_{3}\alpha_{1}}^{"}(\omega_{3},\omega_{1},\omega_{3},-\omega_{1})E_{\alpha_{3}}(\omega_{3})E_{\alpha_{4}}^{*}(\omega_{3})E_{\alpha_{1}}^{*}(\omega_{1})E_{\alpha_{2}}(\omega_{1})],$$
(9)

III.3. Creșterea și caracterizarea monocristalelor SrWO₄ dopate cu ioni Nd³⁺ și codopate cu ioni Na⁺ sau Nb⁵⁺

Cercetările privind găsirea de noi materiale solide nelineare eficiente pentru împrăștierea Raman stimulată (Stimulated Raman Scatering, SRS), constituie una dintre direcțiile importante de cercetare din fizica laserilor, ca urmare a necesității de surse de radiatie laser ce pot emite într-o plajă spectrală largă, de la u.v. până la i.r. apropiat. Posibilitatea de a combina proprietățile laser și Raman în același mediu activ prezintă un interes deosebit în cadrul cercetărilor actuale.

Procesul de Împrăștiere Raman Stimulata (SRS) permite conversia emisiei laser la o lungime de undă în emisie la diferite alte lungimi de undă prin excitarea modurilor de vibrație active Raman, prin intermediul susceptibilității optice nelineare de ordin trei. În general, materialele solide au proprietăți specifice (mecanice, termice, concentrații mari de centri difuzanți Raman) favorabile. În particular, structura cristalină a wolframaților permite introducerea de ioni activi ca impurități, în scopul utilizării sistemelor astfel rezultate ca *medii active laser cu auto-conversie nelineară* a radiației în noi domenii spectrale. Studiile recente asupra cristalelor de wolframați de pământuri alcaline au demonstrat că acest tip de compuși sunt de perspectivă pentru a fi utilizați drept convertori Raman, laseri, amplificatori [8 - 10].

Cristalele de wolframat de stronțiu (SrWO₄), wolframat de bariu (BaWO₄) și wolframat de calciu (CaWO₄) au fost recent investigate ca materiale nelineare noi pentru laseri Raman cu durată a pulsurilor de ordinul nano și picosecundelor [11 - 17]. Dintre acestea, SrWO₄ prezintă cea mai mare secțiune eficace de imprăștiere a picului Raman precum și coeficientul de câstig Raman cel mai mare. În consecință, putem considera cristalele SrWO₄ ca fiind materiale foarte promițătoare pentru SRS și dezvoltarea laserilor Raman.

Un cristal SrWO₄ dopat cu Nd³⁺ poate constitui un mediu activ laser cu auto-conversie nelineară, *combinând proprietățile de emisie laser cu cele nelineare în același cristal*. Deoarece ionul Nd³⁺ (raza ionică 1.12 Å în coordinație 8) substitute ionul Sr²⁺ (raza ionică 1.25 Å), apar mecanisme de compensare de sarcina (vacanțe de ioni Sr²⁺, oxigeni interstițiali, etc.) care produc diferențe în distribuția spațială din jurul ionului activ precum și în modurile în care câmpul cristalin local acționează asupra lor, rezultând lărgirea neomogenă a liniilor spectrale și apariția mai multor tipuri de *centri neechivalenți ai ionilor Nd*³⁺. Compensarea de sarcină se poate realiza și prin co-dopare. Au fost propuși drept compensatori: (*i*) ionii Na⁺ care substituie cationii Sr^{2+} , Na fiind un cation monovalent cu rază ionică apropiată, (*ii*) ionii Nb⁵⁺ (rază ionică 0.64 Å în coordinație 6) care substitue cationii W⁶⁺(raza ionică 0.6 Å).

Prezența mai multor centri neechivalenți poate fi dezavantajoasă pentru emisia laser. Deoarece în investigațiile precedente ale sistemului SrWO₄: Nd³⁺ nu a fost elucidată legatură între spectrele optice și mecanismele de compensare de sarcină, ne-am propus un studiu sistematic prin spectroscopie optică de înaltă rezoluție la temperaturi joase. *Esențial în acest studiu a fost realizarea unei varietăți de probe de tip SrWO₄: Nd și stabilirea condițiilor optime de creștere a probelor simplu dopate și co-dopate.* Pe lângă aspectele teoretice necesare pentru elucidarea mecanismelor de compensare de sarcină, au fost urmărite și probleme practice cum ar fi optimizarea compozițiilor pentru reducerea numărului de centri neechivalenți, efectele dopajului sau co-dopajului asupra calității optice a cristalelor, etc.

III.3.1. Sinteza compușilor SrWO4: Nd³⁺, SrWO4: Nd³⁺: Nb⁵⁺, SrWO4: Nd³⁺: Na⁺

Compușii SrWO₄: Nd³⁺, SrWO₄: Nd³⁺: Nb⁵⁺ și SrWO₄: Nd³⁺: Na⁺ au fost sintetizați prin metoda reacției în stare solidă a pulberilor SrWO₄, Nd₂O₃, Nb₂O₅ și respectiv Na₂CO₃. Această metodă constă în amestecarea intimă a precursorilor respectivi, compactizarea lor sub formă de pastile, urmată apoi de tratarea termică a acestora timp de 12 ore la temperaturi cu 150 - 200°C mai mici decât temperaturile de topire respective ($T_{top} \approx 1535$ °C).

Precursorul SrWO₄ a fost inițial obținut prin reacție în stare solidă a materiilor prime SrCO₃ și WO₃ amestecate în proporții stoichiometrice, conform reacției chimice:

$$SrCO_3 + WO_3 \rightarrow SrWO_4 + CO_2^{\uparrow}$$

Într-o primă fază, compușii SrWO₄ au fost sinterizați în aer la o temperatură de 900°C timp de 12 ore, pentru a se asigura descompunerea grupării CO₃ și eliminarea CO₂, urmată apoi de încalzirea la 1200°C pentru un timp de 12 h pentru completitudinea reacției în stare solidă (fig. 5).

Doparea compuşilor SrWO₄ cu ioni Nd³⁺, Nd³⁺ şi Nb⁵⁺, şi respectiv Nd³⁺ şi Na⁺, a fost realizată prin simpla adăugare la precursorii SrWO₄ a oxizilor Nd₂O₃, Nd₂O₃ şi Nb₂O₅ şi respectiv Nd₂O₃ şi Na₂CO₃, în proporțiile corespunzătoare concentrațiilor dorite. În tabelul 1 sunt prezentate concentrațiile atomice corespunzătoare ionilor Nd³⁺, Nd³⁺ şi Nb⁵⁺ şi respectiv Nd³⁺ şi Na⁺, dopați în compuşii SrWO₄ sintetizați.



Fig.5. Graficul de temperatura utilizat pentru sinterizarea compuşilor SrWO₄.

Compusul sintetizat	% at. Nd ³⁺		
SrWO ₄ : Nd ³⁺	0.3		
	0.6		
	1.2		
	2		
	3		
SrWO ₄ : Nd ³⁺ : Nb ⁵⁺	% at. Nd ³⁺	% at. Nb ⁵⁺	
	0.6	0.6	
SrWO ₄ : Nd ³⁺ : Na ⁵⁺	% at. Nd ³⁺	% at. Na ¹⁺	
	0.6	0.6	
	0.6	1.8	

Tabel 1. Compoziții ale materiilor prime sintetizate.

Spectrele de difracție de raze X realizate pe pulberi obținute prin măcinarea foarte fină a compușilor sintetizați, au demonstrat că reacțiile în stare solidă au fost complete și compușii sintetizați nu conțin faze parazite (suplimentare).

III.3.2. Creșterea prin metoda Czochralski a monocristalelor SrWO₄: Nd³⁺, SrWO₄: Nd³⁺:Nb⁵⁺, SrWO₄: Nd³⁺:Na⁺

Utilizand instalația de creștere a cristalelor din dotarea laboratorului, au fost crescute prin metoda Czochralski opt monocristale cu compoziții ale materiilor prime sintetizate prezentate în Tabelul 1. Creșterile au fost realizate în atmosfera de aer sau de azot din creuzete de Pt. Alegerea platinei, ca material pentru creuzet, a fost permisă de temperatura de topire a cristalelor ($T_{top} \approx 1535^{\circ}$ C) mai mică decât temperatura de topire a platinei ($T_{top} \approx$ 1700°C) și a fost făcută deoarece Pt este materialul care reacționează cel mai puțin cu topitura în comparație cu alte metale cum ar fi Rh sau Ir. Creuzetele folosite au diametru de 25 mm și înălțime de 25 mm. Astfel, au crescute cu succes monocristale SrWO₄: Nd³⁺, SrWO₄: Nd³⁺: Nb⁵⁺ și SrWO₄: Nd³⁺: Na⁺ cu diametre constante cuprinse între 8 și 10 mm. Valorile vitezelor de tragere și rotație utilizate au fost 1,5 mm/h și respectiv 35 rpm.

Inițierea primelor creșteri a fost făcută pe fir de Pt. Din cristalele astfel obținute, cu ajutorul razelor X, au fost identificate și apoi tăiate amorse monocristaline orientate după direcția <001> (axa c = axa optică) ce au servit creșterilor ulterioare. Temperaturile de topire ale monocristalelor au fost măsurate cu ajutorul unui pirometru optic, valorile determinate fiind în jur de 1535°C. Rata de răcire cea mai adecvată a monocristalelor, de la temperatura de creștere până la temperatura camerei, a fost determinată ca fiind de aproximativ 60°C/h. Monocristalele SrWO₄: Nd³⁺, SrWO₄: Nd³⁺: Nb⁵⁺ și SrWO₄: Nd³⁺: Na⁺, crescute în condițiile de mai sus, sunt de calitate optică bună, ne-higroscopice, stabile din punct de vedere chimic și prezintă proprietăți mecanice bune. În figura 6 sunt prezentate două dintre monocristalele obținute.



$$\label{eq:srWO4} \begin{split} SrWO_4:Nd^{3+} \left(0,6 \text{ at. }\%\right) & SrWO_4:Nd^{3+} (0,6 \text{ at. }\%):Na^+ (1,8 \text{ at. }\%) \\ Fig.6. \mbox{ Monocristale de tip SrWO4 crescute prin metoda Czochralski.} \end{split}$$

III.3.3. Analiza structurală a monocristalelor SrWO₄:Nd³⁺, SrWO₄: Nd³⁺: Nb⁵⁺, SrWO₄: Nd³⁺: Na⁺

Monocristalele SrWO₄ sunt uniaxiale cu structură tetragonală de tip scheelite (grup spațial I4₁/a) având parametrii celulei elementară (unitate) a = b = 5.417Å și c = 11.951Å [18].

