UNIVERSITATEA BUCUREȘTI

PROPRIETĂȚILE SPECTROSCOPICE ALE FOSFORILOR OXIDICI DOPAȚI CU IONI DE PĂMÂNTURI RARE

TEZĂ DE DOCTORAT

Doctorand:

CHINIE (VOICULESCU) ANA- MARIA

Conducător de doctorat:

Dr. GEORGESCU VASILE- ŞERBAN

BUCUREȘTI 2010

Cuprins

Introducere		1			
Capitolul I					
INTERACȚII S	SPECIFICE IONILOR DE PĂMÂNTURI RARE	13			
I.1.	Interacțiile de ion liber				
I. 2	Interacția cu câmpul cristalin	17			
I. 3.	Tranziții radiative si neradiative în ionii lantanidelor				
I. 4.	Ionii selectați				
I. 4.1.	I. 4.1. Ionul Eu ³⁺				
I. 4.2.	Ionii Er ³⁺ - Yb ³⁺				
Capitolul II					
CARACTERIS	TICILE MATERIALELOR STUDIATE	27			
II. 1.	Granatul de Ytriu si Aluminiu (YAG)	27			
II. 2.	Vanadatul de Yttriu (YVO ₄)	28			
II. 3.	Oxidul de Yttriu (Y ₂ O ₃)	29			
II. 4.	Gallosilicatul de lantan (LGS)	29			
Capitolul III					
METODE EXP	PERIMENTALE	33			
III. 1.	Metode de sinteză	33			
III.1.1.	Prepararea nanocristalelor de YAG	33			
III.1.2. Prepararea nanocristalelor de YVO ₄					
III.1.3.	Prepararea nanocristalelor de Y ₂ O ₃	35			
III. 1.4	Prepararea nanocristalelor de tip LGN, LGT,				
	LGAN	35			
III.1.4.	1 Sinteza cristalelor de tip langasit prin metoda Czochralski	35			
III.1.4.	1 Prepararea nanocristalelor din familia langasitului prin metoda				
	citrat sol-gel	35			
III.2. Metode de caracterizare					
A. Dit	fracție de raze X (XRD)	37			
B. Microscopie electronică					
C. Analize de Transformată Fourier în Infraroșu					
D. Caracterizarea prin spectroscopie optică					
Capitolul IV					
REZULTATE Ş	SI DISCUȚII	43			

IV.1. Nanocristalele de YAG dopate cu ioni

de pământuri rare obținute prin metoda sol-gel nitrat-citrat					
IV. 2. Rezultate și discuții obținute pe nanocristalele YVO ₄					
dopate cu pământuri rare					
IV. 3. Rezultate si discuții obținute pe nanocristalele Y_2O_3					
dopate cu ioni de pământuri rare	71				
IV. 4. Rezultate si discuții privind proprietățile monocristalelor și pulberilor					
cristaline din familia LGS dopate cu Eu	73				
IV.4. 1. Caracterizarea prin spectroscopie optică a cristalelor					
din familia langasitului	73				
IV.4. 2. Caracterizarea nanocristalelor din familia					
langasitului obținute prin metoda sol-gel					
Caracterizarea nanocristalelor LGN:Eu ³⁺ (3%)	84				
IV.4. 3. Caracterizarea diversilor compuși din familia langasitului					
obținuți prin substituția ionilor Ga^{3+} cu Al^{3+} și In^{3+}	89				
Concluzii	99				
Obiective pentru viitor	102				
Lista de lucrări a autorului					

INTRODUCERE

Fosforii, materiale luminescente, sunt solide care convertesc un anumit tip de energie în radiație electromagnetică (diferită de radiația termică). Sunt în general compuși dintr-un material gazdă (de regulă sub formă de pulbere cristalină) căruia îi este adăugat un activator (elemente de tranziție sau lantanide). Fosforii au un domeniu foarte larg de aplicații: diferite tipuri de display-uri, lămpi luminescente, diode luminescente cu emisie în alb, markeri pentru medicină și biologie, etc.

Luminescența eficientă a ionilor trivalenți de lantanide îi face activatori atractivi. În iluminarea fluorescentă, fosforii convertesc radiația ultravioletă generată de o descărcare electrică în mercur sau xenon în lumina vizibilă. În tuburile catodice fosforii emit lumina prin bombardament electronic.