Ionii Nd^{3+} dopați în astfel de monocristale substituie ionii Sr^{2+} . Astfel, devine necesară compensarea de sarcină ce se poate realiza prin:

- vacanțe de ioni Sr^{2+} în prima sferă cationică a ionilor de Nd^{3+} dopați, ceea ce conduce la apariția multicentrilor structurali care constitue un dezavantaj din punct de vedere al emisiei laser;

- ioni de oxigen interstițiali;

- perechi de ioni Nd³⁺;

În cazul monocristalelor co-dopate cu Na⁺ sau Nb⁵⁺, problema compensării de sarcină este mult simplificată, aceasta realizându-se prin substituția ionilor Sr^{2+} cu cationi monovalenți de Na⁺, respectiv prin substituția ionilor W⁶⁺ cu cationi pentavalenți Nb⁵⁺.

În figura 7 este prezentată celula elementară a monocristalelor de tip SrWO₄ dopate cu ioni Nd³⁺ și/sau co-dopate cu ioni Na⁺ sau Nb⁵⁺.



Fig. 7. Celula elementară a monocristalelor de tip SrWO₄ dopate cu ioni Nd³⁺ și/sau co-dopate cu ioni Na⁺ sau Nb⁵⁺.

Spectrele de difracție de raze X obținute pe pulberi din monocristalele crescute au confirmat existența fazelor unice SrWO₄: Nd, SrWO₄: Nd: Nb și respectiv SrWO₄: Nd: Na. Totodată, ele au evidențiat că gradul de încorporare al ionilor Nd³⁺ crește odată cu creșterea cantității de dopant din materiile prime sintetizate, fapt demonstrat de micșorarea parametrilor de rețea ai monocristalelor odată cu creșterea cantității de dopant. Aceasta se datorează faptului că raza ionică a cationilor Nd³⁺ (1.12 Å) este semnificativ mai mică decât rază ionică a cationilor Sr²⁺ (1.42 Å). În figura 8 este prezentat spectrul de difracție de raze X obținut pe pulbere din monocristalul cu compoziția topiturii SrWO₄: Nd (0.6 at.%): Na (1.8 at.%), care confirmă existența fazei unice de tip SrWO₄ raportată și în literatură [9].



Figura.8. Difractograma obținută pe pulbere din cristalul SrWO₄: Nd (0.6 at.%): Na (1.8 at.%)

III.3.4. Investigații spectroscopice asupra monocristalelor SrWO₄:Nd³⁺, SrWO₄: Nd³⁺: Nb⁵⁺, SrWO4: Nd³⁺: Na⁺

Datele spectrale au fost obținute din absorbție și emisie de înaltă rezoluție la temperatura camerei și la 15 K, utilizând un montaj constând în esență din sursa de pompaj, un monocromator GDM cu lungime de 1m și cu rezoluție de ~ 0.3 cm⁻¹ controlat de computer, un fotomultiplicator S20 în regim de 'photon counting' și un sistem de detecție de tip analizor multicanal (Turbo-MCS). Ca sursă de pompaj s-a folosit o lampă tungsten - halogen. Temperaturile joase de până la 15K au fost obținute cu ajutorul unui sistem de răcire cu circuit închis cu He. Au fost investigate o varietate de probe obținute din monocristalele tip SrWO₄ crescute, dopate cu ioni Nd³⁺ și/sau co-dopate cu ioni Nb⁵⁺ sau Na⁺ cu concentrații de 0.6 at.% Nd³⁺, 0.6 at.% Nd³⁺/0,6 at.% Nb⁵⁺, respectiv 0.6 at.% Nd³⁺/0,6 at.% Na⁺ și 0.6 at.% Nd³⁺/1,8 at. % Na⁺.

Compensatorii de sarcină ai ionului Nd^{3+} în SrWO₄ pot fi intriseci (vacante de Sr²⁺) sau extrinseci (ioni compensatori substituționali Na⁺ sau Nb⁵⁺, oxigeni interstițiali) ce pot fi situați la distanțe diferite de ionii Nd^{3+} determinănd perturbații ce conduc la structura de multicentru.

În cazul cristalelor SrWO₄ dopate cu ioni Nd³⁺ în diverse concentrații, ionii Nd³⁺ substituie cationii Sr²⁺ aflați în coordinație cu 8 oxigeni (poziții dodecaedrice cu simetrie locală S₄). Mecanismul compensării de sarcină (prin vacanțe de ioni Sr²⁺) produce diferențe în

distribuția spațială din jurul ionului activ precum și în modurile în care câmpul cristalin local acționează asupra lor, rezultatul fiind lărgirea neomogenă a liniilor spectrale și apariția mai multor tipuri de centri neechivalenți ai ionilor Nd³⁺. Acest lucru se observă în toate spectrele de absorbție înregistrate.

Spectre de absorbție de înaltă rezoluție la temperatura camerei și la 15 K, măsurate în lumină nepolarizată cu direcția de propagare în lungul axei *c* în probe simplu dopate cu Nd, sunt prezentate în figurile 9 și 10; domeniile alese corespund absorbțiilor în nivelele de pompaj cu diode, ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$ (Fig. 9), ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2}$, ${}^{2}H_{9/2}$ (Fig. 10).



Fig. 9. Spectre de absorbție la 15 K și 300 K corespunzătoare tranziției ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$

Fig. 10. Spectre de absorbție la 15 K și 300 K corespunzătoare tranziției ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2}, {}^{2}H_{9/2}$

În tranziția ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$ la 15 K sunt observate structuri cu cel putin cinci linii în fiecare tranziție interStark. Acest fapt sugerează existența a cel putin cinci centri neechivalenți de ioni Nd³⁺ în structura SrWO₄: Nd³⁺ [20].

În cazul cristalelor SrWO₄: Nd³⁺: Na⁺, codopajul cu ioni Na⁺ este benefic, simplificând considerabil structura de multicentru evidențiată în cazul monocristalelor SrWO₄ simplu dopate cu ioni Nd³⁺ (SrWO₄: Nd). Pentru un raport de dopaj Na⁺/Nd³⁺ = 3/1 în topitură (Fig. 11) se evidențiază un singur centru dominant [19, 20].

Atmosfera de creștere are de asemenea un rol foarte important: structura de multicentru este păstrată în cazul creșterilor realizate în aer, în timp ce utilizarea unei atmosfere de azot pe parcursul creșterii determină simplificarea structurii de multicentru (Fig. 12) [19, 20].

Pentru monocristalele SrWO₄: Nd³⁺: Nb⁵⁺, co-dopajul cu ioni Nb⁵⁺ nu contribuie la simplificarea structurii de multicentru, din contră determină apariația unui centru suplimentar (Fig. 11).





Fig. 11. Spectre de absorbție la 15 K în diferite monocristale corespunzătoare tranziției ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$, atmosfera de N₂

Fig. 12. Spectre de absorbție la 15 K corespunzătoare tranziției ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$ în monocristalele SrWO₄: Nd(0,6%): Na(1,8%) crescute în atmosfera de aer și respectiv de N₂.

Pe baza compoziției și a datelor spectrale au fost puse în discuție diverse modele structurale ale centrilor. În cristale simplu dopate, cei mai probabili compensatori sunt vacanțele de Sr^{2+} (V_{Sr}^{2+}) sau O^{2-} interstițial. Grupul de linii A care apare în toate probele a fost atribuit unei compensări la distanță cu V_{Sr}^{2+} sau ioni Na⁺.

Pentru proba SrWO₄: Nd³⁺(0,6%): Na⁺(1,8%), care prezintă cea mai simplă structură de centri neechivalenți, s-au efectuat și spectre de absorbție și emisie în lumină polarizată. În Fig. 13 sunt prezentate spectrele de absorbție la 300 K în domeniile de pompaj cu diode; cele mai intense linii sunt în polarizare π la 802 nm și 871 nm. În emisie (Fig. 14) spectrele corespunzătoare tranziției ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ prezintă deasemenea linii intense în polarizare π la 1056.8 nm.





Fig. 13. Efecte de polarizare în absorbție la 300 K pentru SrWO4: Nd (0.6): Na (1.8) crescut în atmosferă

de N₂ a) ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$; b) ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2}$, ${}^{2}H_{9/2}$

Fig. 14. Efecte de polarizare în emisie la 300 K pentru SrWO4: Nd (0.6): Na (1.8) crescut în atmosferă de N_2

a)
$${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$$
; b) ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$

III.3.5. Concluzii

Investigațiile privind sistemul multifuncțional SrWO₄: Nd³⁺ s-au efectuat în vederea obținerii unei corelații între structura de multicentru a spectrelor optice și mecanismele de compensare de sarcină, care să permită reducerea efectelor de dezordonare structurală determinate de compensarea de sarcină și implicit optimizarea compozițională pentru aplicatii laser.

In acest scop, au fost sintetizate prin reacție în stare solidă și crescute prin metoda Czochralski opt monocristale având compoziții ale materiilor prime sintetizate: SrWO₄: Nd (0.3 at.%), SrWO₄: Nd (0.6 at.%), SrWO₄: Nd (1.2 at.%), SrWO₄: Nd (2.0 at.%), SrWO₄: Nd (3.0 at.%), SrWO₄: Nd (0.6 at.%): Nb (0.6 at.%), SrWO₄: Nd (0.6 at.%): Na (0.6 at.%); SrWO₄: Nd (0.6 at.%): Na (1.8 at.%). Monocristalele obținute sunt de calitate optică foarte bună, ne-higroscopice, stabile din punct de vedere chimic și prezintă proprietăți mecanice bune. Măsurătorile spectrale de înaltă rezoluție, efectuate pe probe din monocristalele obținute, au evidențiat structura de multicentru a ionilor Nd³⁺ precum și dependența acestora de compoziția inițială a materiei prime și de condițiile de creștere ale cristalelor:

(*i*) pentru monocristalele SrWO₄ simplu dopate cu ioni Nd^{3+} a fost pusă in evidență existența a cel puțin cinci centri neechivalenți ai ionilor Nd^{3+} ;

(*ii*) în cazul monocristalelor SrWO₄: Nd³⁺: Na⁺, co-dopajul cu ioni Na⁺ este benefic, simplificând considerabil structura de multicentru caracteristică monocristalelor SrWO₄: Nd. Pentru un raport de dopaj Na⁺/Nd³⁺ = 3/1 a fost evidențiată prezenta unui singur centru dominant. În cazul cristalulului cu compoziția SrWO₄: Nd (0.6 at.%): Na (1.8 at.%), au fost identificate lungimile de undă optime pentru pompajul cu diode laser ca fiind 802 și 871 nm;

(*iii*) pentru monocristalele SrWO₄: Nd³⁺: Nb⁵⁺, co-dopajul cu ioni Nb⁵⁺ nu contribuie la simplificarea structurii de multicentru, din contră, determina apariația unui centru suplimentar;

(*iv*) atmosfera de creștere are de asemenea un rol foarte important, structura de multicentru este păstrată în cazul creșterilor realizate în aer, în timp ce utilizarea unei atmosfere de azot determină simplificarea structurii de multicentru.

III.4. Creșterea și caracterizarea spectroscopică a monocristalelor $Ca_3(Li, Nb, Ga)_5O_{12}$ (CLNGG) pure și dopate cu ioni de Yb³⁺

Dezvoltarea laserilor cu solid pompați cu diode laser a generat numeroase cercetări privind descoperirea de noi medii active laser. În ultimii ani, dezvoltarea diodelor laser de mare putere InGaAs ce pot fi folosite ca surse de pompaj în domeniul spectral spectral 900 – 1100 nm au determinat un puternic interes pentru materialele laser dopate cu ioni Yb³⁺. Ionul Yb³⁺ (configurație f^{l3}) este cunoscut ca ion activ laser din 1965 [21] și combină căteva proprietăți unice. Acesta are doar doi multipleti (²F_{7/2}, ²F_{5/2}) între care există un gap de energie de ~ 10000 cm⁻¹, lucru interesant pentru fizica laserilor, deoarece nu prezintă procese de ESA (absorbție de pe nivel excitat), conversie superioară și relaxare incrucișată iar relaxarea multifononică are probabilitate mică. În plus, defectul cuantic al emisiei principale domeniul (0.98 \div 1.108µm) (²F_{5/2} \rightarrow ²F_{7/2}) [21,22] este mic și lărgimea liniei de absobție este potrivită pentru pompajul cu diode laser.

Din alt punct de vedere, ca urmare a variației emisiei caracteristice diodelor laser cu temperatura, o clasă de materiale solide gazdă foarte interesante pentru ionii activi sunt materialele cu structura parțial dezordonată, dezordine indusă prin substituția parțială a unora dintre cationii constitutenți ai materialului gazdă (ocupare cationică mixtă). În general, ionii activi dopați în astfel de sisteme prezintă linii de absorbție largi ce permit utilizarea eficientă a emisiei diodelor laser de pompaj (suprapunere bună a domeniului de emisie al diodei laser cu benzile de absorbție ale ionului activ).

Dupa cum s-a amintit, materialele laser cu structura dezordonată sunt interesante ca gazde pentru laserii bazați pe emisia ionilor de pamanturi rare RE³⁺, liniile spectrale prezintă largiri neomogene și permit obținerea de pulsuri scurte sau emisie acordabilă. Materialul ales pentru studiu este granatul de calciu, litiu, niobium și galiu (CLNGG) dopat cu ioni Yb³⁺.

Monocristalul CLNGG este un monocristal de temperatură joasă ($T_{topire} < 1600^{\circ}$ C) care are proprietăți mecanice și termice relativ bune (conductibilitate termică 0.0298 - 0.035 Wcm⁻¹K⁻¹ la 300 K), motiv pentru care este superior sticlelor ca material laser.

III.4.1. Monocristalele de granați de temperatură joasă

Un monocristal din categoria granatilor de temperatură joasă este Ca₃Nb_{1.6875}Ga_{3.1875}O₁₂ (CNGG). Absența diagramelor de fază pentru granați complecși de tipul CNGG este înca un obstacol în dezvoltarea pe scară largă a metodelor de crestere a CNGG și a aplicatiilor acestuia. Literatura consultată dă ca repere ale fazei de granat compozițiile Ca₃Nb_{1,7100}Ga_{3,1500}O₁₂ și Ca₃Nb_{1,6650}Ga_{3,2250}O₁₂ determinate prin metoda reacției în stare solidă [23]. Între aceste limite se pot alege (conform aceleiasi surse) compusi care să pastreze echilibrul sarcinilor electrice în molecula (sarcină anionică egala cu sarcina cationică). De exemplu, pentru Ca₃Nb_{1.6875}Ga_{3.1875}O₁₂:

> Q+=3 x 2e + 1,6875 x 5e + 3,1875 x 3e = 24e Q-= 12 x 2e = 24e = Q+

Pentru creșterea monocristalelor de tip CNGG, prepararea materiei prime se face prin amestecarea intima a CaCO₃, Nb₂O₅ și Ga₂O₃ în proporțiile corespunzatoare, presarea sub formă de pastile, urmată apoi de sinterizare compusului respectiv la o temperatură cu 150 -200°C mai mici decât temperatura de topire (de exemplu 1300⁰C fată de temperatura de topire a CNGG 1470⁰C). Sinteza se face în creuzete de platină în aer. Creșterea monocristalului se poate face din creuzet de platină în aer, sau de iridiu în atmosfera protectoare, prin metoda Czochralski. Vitezele de tragere și rotație pot ajunge pana la 4 - 5 mm/h respectiv 30 - 40 rpm fară a afecta calitatea cristalului. Valoarea parametrului de retea al CNGG este a = 12,508 Å [24, 25].

Monocristalele dopate cu ioni ce au rază ionica ușor mai mare decăt permite rețeaua vor putea fi crescute cu precauțiuni suplimentare (viteze mai mici , eventual ajustarea gradienților termici). De exemplu, dopănd monocristalul de CNGG cu Nd^{3+} și realizănd tragerea in aceleași condiții ca și cristalul nedopat se obțin monocristale cu bule pe toata lungimea. Micșorand viteza la 1,1 mm/h se obțin monocristale lipsite de defecte macroscopice. În cadrul laboratorului au fost crescute monocristale de CNGG pure și dopate cu Nd^{3+} în concentratii de pâna la 7,5 at. % fată de ionii de Ca^{2+} .

În figura 15 este prezentat spectrul de absorbție al CNGG: Nd³⁺ (2,5 at.%) (crescut în cadrul laboratorului), comparativ cu cel al YAG: Nd ³⁺ (2,5 at.%) corespunzator tranzitiei ${}^{4}I_{9/2}$ $\rightarrow {}^{4}F_{3/2}$. După cum poate fi observat, liniile de absorbție ale ionului Nd ³⁺ în CNGG sunt mai largi și au pante mai line decât cele in YAG (Y₃Al₅O₁₂) unde sunt mai înguste și mai abrupte. Aceast lucru face ca monocristalele de grenat de tip CNGG sa fie gazde foarte potrivite pentru pompajul cu diode laser. Se presupune ca lărgirea spectrului de absorbtie al Nd³⁺ își are originea în structura CNGG compusă din ioni cu valenta II, III și V.



Figura 15. Spectrul de absorbție al CNGG: Nd³⁺ (2,5 at.%) comparativ cu cel al YAG: Nd³⁺ (2,5 at.%) corespunzator tranziției ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$.

În structura Y₃Al₅O₁₂ sunt prezenți doar ioni trivalenți, astfel că sarcina electrica este compensată dacă toate pozițiile sunt ocupate de acestia. În cristalele de tip CNGG, daca toate pozițiile cationice sunt ocupate, este imposibil de păstrat echilibrul sarcinilor electrice. Sunt necesare vacanțe cationice pentru a pastră echilibrul electric global. Aceasta înseamna că CNGG nu poate avea compoziție stoichiometrică. O serie intreaga de analize anterioare [24, 25], confirmă prezența vacanțelor și a structurii de tip dezordonat a CNGG.

Lărgimea benzilor de absorbție depinde de câmpul liganzilor din jurul ionului dopant. Structura ordonată a YAG despică benzile energetice ale Nd^{3+} în linii înguste în timp ce structură dezordonată a CNGG despică aceleați benzi în linii de absorbție largi. Caracteristicile spectrale ale ionilor RE^{3+} (Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}) în monocristale CNGG au fost raportate în diverse studii [21 - 24]. Spectrele Nd^{3+} la temperaturi joase au evidentiat prezența a cel putin 5 centri neechivalenți și a fost demonstrată posibilitatea de obținere a emisiei laser la mai multe lungimi de undă în domeniul 1 µm [25, 26].

III.4.2. Sinteza monocristalelor de tip CLNGG dopate cu ioni Yb³⁺

Rezultatele obținute în domeniul creșterii grenaților de temperatura joasă de tip CNGG sugerează posibilitatea obținerii unor noi grenați care să aibă urmatoarele proprietăți:

- topire congruentă;
- punct de topire scăzut ($T_{top} < 1600^{\circ}C$);
- parametrul de rețea mai mare decât al CNGG;
- linii de absorbție ale ionului dopant mai largi decât în CNGG;
- absorpție scazută în intervalul de lungimi de undă 400 1200 nm;

Folosind topituri congruente $(Ca_3Nb_{1,6875}Ga_{0,1875}Ga_3O_{12})$ și stoichiometrice $(Ca_3Nb_{1,5}Ga_{3,5}O_{12})$ ale CNGG ca materiale de baza, au fost studiate prin tehnica reacției în stare solidă câteva substituții pentru pozițiile dodecaedrale (nr. de coordonație n = 8) și cele octaedrale (nr. de coordinație n = 6) ale CNGG:

(1) $(Ca^{2+})_8 \to (Sr^{2+})_8$ (2) $(Ga^{3+})_6 \to (Ln^{3+})_6$, Ln = Lantanide (3) $(Ga^{3+})_6 \to (In^{3+})_6$ (4) $(Ga^{3+})_6 \to (Li^+)_6 + (Nb^{5+})_6$

Cantitațile necesare de CaCO₃, Sr₂CO₃, Nb₂O₅, Tm₂O₃, Y₂O₃, Yb₂O₃, Gd₂O₃ și Li₂CO₃ de puritate cel putin 99,99 % au fost cântărite și amestecate prin macinare. Mixturile respective au fost apoi presate sub formă de pastile și incălzite timp de 12 h la 1350^{0} C.

Puritatea fazei de grenat și parametrii de rețea ai tuturor compușilor astfel obținuți au fost apoi studiate prin experimente de difracție de raze X. Concentrația fazei secundare (negranat) a fost estimată ăn funcție de raportul intensitaților relative $I_{(2nd)}/I_{(420)}$, unde $I_{(2nd)}$ este intensitatea celui mai mare pic al fazei secundare și $I_{(420)}$ este intensitatea celui mai mare pic al fazei de granat. S-a considerat că acest raport este proporțional cu cantitatea de fază negrenat.