Cercetarea și producerea de fosfori este o problemă vastă. Numeroase instituții de cercetare de prestigiu și firme din lume au această preocupare. Căutând "phosphor" în baza de date 'SCIRUS' găsim aproximativ 58 000 articole publicate în reviste știintifice; în urmă cu 4 ani erau 25 000. Centre de cercetare puternice se găsesc în SUA, Japonia, China, Rusia, Korea, Franța, Germania, Elveția, India, Polonia, Brazilia, Mexic, etc. Marile firme producătoare de corpuri de iluminat (OSRAM, General Electric, Philips, etc.) au programe de cercetare ample în domeniul fosforilor.

Istoric, fluorescența și fosforescența anumitor materiale anorganice sunt cunoscute din antichitate. Primii fosfori sintetizați cunoscuți ca fosforii Bolognian, au fost preparați de Vicenzo Casciarolo în Bologna în 1603 [1]. La începutul secolului 20 ecranele cu scintilatori bazate pe fosforii ZnS:Ag descoperiți de Geiger au deschis drumul spre descoperirea nucleului atomic de către Rutherford și alții. Prima aplicație clară în folosirea fosforilor în lumina fluorescentă a fost realizată de Germer, Meyer și Spanner și patentată în 1926. De atunci lămpile cu descărcare în gaz au câștigat pondere mai mare în aplicații datorită randamentului lor mai mare față de lămpile cu incadescență [1].

De-a lungul anilor, cercetările privind fosforii s-au concentrat pe mai multe direcții:

- <u>Fosfori pentru lămpile de fluorescență</u>. Se are în vedere îmbunătățirea randamentului lămpilor cu vapori de mercur prin creșterea randamentului fosforilor și abordarea unor sisteme noi, bazate pe gaze nobile (Xenon, Xenon + Neon). Întrucât gazele nobile au emisie în vacuum ultra violet (VUV), o cale avută în vedere pentru creșterea eficienței este divizarea cuantică. În acest sens au fost propuse sisteme bazate pe perechea Gd^{3+} și Eu^{3+} [2] sau pe sistemul Er^{3+} , Gd^{3+} și Tb^{3+} [3]. Recent, Peijzel [4] au adăugat Tm^{3+} ca sensibilizator.

O cale alternativă este găsirea unor fosfori cu absorbție bună în VUV cum sunt YPO₄:Tb [5] și (Ba,Sr)MgAl₁₀O₁₇: Mn, Eu [6].

- <u>Fosfori pentru afişaj cu plasmă</u>. Problemele sunt aceleași ca pentru lămpile fluorescente fără mercur.

- <u>Fosfori pentru raze X</u>. Acești fosfori trebuie să convertească radiațiile X în radiații luminoase.
 Materialul clasic este CaWO₄. Pentru digitizarea imaginii (utilizarea de CCD) este necesar un fosfor

1

cu bună absorbție a razelor X și cu emisie în domeniul de sensibilitate al CCD. Un astfel de fosfor este Lu_2O_3 : $Eu^{3+}[7]$.

O altă categorie o formează fosforii pentru stocare care vor înlocui filmele de raze X. Aici razele X formează în gazdă perechi electron-gol și creează o imagine latentă care este "developată" cu un laser în IR sau vizibil (luminescența fotostimulată). Sensibiltatea este marită substanțial și plăcile pot fi reutilizate. În prezent se depun eforturi pentru înțelegerea mecanismelor de luminescență fotostimulată și găsirea de noi materiale [8].

- <u>Fosfori pentru display-uri cu emisie de câmp.</u> Principiul de funcționare este același ca pentru CRT (cathode ray tube) dar tensiunile de accelerare a electronilor sunt mult mai mici. Un fosfor eficient la tensiuni de accelerare mici este $SrGa_2S_4$ activat cu Eu^{2+} [9]; alți fosfori: Y_2SiO_5 : Ce [10], ZnGa₂O₄ [11], CaTiO₃: Pr³⁺ [12], etc.

- <u>Fosfori pentru diode luminescente (LED) cu emisie în alb</u>. Se consideră că în urmatorii ani iluminarea bazată pe surse "solid state" să devină competitivă. Radiația luminoasă (în domeniul albastru – UV) emisă de diodele pe bază de GaN este convertită în lumină albă cu fosfori. Un astfel de fosfor este YAG:Ce. Recent, au fost propuși (Ca_{1-x},Sr_x)S dopați cu Eu²⁺ ca fosfor cu emisie în roșu pentru LED [13], molibdați dublu dopați cu Eu³⁺ și Sm³⁺ [14], CaMoO₄:Eu³⁺ [15], etc.