Compoziția, parametrul de rețea și raportul $I_{(2nd)}/I_{(420)}$ al materialelor analizate sunt prezentate în tabelul 2.

EFECTE DE DEZORDONARE CATIONICĂ ALIOVATENTĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR DE EMISIE ÎN SISTEME DOPATE CU IONI DE PĂMÂNTURI RARE CU COMPENSARE DE SARCINĂ

Tipul	Compoziția	Parametrul de rețea	I _(2nd) /I ₍₄₂₀₎
substituției		(Å)	
(1)	$\{Ca_{2.4}Sr_{0.6}\}Nb_{1.6875}Ga_{3.1875}O_{12}$	12.55	0.14
(1)	$\{Ca_{1.8}Sr_{1.2}\}Nb_{1.6875}Ga_{3.1875}O_{12}$	12.55	3.74
(1)	$\{Ca_{0.0}Sr_{3.0}\}Nb_{1.6875}Ga_{3.1875}O_{12}$	-	ne-grenat
(2)	$Ca_{3}Y_{0.1875}Nb_{1.6875}Ga_{3.0}O_{12}$	12.53	0.18
(2)	$Ca_{3}Yb_{0.1875}Nb_{1.6875}Ga_{3.0}O_{12}$	12.53	0.08
(2)	$Ca_{3}Gd_{0.1875}Nb_{1.6875}Ga_{3.0}O_{12}$	12.54	0.51
(3)	$Ca_{3}In_{0.50}Nb_{1.50}Ga_{3.0}O_{12}$	12.58	0.03
(4)	$Ca_{3}Li_{0.00}Nb_{1.50}Ga_{3.5}O_{12} \\$	12.51	0.01
(4)	$Ca_{3}Li_{0.25}Nb_{1.75}Ga_{3.0}O_{12}$	12.52	0.01
(4)	$Ca_{3}Li_{0.30}Nb_{1.80}Ga_{2.9}O_{12} \\$	12.54	0.00
(4)	$Ca_{3}Li_{0.50}Nb_{2.0}Ga_{2.5}O_{12}$	12.55	0.02
(4)	$Ca_{3}Li_{0.75}Nb_{2.25}Ga_{2.0}O_{12}$	12.55	0.19
(4)	$Ca_{3}Li_{1.75}Nb_{3.25}Ga_{0.0}O_{12}$	-	ne-grenat

Tabel 2. Compoziția, parametrul de rețea și raportul $I_{(2nd)}/I_{(420)}$ al compușilor sintetizati.

După cum se poate observa, în cazul substituției (1), cantitatea totala de fază secundară este foarte mare. Acest lucru se datorează dimensiunii mari a cationului Sr^{2+} . În cazul substituției (2), concentrația fazei secundare este de asemenea mare. În acești compuși o parte din pozițiile dodecaedrale sunt ocupate de pământuri rare. Faza secundară în acest caz, este formată din cationi Ca²⁺ care sunt rejectați din structura granatului. Dimensiunile mari ale cationilor Ln determină cantitați mari de faza secundară.

Granatul $Ca_3In_{0,5}Nb_{1,5}Ga_3O_{12}$ obținut în acord cu substituția (3), pare a fi unul dintre cei mai buni granați studiați având un parametru de retea de 12,58 Å și o concentrație scazută de faza secundară. Cu toate acestea, acest cristal nu poate fi crescut din creuzete de Pt datorită punctului de topire înalt al mixturii.

Granații Ca₃(Li, Nb, Ga)₅O₁₂ (CLNGG) obținuți prin substituția (4) sunt cei mai buni în raport cu necesitațile prezentate la începutul subcapitolului. Puritatea ridicată a fazei granat și punctul de topire coborât ($T_{top} = 1450^{\circ}$ C) al CLNGG, a determinat continuarea studiului privind creșterea acestui monocristal. În literatura de specialitate au fost raportate creșteri de fibre monocristaline de CLNGG din topituri cu compoziții Ca₃Li_xNb_{1,5+x}Ga_{3,5-2x}O₁₂ unde x = 0,0 - 0,5. Detalii despre compoziția topiturii, rata de creștere, densitatea de crăpături, fracția de cristalizare și raportul intensitaților relative I_(2nd)/I₍₄₂₀₎ sunt prezentate în tabelul 3.

EFECTE DE DEZORDONARE CATIONICĂ ALIOVATENTĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR DE EMISIE ÎN SISTEME DOPATE CU IONI DE PĂMÂNTURI RARE CU COMPENSARE DE SARCINĂ_

	Rata de	Densitatea de	Fracția de	I _(2nd) /I ₍₄₂₀₎	I _(2nd) /I ₍₄₂₀₎ al topiturii
Compoziția topiturii	creștere (mm\h)	crapături	crista- lizare	al materiei prime	solidificate ramasă în urma cresterii
			(%)		
$Ca_{3}Li_{0.00}Nb_{1.50}Ga_{3.5}O_{12}$	3	foarte mare	21	0.011	0.193
$Ca_{3}Li_{0.25}Nb_{1.75}Ga_{3.0}O_{12}$	12	mare	49	0.014	0.012
$Ca_{3}Li_{0.2625}Nb_{1.7625}Ga_{2.975}O_{12}$	12	mica	37	0.005	-
$Ca_{3}Li_{0.27}Nb_{1.77}Ga_{2.96}O_{12}$	12	mica	51	0.000	0.005
$Ca_{3}Li_{0.275}Nb_{1.775}Ga_{2.95}O_{12}$	15	foarte mică	63	0.000	0.005
$Ca_{3}Li_{0.2875}Nb_{1.7875}Ga_{2.925}O_{12}$	12	mare	27	0.000	0.132
$Ca_{3}Li_{0.30}Nb_{1.80}Ga_{2.9}O_{12}$	12	mică	16	0.000	-
$Ca_{3}Li_{0.50}Nb_{2.0}Ga_{2.5}O_{12}$	6	mică	8	0.022	0.037

Tabelul 3. Condițiile de creștere a monocristalelor $Ca_3Li_xNb_{1.5+x}Ga_{3.5-2x}O_{12}$, x = 0,0 - 0,5.

Se observă că pentru un conținut de Li⁺ cuprins între 0.27 și 0.3 în materia primă nu exista fază secundară (ne-granat) și în plus pentru x = 0,275 cantitatea de fază secundară ramasă în topitură în urma creșterii este minimă. Această constatare ne-a sugerat studiul creșterii monocristalelor de CLNGG pure și dopate cu pământuri rare.

Pentru a se dopa CLNGG cu Yb³⁺ în concentrații mai mari a fost sintetizat un nou granat, granatul de yterbiu, litiu, niobiu și galiu (YbLNGG), doparea realizându-se astfel prin amestecarea în proporțiile corespunzatoare a celor doi granați (CLNGG și YbLNGG).

Compoziția stoichiometrica a $Yb_3Li_xNb_xGa_{5-2x}O_{12}$ (YbLNGG) a fost aleasă corespunzator conținutului optim de Li⁺ în CLNGG, corespunzatoare valorii x = 0,275.

Sinteza $Ca_3Li_{0.275}Nb_{1.775}Ga_{2.95}O_{12}$ (CLNGG) și a $Yb_3Li_{0.275}Nb_{0.275}Ga_{4.45}O_{12}$ (YbLNGG) s-a realizat în mod similar prin încalzirea cantitaților respective de materii prime amestecate intim (Ca₂CO₃, Li₂CO₃, Nb₂O₅, Ga₂O₃ și respectiv Yb₂O₃, Li₂CO₃, Nb₂O₅, Ga₂O₃) la temperatură de 1350^oC timp de 12 h. Spectrele de difracție de raze X pe pulberi ale materialelor sintetizate au demonstrat că ambii compuși au structura de granat și au un parametru de rețea aproape identic a \approx 12,51 Å [24,25], ceea ce sugerează posibilitatea măririi nivelului de dopaj cu ioni Yb³⁺ al CLNGG prin amestecul celor doi granați.

III.4.3. Creșterea prin metoda Czochralski și caracterizarea monocristalelor CLNGG dopate cu ioni Yb³⁺

În general, monocristalele oxidice pot fi crescute din topitură, vapori sau soluții. Pentru a se obține monocristale de mărimea și calitatea solicitate, metodele de creștere din topitură s-au dovedit a fi cele mai adecvate, iar dintre acestea tehnică de creștere Czochralski este cea mai indicată. Pe de alta parte, utilizarea tehnicii Czochralski este limitata de comportamentul termic al cristalelor de obținut, fiind neutilizabilă pentru creșterea cristalelor ce nu prezinta topire congruentă. Temperatura de topire joasa a monocristalelor CLNGG: Yb (T_{topire} ≈ 1470 ⁰C) permite creșterea lor prin metoda Czochralski în creuzete de platină.

In cadrul laboratorului, au fost crescute monocristalele CLNGG dopate cu Yb³⁺ în concentrații de până la 15 at. %. Acestea au fost crescute din creuzete de Pt cu diametru și înaltime de 30 mm, în atmosferă de aer, dupa direcția de creștere <111>. Dimensiunile monocristalelor obținute sunt de aproximativ 10 mm în diametru și 25 mm în lungime. Monocristalele crescute sunt transparente și au o culoare maroniu - gălbuie (Fig.16). Dupa coacerea lor la 1200^{0} C timp de 12 h, în scopul eliminării vacanțelor de oxigen și a stările de oxidare mai joase ale ionilor Yb³⁺, monocristalele capată o culoare usor verzui - gălbuie (Fig. 17).



dupa coacere inainte de coacere

Fig.16. Monocristal CLNGG: Yb (15 at. %) (compoziția topiturii) imediat dupa creștere.

Fig.17. Probe din monocristalul CLNGG: Yb (15 at. %) după coacerea în aer la 1200°C timp de 12h.

În cazul monocristalul CLNGG: Yb crescut din topitură cu 15 at. % ioni Yb³⁺, conținutul real de Yb a fost determinat prin măsurători de absorbție atomică ca fiind 4,3 at. %. Coeficientul de segregare al Yb³⁺ în matricea CLNGG a fost de asemenea determinat iar valorea gasită este $k_{Yb} \approx 0,29$.