- <u>Fosfori cu conversie superioară</u>. Aceste materiale conțin un sensibilizator (de regulă Yb³⁺) și un activator (Er^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+}). Aplicații sunt în domeniul laserilor, afișajelor, "teste imunologice", detecția vizuală a radiației de 1.3 – 1.5 µm utilizată în comunicații prin fibre optice. Un sistem deosebit de eficient este NaYF₄ dopat cu Yb³⁺ / Er^{3+} pentru emisie în verde și dopat cu Yb³⁺ / Tm^{3+} pentru emisie în albastru [16]. Pentru aplicații biologice sunt necesari nanofosfori [17]. Alte materiale studiate sunt Y₂O₃: Yb, Er [18], YB₃: Dy³⁺, Er^{3+} , BaCl₂: Dy³⁺, Er^{3+} , etc.

Convențional, dacă granulele au sub 100 nm avem de-a face cu nanofosfori. Una din tendințele actuale de dezvoltare a fizicii solidului este studiul obiectelor de mici dimensiuni, în care una, două sau trei dimensiuni sunt restrânse la domeniul nanometrilor.

Interesul deosebit acordat în ultimii ani, materialelor nanostructurate atât în mediul științific cât și în cel economic, se explică prin schimbările importante ale proprietăților optice, electrice și magnetice ce apar atunci când se trece de la solidul "infinit extins" la particule de material cu un număr finit de atomi. Și pentru aplicații în biologie și medicină, pentru creșterea rezoluției sunt de interes nanocristalele.

Prin reducerea dimensiunilor cristalitelor au loc modificări calitative importante:

- <u>Se modifică densitatea de stări fononice</u>. Modurile de vibrație cu lungime de undă mai mare decât dimensiunile cristalitului nu mai sunt posibile. Nanoparticulele dielectrice dopate cu ioni de pământuri rare constituie un sistem ideal pentru studiul interacțiilor între stările electronice şi fononi [19].

- <u>Rolul suprafeței devine important, datorită raportului mare suprafață/volum</u>. Datorită tensiunii induse de suprafață, materialele pot cristaliza în alte sisteme cristalografice. Un exemplu este

 Y_2O_3 care în mod normal cristalizează în sistem cubic, iar în forma de nanocristale poate fi obținut în fază monoclinică [20]. În cazul nanocristalelor dopate, numărul ionilor de dopant care se află în vecinătatea suprafeței crește. Câmpul cristalin resimțit de acești ioni este distorsionat în raport cu cei din centrul nanocristalului și liniile de emisie și absorbție sunt lărgite în raport cu cele observate în materialul de volum. Impuritățile adsorbite pe suprafață (în special OH⁻) [21] pot contribui la dezexcitarea neradiativă a ionilor dopanți și la scurtarea timpilor de viață ai stărilor excitate ale acestora.

 - Probabilitatea de emisie spontană este modificată în raport cu materialul masiv. Acest efect se datorează modificării densității de stări ale câmpului electromagnetic în nanocristal față de cristalul masiv [22] și modificării indicelui de refracție al mediului [23].

- <u>Modificarea cineticii proceselor de transfer de energie</u>. În cristalele dielectrice masive dopate cu ioni de pământuri rare, mecanismul de migrație al excitației este cel de hopping [24]. În cazul nanocristalelor, transferul de energie între ionii dopanți este influențat de faptul că distanța medie de hopping devine comparabilă cu dimensiunile nanocristalului. Acest fapt poate duce la modificarea regimului de migrație al excitației. Pe de altă parte, modificarea densității de stări fononice ar putea duce la scăderea ratei unor procese de transfer de energie asistate de fononi [19].

- <u>Reducerea dimensiunilor nanocristalului până la dimensiuni de ordinul razei Bohr duce</u> <u>la confinarea cuantică</u> [25, 26]. Prin confinarea cuantică pot fi schimbate proprietățile impurității (care poate fi un ion de pământuri rare) în direcția creșterii substanțiale a eficienței de emisie. Un alt efect al confinării cuantice poate fi lărgirea benzii interzise a cristalului gazdă [27]. Se consideră că modificarea proprietăților impurității asociată cu confinarea cuantică va crea baza pentru generația următoare de dispozitive. (De notat că pentru a exploata proprietățile emisive ale sistemelor cu confinare cuantică R. N. Bhargava a fondat firma Nanocrystals Technology, N.Y.).