III.4.4. Investigații spectrocopice asupra monocristalelor de tip CLNGG:Yb³⁺

În cazul cristalului CLNGG - $Ca_3(Li, Nb, Ga)_5O_{12}$ se poate asigura atât stoichiometria ideala de tip granat cât și compensarea completă de sarcină. La dopaj cu ioni RE³⁺ se schimbă proporția între Li, Nb și Ga, de unde va rezulta o compensare de sarcină stabilă. Atât în CNGG cât și CLNGG, pozițiile tetraedice sunt ocupate dominant de Ga³⁺, iar dezordinea structurală apare preponderent în pozițiile octaedrice, poziții ocupate aleatoriu de Nb⁵⁺, Ga³⁺ și vacanțe cationice în cazul CNGG și respectiv de Nb⁵⁺, Ga³⁺ și Li⁺ in cazul CLNGG.

În figura 18 sunt prezentate posibilitațile de ocupare ale primei sfere cationice octaedrice în jurul ionilor Yb în cazul monocristalelor CLNGG: Yb³⁺.



Fig.18. Probabilitatile de ocupare a primei sfere de coordinatie octaedrica in jurul ionului de Yb³⁺ pentru CLNGG: Yb.

Efectele ocupării multiple a pozițiilor octaedrice și în mica masură a celor tetraedice vor genera perturbări de câmp cristalin ale ionilor Yb^{3+} :

(*i*) perturbări discrete (rezolvate spectral)

Perturbări cauzate de dezordinea structurală din prima sferă de coordinație octaedrică din jurul ionului Yb³⁺. Aceste tipuri de perturbări vor genera în cazul unui spectru de absorbție o structură de multicentru a ionului Yb³⁺ ce poate fi rezolvată spectral.

(ii) perturbări nerezolvate spectral

Sunt perturbări cauzate de dezordinea structurală în urmatoarele sfere de coordinație. Spre exemplificare, în figura 19 sunt comparate spectrele de absorbție la 10 K ale CLNGG: Nd³⁺ (1,2 at.%) și CNGG: Nd³⁺ (1,2 at.%) corespunzătoare tranziției ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}P_{1/2}$. Aceste doua monocristale au fost crescute și analizate în cadrul laboratorului. Pentru ambele monocristale se observă structura de multicentru, dar liniile de absorbție ale ionului Nd³⁺ sunt mai largi în CLNGG: Nd ceea ce determină o eficiența mai bună a acestuia comparativ cu CNGG: Nd în funcționarea ca mediu activ pompat cu diodă laser.



Fig. 19. Spectrul de absorbție la 10 K al CLNGG: Nd (1,2 at.%) corespunzator tranziției ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}P_{1/2}$ comparativ cu cel al CNGG:Nd (1,2 at.%) [26].

În ambele cazuri, structura de multicentru a liniilor de absorbție reflectă prezența a cel puțin cinci pozitii neechivalente ale Nd³⁺. Cele cinci componente ale liniilor de absorbție pot fi fitate cu Gaussiene (ceea ce sugerează o structură dezordonată) de arii inegale [26].

În cazul monocristalului CLNGG: Yb³⁺ spectrul de absorbție la 300 K (Fig. 20) constă într-o bandă intensă corespunzatoare tranziției ${}^{2}F_{7/2}(1) \rightarrow {}^{2}F_{5/2}(1)$ centrată la ~ 972.65 nm cu lărgimea la semi-inalțime (FWHM) de ~ 3 nm și un grup de alte 3 benzi largi (electronice și vibronice). La 10 K, linia ${}^{2}F_{7/2}(1) \rightarrow {}^{2}F_{5/2}(1)$ prezintă o structură multicentru cu 3 picuri intense (971.7, 972.2, 972.9 nm) și o serie de alte picuri mai mici. Această structură diferă esențial de cea raportată pentru CNGG: Yb. In cazul CLNGG: Yb, banda corespunzatoare tranziției ${}^{2}F_{7/2}(1) \rightarrow {}^{2}F_{5/2}(1)$ poate fi descompusă în cel puțin 6 picuri Gausiene (Fig. 21).







Fig. 20. Spectre de absorbtie ale Yb³⁺ in CLNGG.

Fig. 21. Structura de multicentru a Yb³⁺ in CLNGG observata in tranziția ${}^{2}F_{7/2}(1) \rightarrow {}^{2}F_{5/2}(1)$ la 10 K.

Spectrul de emisie al Yb³⁺ in CLNGG la 300 K la excitare neselectivă la 940 nm cu diode laser (Fig. 22) prezintă linia corespunzatoare tranziției ${}^{2}F_{5/2}(1) \rightarrow {}^{2}F_{7/2}(1)$ (puternic reabsorbită) urmată de o bandă cu câteva picuri ce se extinde pana la ~ 1040 nm. Cea mai puternică linie este la ~ 1026 nm și are FWHM de ~ 18 nm.

La 10 K spectrul se îngustează și bandă de la \sim 1026 nm prezintă o structură nerezolvată și o FWHM de \sim 12 nm.



Fig. 22. Spectrul de emisie la 300 K al Yb³⁺ în CLNGG.

Pentru a explica structura multicentru (Fig. 21) s-a presupus că aceasta se datorează variațiilor de câmp cristalin determinate de compoziția primelor sfere cationice în jurul ionului activ Yb³⁺. În plus, dezordinea din sferele mai îndepartate se manifestă prin largirea neomogenă, liniile fiind clar Gaussiene. Deoarece concentrația de ioni Yb³⁺ este relativ mică

(4.3 at%) dezordinea din pozițiile dodecaedrice ocupate de Ca^{2+} sau Yb³⁺ poate fi negljată, la fel și în cazul pozițiilor tetraedrice, ocupate cu preponderența de Ga³⁺. Prin urmare, structura observată ar putea fi conectată de ocuparea întamplatoare a pozițiilor octaedrice cu ioni de Nb⁵⁺, Ga³⁺ și Li⁺, așa cum este ilustrat în Fig. 18.

Probabilitatea de a avea în prima sferă cationica octaedrică a ionului activ Yb^{3+} (primele 4 poziții octaedrice vecine) în CLNGG o anumită configurație, într-o distribuție necorelată, întamplatoare, este dată de distribuția binomială:

$$P_{n} = \frac{4!}{n!(4-n)!} (q+r)^{n} p^{4-n}$$
(10)

unde *p*, *q* și *r* sunt concentrațiile relative de Nb⁵⁺, Ga³⁺, respectiv Li⁺ în CLNGG. Dacă presupunem ca secțiunile eficace de absorbție sunt similare pentru toți centri, probabilitațile calculate cu relația de mai sus pot fi utilizate pentru a estima compoziția primei sfere cationice octaedrice în jurul Yb³⁺ prin comparație cu intensitațile normalizate ale componentelor Gaussiene obtinuțe din spectrul experimental. Pornind de la compoziția octaedrică a CLNGG nedopat s-au variat concentrațiile *p*, *q*, *r* pentru a obține o eroare medie pătratică minimă intre valorile calculate și cele experimentale. Comparația între probabilitațile *P_n* calculate pentru cei mai importanți 6 centri și ariile normalizate experimentale ale celor 6 componente Gauss determinate din spectrul de absorbție corespunzator tranziției ⁴I_{9/2}(1) \rightarrow ⁴F_{3/2}(1) la 10 K (Fig. 21) este prezentată în tabelul 4. Dupa cum se poate observa, a fost obținut un acord bun între valorile experimentale și cele calculate. Probabilitațile cele mai mari (sau liniile de absorbție cele mai intense) corespund centrilor neechivalenți care au în prima vecinătate octaedrica 4 Nb (63%) și respectiv 3Nb + 1Li (22%).

Poziția centrului (cm ⁻¹)	Ariile experimentale normalizate	P_n	Configurația octaedrică
10253	0.0218	0.0042	$2 \text{ Nb}^{5+} + 2 \text{ Ga}^{3+}$
10261	0.0326	0.0306	$2 \text{ Nb}^{5+} + 2 \text{ Li}^+$
10270	0.0737	0.0843	$3 \text{ Nb}^{5+} + 1 \text{ Ga}^{3+}$
10278	0.2180	0.2261	$3 \text{ Nb}^{5+} + 1 \text{ Li}^+$
10284	0.0301	0.0228	$2 \text{ Nb}^{3+} + 1 \text{ Ga}^{3+} + 1 \text{ Li}^+$
10291	0.6235	0.6271	4 Nb ⁵⁺

Tabel 4. Structura vecinatații octaedrice a centrilor neechivalenți Yb³⁺ în CLNGG.

III. 4.5. Concluzii

Principalele rezultate obținute în cazul monocristalele laser CLNGG: Yb sunt:

(*i*) a fost stabilit conținutul optim de Li în cristalele de tip CLNGG ca fiind x = 0.275(Ca₃Li_{0.275}Nb_{1.775}Ga_{2.95}O₁₂);

(*ii*) au fost crescute prin metoda Czochralski monocristale CLNGG pure și dopate cu Yb³⁺ în concentrații de pâna la 15 at.% (compoziție a topiturii) de calitate optica bună;

(*iii*) a fost determinat coeficientul de segregare al ionilor Yb³⁺ în matricea CLNGG, $k_{Yb} = 0.29 \pm 0.01$;

(*iv*) pentru a dopa CLNGG cu ioni Yb³⁺ și totodată pentru a crește nivelul concentrației de dopaj cu Yb³⁺ fară a afecta calitatea monocristalelor, a fost sintetizat un nou granat Yb₃Li_{0.275}Nb_{0.275}Ga_{4.45}O₁₂ (YbLNGG). În acest fel, doparea CLNGG cu Yb³⁺ s-a facut prin amestecarea în cantitațile necesare a celor doi granați, CLNGG și YbLNGG;

(*v*) compoziția YbLNGG a fost stabilita astfel încat să fie satisfacut echilibrul de sarcină electrică al compusului, iar compoziția stoichiometrică a fost aleasă corespunzator conținutului optim de Li⁺ in CLNGG (x = 0.275). Structura de grenat a YbLNGG a fost demonstrată prin experimente de difracție de raze X;

(vi) masuratorile spectroscopice de înaltă rezoluție au scos în evidența o structură de multicentru a liniilor de absorbție ale ionilor Yb³⁺, structură care reflectă prezența a cel putin cinci poziții neechivalente ale ionilor Yb³⁺.

(*vii*) pornind de la posibilitațile de ocupare a primei sfere cationice octaedrice din jurul Yb³⁺ (cu ioni Nb⁵⁺, Ga³⁺ și Li⁺) și presupunănd că secțiunile eficace de absorbție sunt similare pentru toti centrii, a fost elaborat un model structural pentru centrii Yb³⁺ în CLNGG.

(*viii*) monocristalele CLNGG:Yb prezintă absorbție intensă și largă la ~ 972 nm și bandă de emisie largă centrată la ~ 1026 nm într-un domeniu larg de temperaturi, constituind astfel un material laser foarte interesant pentru obținerea de emisie acordabilă sau în pulsuri ultrascurte în pompaj cu diode laser.

Referințe

[1] E.U. Condon, G.H. Shortley, "The theory of atomic spectra", Cambridge University Press,(1935)

[2] R. C. Powell, "Physics of Solid State Laser Materials", Springer Verlag, New York (1988).

[3] A. A. Kaminskii, "Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes", C. R. C. Press, Boca

Raton, New York, London, Tokio (1996).

[4] A. Ikesue, Y. L. Aung, V. Lupei, "Ceramic Lasers", Cambridge Univ. Press, 2012

[5] B.R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions", Phys. Rev, 127, 750 (1962)

[6] G.S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare Earth Ions", J.Chem.Physc, 37, 511 (1962)

[7] C. V. Raman, "A Change of Wave-length in Light Scattering", Nature, 121, 619, (1928)

[8] T.T. Basiev, A. A. Sobol, Yu. K. Voronko, and P. G. Zverev, "Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers", Optical Materials, **15**, 205 (2000).

[9] J. D. Fan, H.J. Zhang, J. Y. Wang, M.J. Jiang, R.I. Boughton, D.G. Ran, S. Q. Sun, and H. R. Xia, J.,

"Growth and thermal properties of SrWO₄ single crystal", Appl. Phys., 100, 063513 (2006).

[10] A.I. Vodchits, V. A. Orlovich, P.A. Apanasievich, T.T.Basiev, and P. G. Zverev, "Nonlinear optical properties of BaWO₄ crystal", Optical Materials, **29**, 1616(2007)

[11] L. F. Johnson, Optical Maser, "Characteristics of Rare Earth Ions in Crystals", J. Appl. Phys., 34, 897(1963)

[12] A. A. Kaminskii, Bagaev S. N., K. Ueda, K. Takaiki, "High-order picosecond SRS and self-SRS generation

in Nd³⁺-doped CaMoO₄, SrMoO₄, and SrWO₄ laser crystals", Crystallography Reports, **47**, 653 (2002).

[13] I.S. Voronina, L.I. Ivleva, T.T. Basiev, P. G. Zverev, and N. M. Poloskov, "Active Raman media:

SrWO₄:Nd³⁺, BaWo₄:Nd³⁺. Growth and characterization", J.Optoelc. Advans. Materials, **5**, 887 (2003).

[14] A. Brenier, G. Jia and C. Tu, "Raman lasers at 1.171 and 1.517 μ m with self-frequency conversion in SrWO₄:Nd³⁺ crystal", J. Phys. Condens. Matter, **16**, 9103 (2004).

[15] H. Jelinkova, J. Sulc, T.T. Basiev, P.G.Zverev, and S. V. Kravtsov, "Stimulated Raman scattering in Nd:SrWO₄", Laser Phys. Lett. 1, **4** (2005).

[16] J. Sulc, H. Jeh'nkova, T.T. Basiev, M.E. Doroschenko, L.I. Ivleva, V.V. Osiko, and P.G. Zverev,

"Nd:SrWO₄ and Nd:BaWO₄ Raman lasers", Optical Materials, **30**, 195 (2007).

 [17] F. Cornacchia, A. Toncelli, M. Tonelli, E. Cavalli, E. Bovero, and N. Magnani, "Optical spectroscopy of SrWO₄:Nd³⁺ single crystals", J. Phys. Cond. Matter, 16, 6867 (2004).

[18] E.Gurmen, E.Daniels, J.S.King, "Crystal Structure Refinement of SrMoO₄, SrWO₄, CaMoO₄, and BaWO₄
 by Neutron Diffraction", J.Chem.Phys,55,1093 (1971)

[19] A. Lupei, A. Achim, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, S. Hau, " RE^{3+} doped SrWO₄ as laser and nonlinear active crystals", Rom. J. Phys, **54**,919(2009).

[20] A. Achim, L. Gheorghe, V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, "Co-doping effects on SrWO₄: Nd³⁺ crystals for RAMAN lasers", J. Optoelec. Advanced Mat.,**10**, 1353-(2008)

[21] L. F. Johnson, J. E. Geusic, L. G. Van Uitert, "Coherent oscillations from Tm³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺ and Er³⁺ ions in yttrium aluminium garnet", Appl. Phys. Lett., 7, 127 (1965).

[22] M. Robinson, C. K. Asawa, "Stimulated Emission from Nd^{3+} and Yb^{3+} in Noncubic Sites of Neodymium and Ytterbium Doped CaF₂", J.Appl. Phys., **38**, 4495, (1967).

EFECTE DE DEZORDONARE CATIONICĂ ALIOVATENTĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR DE EMISIE ÎN SISTEME DOPATE CU IONI DE PĂMÂNTURI RARE CU COMPENSARE DE SARCINĂ

[23] K. Shimamura, M. Timoshechkin, T. Sasaki, K. Hosikawa, T. Fukuda, "Growth and characterization of calcium niobium gallium garnet (CNGG) single crystals for laser applications", Journal of Crystal Growth, **128** ,1021 (1993)

[24] K. Shimamura, M. Kumariya, T. Fukuda, "Effect of starting melt composition on crystal growth of calcium niobium gallium garnet", Journal of Crystal Growth **,147** 99 (1995)

[25] Y.M. Yu, V.I. Chani, K. Shimamura, T. Fukuda, "Growth of Ca₃(Li,Nb,Ga)₅O₁₂ garnet crystals from stoichiometric melts", Journal of Crystal Growth , **171**, 463 (1997)

[26] A. Lupei, V. Lupei, L. Gheorghe, L. Rogobete, E. Osiac, A. Petraru, "The nature of non-equivalent Nd centers in CLNGG", Opt. Mat., **16**, 403 (2001)

CAP. IV. CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE

IV.I.Concluzii

Prezenta teză de doctorat contribuie la lărgirea cunoașterii privind procesele de dezordonare parțială și a efectelor induse de către acestea. În cadrul tezei, au fost investigate trei tipuri de materiale fotonice cu structură parțial dezordonată în scopul îmbunătațirii controlabile a caracteristicilor de emisie sau a proprietăților optice nelineare. Materialele abordate și problematica specifică fiecăruia dintre ele sunt:

1. Monocristalele optic nelineare (NLO) de tip $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (R = Sc, Lu) cu topire congruentă. <u>Problematica abordată</u>: determinarea concentrațiilor necesare de ioni Lu³⁺ și/sau Sc³⁺ în vederea obținerii condițiilor de acord de fază necritic (NCPM) pentru generarea armonicii a doua (SHG) a emisiilor laser în i. r. apropiat a laserilor cu solid eficienți comercializați în prezent (Nd: GdVO₄, Nd: YVO₄, Nd: YAP, Nd:YAG cu emisii la 912 nm, 915 nm, 930 nm și respectiv 946 nm, Ti: safir cu emisie eficientă în domeniul 800 nm) sau a diodelor laser AlGaAs (cu emisie în jur de 800 nm) și AlGaInP (cu emisie în domeniul 700 nm), utilizând monocristale NLO noi de tipul $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$. Este important de menționat că acordul de fază necritic permite obținerea de eficiențe de conversie maxime și elimină cerințele stricte de orientare a cristalelor neliniare respective.

2. Monocristalele multifuncționale (mediu activ laser și convertor Raman) SrWO₄ dopate cu ioni Nd^{3+} și/sau co-dopate cu ioni Na^+ sau Nb^{5+} . <u>Problematica abordată</u>: elucidarea mecanismelor de compensare de sarcină (vacanțe de ioni Sr^{2+} , oxigeni interstițiali, co-doparea cu ioni Na^+ sau Nb^{5+}), optimizarea compozițiilor pentru reducerea numărului de centri neechivalenti, investigarea efectelor dopajului și/sau a co-dopajului asupra calitații optice a monocristalelor.

3. Monocristalele laser $Ca_3Li_xNb_{1,5+x}Ga_{3,5-2x}O_{12}$: Yb³⁺ (CLNGG: Yb). <u>Problematica</u> <u>abordată</u>: stabilirea compoziției optime, creșterea monocristalelor, caracterizarea structurală și spectroscopică a acestora, investigarea efectului dezordinii structurale asupra proprietăților structurale și spectroscopice, determinarea caracteristicilor de multicentru și lărgire neomogenă. Cele mai importante rezultate obținute în cadrul prezentei tezei pot fi sumarizate după cum urmează.

Diverși compuși policristalini de tipul $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (R = Sc, Lu) cu parametrul compozitional $0 \le x \le 0.5$ au fost sintetizati prin reacție în stare solidă, iar compușii obținuti au fost investigați prin măsurători de difracție de raze X pe pulberi ale compușilor respectivi. Rezultatele obținute au permis stabilirea limitelor de solubilitate ale ionilor R^{3+} în $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ ca fiind aproximativ 20% în cazul compusilor $Y_{1-x}Sc_xCa_4O(BO_3)_3$ și, respectiv, 30% pentru compușii $Y_{1-x}Lu_xCa_4O(BO_3)_3$.

Au fost stabilite condițiile optime de creștere și au fost crescute prin metoda Czochralski cinci monocristale de tip $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$. Cristalele obtinute au calitate optică foarte bună, sunt transparente, incolore, stabile din punct de vedere chimic, nehigroscopice și prezintă proprietăți mecanice bune ce permit tăierea și polisarea lor cu ușurință. Tipic, ele au dimensiuni de aproximativ 15 mm diametru si 30 mm lungime.

Au fost realizate rafinări structurale ale monocristalelor obținute utilizând metoda Rietveld, iar compoziția lor chimică reala a fost determinată prin măsurători de absorbție atomică ca fiind $Y_{0.81}Lu_{0.19}Ca_4O(BO_3)_3$, $Y_{0.71}Lu_{0.29}Ca_4O(BO_3)_3$, $Y_{0.61}Lu_{0.39}Ca_4O(BO_3)_3$, $Y_{0.93}Sc_{0.07}Ca_4O(BO_3)_3$ și $Y_{0.89}Sc_{0.11}Ca_4O(BO_3)_3$. Coeficienții de segregare ai ionilor Lu^{3+} și Sc^{3+} in matricea $YCa_4O(BO_3)_3$ au fost de asemenea determinați, iar valorile găsite sunt $k_{Lu} = 0.97 \pm 0.01$ si, respectiv, $k_{Sc} = 0.35 \pm 0.01$.

Calitatea cristalelor a fost investigată prin experimente de microscopie electronică prin transmisie (TEM). Experimentele realizate nu au permis punerea în evidență a unor posibile defecte cristaline extinse. De asemenea, nu a fost evidențiată prezența unor faze cristaline suplimentare.

Au fost realizate măsurători experimentale ale lungimilor de undă ale căror frecvențe pot fi dublate la temperatura camerei în condiții de NCPM de tip I în monocristalele $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ și a fost determinată evoluția acestor lungimi de undă în funcție de conținutul de ioni R^{3+} .

Ansamblul rezultatelor obținute demonstrează că printr-o alegere potrivită a parametrului compozițional x, cu ajutorul cristalelor $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ lungimile de undă ale caror frecvențe pot fi dublate prin SHG în condiții de NCPM de tip I, sunt acordabile în intervalele spectrale 692.6 - 724 nm (în lungul axei Y) si 791.4 - 832 nm (în lungul axei Z), permițând astfel realizarea de noi surse fotonice eficiente cu emisie în domeniul albastru - u.v. apropiat.

În cazul monocristalelor multifuncționale SrWO₄: Nd³⁺ a fost studiată influența efectelor de dezordonare structurală indusa de compensarea de sarcină in vederea identificarii condițiilor de reducere a acestor efecte. În acest scop, au fost sintetizate prin reacție in stare solida și crescute prin metoda Czochralski opt monocristale avand compozițiile: SrWO₄: Nd (0.3 at.%), SrWO₄: Nd (0.6 at.%), SrWO₄: Nd (1.2 at.%), SrWO₄: Nd (2.0 at.%), SrWO₄: Nd (3.0 at.%), SrWO₄: Nd (0.6 at.%): Nb (0.6 at.%), SrWO₄: Nd (0.6 at.%): Na (0.6 at.%), SrWO₄: Nd (0.6 at.%): Na (0.6 at.%). SrWO₄: Nd (0.6 at.%): Na (0.6 at.%), SrWO₄: Nd (0.6 at.%): Na (0.6 at.%), srWO₄: Nd (0.6 at.%): Na (1.8 at.%). Monocristalele obtinuțe sunt de calitate optică foarte bună, ne-higroscopice, stabile din punct de vedere chimic și prezintă proprietăți mecanice bune. Măsurătorile spectrale de înaltă rezoluție efectuate pe probe din monocristalele obtinuțe, au evidentiat structura de multicentru a ionilor Nd³⁺ precum și dependența acestora de compoziția inițială a materiei prime și de condițiile de creștere a cristalelor:

- pentru monocristalele SrWO₄ simplu dopate cu ioni Nd^{3+} a fost pusă in evidență existența a cel puțin cinci centri neechivalenți ai ionilor Nd^{3+} ;

- În cazul cristalelor SrWO₄: Nd³⁺: Na⁺, co-dopajul cu ioni Na⁺ este benefic, simplificând considerabil structura de multicentru caracteristică monocristalelor SrWO₄: Nd. Pentru un raport de dopaj Na⁺/Nd³⁺ = 3/1 a fost evidențiată prezența unui singur centru dominant. În cazul cristalulului cu compoziția SrWO₄: Nd (0.6 at.%): Na (1.8 at.%), au fost identificate lungimile de undă optime pentru pompajul cu diode laser ca fiind 802 și 871 nm;

- pentru monocristalele SrWO₄: Nd³⁺: Nb⁵⁺, co-dopajul cu ioni Nb⁵⁺ nu contribuie la simplificarea structurii de multicentru, din contră, determină apariația unui centru suplimentar;

- atmosferă de creștere are de asemenea un rol foarte important, structură de multicentru este păstrată în cazul creșterilor realizate în aer, în timp ce utilizarea unei atmosfere de azot pe parcursul creșterii determină simplificarea structurii de multicentru;

Identificarea mecanismelor de compensare de sarcină și a efectului lor, precum și demonstrarea posibilității de obtinere a monocristalelor de tip SrWO₄: Nd cu structură simplificată a spectrelor optice, prezintă o importanta deosebita pentru realizarea de laseri multifuncționali cu auto-conversie nelineară Raman bazati pe aceste materiale.

Principalele rezultate obtinute în cazul monocristalele laser $Ca_3Li_xNb_{1,5+x}Ga_{3,5-2x}O_{12}$ (CLNGG: Yb) pot fi sumarizate astfel: - a fost stabilit continutul optim de Li în cristalele de tip CLNGG ca fiind x = 0.275(Ca₃Li_{0.275}Nb_{1.775}Ga_{2.95}O₁₂);

- au fost crescute prin metoda Czochralski monocristale CLNGG pure și dopate cu Yb³⁺ în concentrații de până la 15 at.% (compozitie a topiturii) de calitate optica bună;

- a fost determinat coeficientiul de segregare al ionilor Yb³⁺ în matricea CLNGG, $k_{Yb} = 0.29 \pm 0.01$;

- pentru a dopa CLNGG cu ioni Yb³⁺ și totodată pentru a crește nivelul concentrației de dopaj cu Yb³⁺ fară a afecta calitatea monocristalelor, a fost sintetizat un nou granat Yb₃Li_{0.275}Nb_{0.275}Ga_{4.45}O₁₂ (YbLNGG). În acest fel, doparea CLNGG cu Yb³⁺ s-a facut prin amestecarea în cantițatile necesare a celor doi granați, CLNGG si YbLNGG;

- compoziția YbLNGG a fost stabilită astfel încât sa fie satisfacut echilibrul de sarcină electrică al compusului, iar compoziția stoichiometrica a fost aleasa corespunzator continutului optim de Li⁺ in CLNGG (x = 0.275). Structura de grenat a YbLNGG a fost demonstrată prin experimente de difracție de raze X;

- măsurătorile spectroscopice de înaltă rezoluție au scos în evidență o structură de multicentru a liniilor de absorbtie ale ionilor Yb^{3+} , structură care reflecța prezența a cel putin cinci poziții neechivalente ale ionilor Yb^{3+} .

- pornind de la posibilitațile de ocupare a primei sfere cationice octaedrice din jurul Yb^{3+} (cu ioni Nb^{5+} , Ga^{3+} si Li⁺) și presupunând că secțiunile eficace de absorbție sunt similare pentru toți centrii, a fost elaborat un model structural pentru centrii Yb^{3+} în CLNGG.

- monocristalele CLNGG:Yb prezintă absorbție intensă și largă la ~ 972 nm și bandă de emisie largă centrată la ~ 1026 nm într-un domeniu larg de temperaturi, constituind astfel un material laser foarte interesant pentru obținerea de emisie acordabilă sau în pulsuri ultrascurte în pompaj cu diode laser.

IV.2.Perspective

Investigațiile asupra monocristalelor de tip $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ vor fi continuate în doua direcții principale de cercetare: (*i*) proiectarea și realizarea de noi surse fotonice coerente in albastru - u.v. apropiat bazate pe procese de SHG in conditii de NCPM de tip I in monocristalele $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ a emisiilor laser în i. r. apropiat a sistemelor laser eficiente (laserii bazați pe ionul Nd³⁺, laserul Ti: safir, diode laser) actual cunoscute, (*ii*) obținerea de noi medii active laser și nelineare de tip $Y_{1-x-y}R_xNd_yCa_4O(BO_3)_3$ ($Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$: Nd) cu

CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE

emisie în domeniul vizibil bazate pe procese de autodublare a frecvenței (SFD) în condiții de NCPM a propriei emisii laser în domeniul i.r. apropiat.

Cercetările privind monocristalele SrWO₄ dopate cu ioni Nd³⁺ și/sau co-dopate cu ioni Na⁺ sau Nb⁵⁺ vor fi de asemenea continuate urmărindu-se în principal estimarea efectelor pompajului direct asupra încărcării termice a materialelor, modelarea proceselor de generare de căldură și identificarea soluțiilor de reducere a acestora.

În cazul monocristalelor CLNGG: Yb cercetările viitoare vor cuprinde realizarea de teste laser privind obținerea de emisie în domeniul ~ 1 μ m, studii privind optimizarea lungimii probelor monocristaline (în scopul evitării reabsorbției emisiei), modelari de emisie, montaje si măsurători ale caracteristicilor de emisie laser (praguri, eficiente, etc) în funcție de pompaj.
LISTA DE LUCRĂRI A AUTORULUI

1.Lucrări în reviste cotate ISI

17. L. Gheorghe, <u>A.Achim</u>, F. Voicu, and G. Aka, "Growth and type-I non critical phase matching second harmonic generation of $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (R= Sc or Lu) crystals," Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communication 5 (2), 103-105 (2011).

16. C. Gheorghe, A. Lupei, L. Gheorghe, and <u>A.Achim</u>, "Growth and spectroscopic preliminary investigations of Sm^{3+} doped strontium hexa-aluminates single crystals," Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications 5 (2), 116-118 (2011).

15. S. Georgescu, A.M. Voiculescu, O. Toma, L. Gheorghe, <u>A.Achim</u>, C. Matei, and S. Hau, "Luminescence efficiency of europium doped LGS, LGT, and LGN crystals," Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications 4 (12), 1937-1941 (2010).

14. <u>A.Achim</u>, L. Gheorghe, S. Georgescu, and F. Voicu, "Growth and characterization of $Y_{0.7}Sc_{0.3}Ca_4O(BO_3)_3$ single crystal for nonlinear optical applications," Optoelectronics & Advanced Materials - Rapid Communication 4 (12), 1977-1980 (2010).

13. L. Gheorghe, <u>A.Achim</u>, F. Voicu, C. Ghica, "Growth and structural characterization of $Y_{0.6}Lu_{0.4}Ca_4O(BO_3)_3$ new nonlinear crystal," Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 12 (8), 1680-1683 (2010).

12. L. Gheorghe, <u>A.Achim</u>, B. Sbarcea, S. Mitrea, "Synthesis and X-ray investigations of new $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (R = Sc, Lu) nonlinear materials," Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communication 4 (3), 318-321

11. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, C. Matei, O. Toma, L. Gheorghe, <u>A.Achim</u>, "Reflectance measurements on Europium-doped Langasite, Langanite and Langatate powders," Rom. Reports in Physics 62 (1), 128-133 (2010).

10. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, O. Toma, C. Tiseanu, L. Gheorghe, <u>A.Achim</u>, C. Matei, "Eu-doped langasite, langatate and langanite - possible new red phosphors", Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications, 3 (12), 1379-1382 (2009).

9. A. Lupei, <u>A.Achim</u>, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, S. Hau, " RE^{3+} doped SrWO₄ as laser and nonlinear active crystals", Rom. J. Phys. 54 (9-10), 919-928 (2009).

8. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, "Multicenter structure of the optical spectra and the charge-compensation mechanisms in Nd:SrWO₄ laser crystals", J. Appl. Phys. 104 (8), 083102 (2008).

7. <u>A.Achim</u>, L. Gheorghe, V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, C. Stoicescu, "Co-doping effects on SrWO₄:Nd³⁺ crystals for Raman lasers", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 10 (6), 1353-1356 (2008).

6. S. Georgescu, O. Toma, A. M. Chinie, L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, A. S. Stefan, "Excited state dynamics of Eu³⁺ in the partially disordered crystals La₃Ga₅SiO₁₄ and La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄," J. Luminescence 128 (5-6), 741-743 (2008). 5. S. Georgescu, O. Toma, A.M. Chinie, L. Gheorghe, <u>A.Achim</u>, A.S. Stefan, "Spectroscopic characteristics of langasite (La₃Ga₅SiO₁₄) and langatate (La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄) crystals doped with Eu³⁺," Opt. Mat. 30 (6), 1007-1012 (2008).

4. C. Gheorghe, A. Lupei, V. Lupei, L. Gheorghe, <u>A.Achim</u>, D. Vivien, G. Aka, "Comparative study of spectroscopic behavior of Nd³⁺ in magnetoplumbite type laser crystals", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 9 (5), 1281-1285 (2007).

3. S. Georgescu, O. Toma, L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, A. M. Chinie, A. Stefan, "Disorder effects in the fluorescence spectra of Eu^{3+} in langatate ($La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$) crystals," Opt. Mat. 30, 212-215 (2007).

2. L. Gheorghe, V. Lupei, <u>A. Achim</u>, G. Aka, and C. Varona, "Growth and optical properties of $GdCa_4O(BO_3)_3$:RE crystals (RE=Sc³⁺ or Lu³⁺) as new nonlinear materials," Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 8 (1), 91-95 (2006).

1. L. Gheorghe, V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, <u>A.Achim</u>, G. Aka, and C. Varona, "Growth and characterization of Nd^{3+} doped strontium hexa-aluminates single crystals," Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 8 (1), 82-85 (2006).

2.Lucrări prezentate la Conferințe Internaționale

26. <u>A. Achim</u>, L. Gheorghe, and F. Voicu, "Efficient second harmonic generation of blue-violet light in noncritical type-I phase matching," Physics Conference TIM-11, 24-27 November 2011, Timişoara, Romania; Abstract Book, ISBN 978-973-125-354-1, presentation API-P01 (pg. 129).

25. L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, and F. Voicu, "A new promising nonlinear optical (NLO) crystal for visible and ultraviolet (UV) regions," Physics Conference TIM-11, 24-27 November 2011, Timisoara, Romania; Abstract Book, ISBN 978-973-125-354-1, presentation CMP-102 (pg. 43).

24. C. Gheorghe, A. Lupei, L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, F. Voicu, "Preliminary spectroscopic investigations of Sm³⁺ doped ASL single crystal," 12th International Balkan Workshop on Applied Physics (IBWAP), July 6-8, 2011, Constanta, Romania, presentation S1-P42; Book of Abstracts, ISBN 978-973-614-645-9, pages 69-70.

23. <u>A. Achim</u>, L. Gheorghe, F. M. Voicu, and L. Chircus, "Second harmonic generation of blue-violet light in new non-linear optical crystals of $Y_{1-x}R_xCa_4O(BO_3)_3$ (R = Lu, Sc) through noncritical phase matching," 12th International Balkan Workshop on Applied Physics (IBWAP), July 6-8, 2011, Constanta, Romania, presentation S1-P41; Book of Abstracts, ISBN 978-973-614-645-9, page 69.

22. <u>A. Achim</u>, V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, F. M. Voicu, "Growth and spectroscopy of Nd³⁺ and Yb³⁺ in disordered garnet crystals," 12th International Balkan Workshop on Applied Physics (IBWAP), July 6-8, 2011, Constanta, Romania, presentation S1-P40; Book of Abstracts, ISBN 978-973-614-645-9, page 69.

21. V. Lupei, A. Lupei, L. Gheorghe, C. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, "Spectroscopic properties of Yb³⁺ in new disordered Ca-Li-Nb-Ga and Ca-Li-Nb-Ta-Ga-garnet crystals", 5th International Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Materials (ISLNOM-2009), 3-5 Sept. 2009, Pisa, Italy, paper PA13; Book of Abstracts, ISBN 978-88-8492-638-8, p. 25 (2009).

CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE

20. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, O. Toma, C. E. Matei, M. Osiac, "Growth and characterization of the partially disordered La₃Ga_{5.5-x}Al_xTa_{0.5}O₁₄ single crystals doped with Eu³⁺," Romanian Conf. on Advanced Materials, Brasov, Romania, 25-28 August 2009; Abstract Book, ISSN 1842-3574, page 23 (2009).

19. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, O. Toma, C. Tiseanu, L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, C. Matei, "Eu-doped langasite, langatate and langanite - possible new red phosphors," Romanian Conference on Advanced Materials, Brasov, Romania, 25-28 August 2009; Abstract Book, ISSN 1842-3574, page 28 (2009).

18. <u>A. Achim</u>, L. Gheorghe, V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, "Growth and characterisation of Yb³⁺ doped calcium lithium niobium gallium garnet (CLNGG) single crystals", 10th International Balkan Workshop on Applied Physics (IBWAP), July 6-8, 2009, Constanta, Romania, presentation S1-P62; Book of Abstracts, ISBN 978-973-614-507-0, p. 86 (2009).

17. V. Lupei, A. Lupei, L. Gheorghe, C. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, "Spectral characteristics of Yb³⁺ in calcium lithium niobium gallium garnets," CLEO-Europe 2009 Conf., June 14-19, 2009, Munich, Germany, paper CA.P.18.

16. L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, "Preparation, growth and characterisation of Yb³⁺ doped calcium lithium niobium gallium garnet (Yb³⁺CLNGG) single crystal", International Conf. on Luminescence ICL'08, Lyon, France, June 2008, paper MO-P-066.

15. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, L. Gheorghe, "High resolution spectroscopy of SrWO₄:Nd³⁺ laser crystals," Photonics Europe 2008, April, 2008, Strasbourg, France, paper 6998-56.

14. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, "Nonequivalent Nd³⁺ centers in SrWO4," International Conf. on Luminescence ICL'08, Lyon, France, 7-11 July 2008, paper WE-P-028.

13. L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, E. Cotoi, "Growth and spectroscopic characterization of Yb³⁺ doped calcium lithium niobium gallium garnet (Yb:CLNGG) crystals for diode laser pumping," The 2nd INDLAS International Conference Modern Laser Applications, May 20-23, 2008, Bran, Romania.

12. <u>A. Achim</u>, L. Gheorghe, V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, and C. Stoicescu, "Co-doping effects on SrWO⁴:Nd³⁺ crystals for Raman lasers," IBWAP 2007, Constanta, Romania, 5-7 Iulie, 2007.

11. S. Georgescu, O. Toma, A. M. Voiculescu, L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, A. S. Stefan, "Spectroscopic characteristics of partialy disordered crystals LGS and LGT doped with Eu³⁺" Isotopic and Molecular Processes, 2007, September 20-22, Cluj Napoca, Romania.

10. C. Tiseanu, S. Georgescu, <u>A. Achim</u>, E. Cotoi, O. Toma, A.M. Voiculescu, A. Leca, "Photoluminescence properties of lanthanide's-exchanged silicon/phosphate materials," 8th International Balkan Workshop on Applied Physics, 5-7 July 2007, Constanta, Romania.

9. S. Georgescu, O. Toma, A.M. Chinie, L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, A. S. Stefan, "Excited state dinamics of Eu³⁺ in the partially disordered crystals La₃Ga₅SiO₁₄ and La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄," International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, DPC'07, 17-22 June 2007, Segovia, Spain.

CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE

8. L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, C. Stoicescu, "Growth and spectral characterization of SrWO4:Nd³⁺ nonlinear Raman active crystal", INDLAS' 2007, 23-25 Mai, Bran, Romania.

7. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, G. Aka, and D. Vivien, "Structural disorder and energy transfer in Pr^{3+} strontium lanthanum aluminate crystals," Fifth International Conference on Inorganic Materials, Ljubljana, Slovenia, 23-26 Sept. 2006.

6. <u>A. Achim</u>, A. Stefan, L. Gheorghe, V. Lupei, "Growth and characterization of LGT crystals," Intl. Conference Micro-to Nano-Photonics-ROMOPTO 2006, Sibiu, Romania, August 28-31, 2006.

5. L. Gheorghe, V. Lupei, <u>A. Achim</u>, G. Aka, and C. Varona, "Growth And Optical Properties of $GdCa_4O(BO_3)3:Re^{3+}$ crystals ($Re = Sc \ Or \ Lu$) As New Nonlinear Materials, "6th International Balkan Workshop on Applied Physics, S.P.1, Constanta, Romania, 5-7 Iulie, 2005. -5/5-

4. <u>A. Achim</u>, I. Bibicu, A.M. Chinie, S. Constantinescu, S. Georgescu, L. Gheorghe, M.N. Grecu, A. Stefan, O. Toma, "Structural properties of the partially disordered langatate La₃Ga₅Ta_{0.5}O₁₄ crystals," Romanian Conference on Advanced Materials ROCAM 2006, Bucuresti, 11-14 Septembrie 2006.

3. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, G. Aka, D. Vivien, "Spectroscopic investigation of Pr^{3+} in strontium lanthanum hexa-aluminates," Romanian Conference on Advanced Materials ROCAM 2006, Bucuresti, 11-14 Septembrie 2006.

2. C. Gheorghe, A. Lupei, V. Lupei, L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, D. Vivien, G. Aka "Comparative study of spectroscopic behavior of Nd³⁺ in magnetoplumbite type laser crystals," Romanian Conference on Advanced Materials ROCAM 2006, Bucuresti, 11-14 Septembrie 2006.

1. G. Aka, V. Lupei, L. Gheorghe, <u>A. Achim</u>, "Growth and Structural Characterization of GdCa₄O(BO₃)₃:Sc as a New Nonlinear Material," National Conference of Physics, Pitesti, 9-12 Septembrie 2004; Section: 6: Optics and Quantum Electronics.