Scopul Lucrării

În lucrare se propune sinteza și caracterizarea unor fosfori oxidici dopați cu diferite pământuri rare. Sunt investigate diferite metode de sinteză și influența lor asupra caracteristicilor fosforilor. Principala metodă de investigare este spectroscopia optică. Pe lângă aceasta au fost utilizate și: difracție de raze X, microscopie electronică, spectroscopie FTIR (Fourier Transform InfraRed).

Objectivul urmărit: investigarea unor materiale dopate cu :

<u>Eu³⁺ - pentru fosfori cu emisie în roșu;</u>

<u>Er³⁺ și codopate cu Yb³⁺ (fosfori cu conversie superioară) - pentru aplicații în biologie și medicină.</u>

Selecția materialelor s-a bazat pe tendințele din literatură cât și pe rezultatele obținute în laborator.

I. Fosfori cu emisie în roșu în literatură (o scurtă examinare).

În lume, au fost studiate sistemele Y2O3:Eu, Lu2O3:Eu și YVO4:Eu [28]. În ultimele decenii a

început și studiul nanocristalelor de granați ($Y_3Al_5O_{12}$ - YAG) dopați cu ioni de pământuri rare. YAG-ul este foarte cunoscut pentru proprietățile fizice, chimice și optice. A fost intens studiat și folosit ca material gazdă pentru laserii cu corp solid, YAG:Nd³⁺ fiind cel mai cunoscut laser cu emisie în IR (1.064 µm). Pentru display-uri cu efect de câmp au fost studiați fosforii pe bază de Eu³⁺:YAG (cu emisie în roșu) și Tb³⁺:YAG (cu emisie în verde) [29]. După ce Bril și Klasens au descoperit că emisia în roșu trebuie sa aibe loc în jurul la 620 nm [30] au durat încă 10 ani până ce Levine și Palilla [31] au propus YVO₄:Eu³⁺ ca fosfor roșu pentru tuburile televizoarelor color. Acest material s-a bucurat de un interes deosebit fiind folosit ca fosfor roșu pentru tuburile catodice în televiziunea color și lămpile cu mercur de mare presiune. La temperaturi ridicate, fluxul său luminos este mai mare decât la alți fosfori cu emisie în roșu, astfel prezintă avantaj pentru folosirea în lămpile cu vapori de mercur la presiuni ridicate. Fluorescența sa are maxime la 619 nm și 615 nm, ceea ce explică 70% din energia emisă. Studiile recente au arătat că nanocristalele YVO₄:Eu sunt promițătoare pentru utilizarea în panouri de afișare cu plasma (PDP) [32].

Haase et al. [33] prezintă un tabel cu proprietățile principalilor fosfori cu emisie în roșu pentru aplicații în tuburi catodice.

Fosfor	Eficiență radiativă (%)	L*	Strălucirea relativă
$Zn_3(PO_4)_2:Mn^{2+}$	6.7	47	39
(Zn,Cd)S:Ag	16	25	51
YVO ₄ :Eu ³⁺	7	62	55
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	8.7	70	88
$T_2O_2S:Eu^{3+}$	13	55	100
$Y_2(WO_4)_3:Eu^{3+}$	43	81	46
Radiația 611 nm		100	

Tabelul 1. Proprietățile fosforilor cu emisie în roșu pentru aplicații în tuburi catodice.

* Echivalentul în lumeni relativ la radiația cu lungimea de undă de 611 nm

Un alt scop urmărit în cadrul prezentei teze este investigarea unei posibile noi clase de fosfori oxidici, parțial dezordonate din familia langasitului (La₃Ga₅SiO₁₄), dopați cu europiu trivalent, cu emisie în rosu. Această direcție de cercetare a fost sugerată de luminescența foarte intensă a cristalelor de langasit dopate cu europiu la excitare în ultravioletul apropiat (~395 nm). Pentru aceasta au fost studiate cristale din familia langasitului: La₃Ga₅SiO₁₄- LGS, La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄-LGT și La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄-LGN. Cristalele din familia langasitului au fost studiate inițial pentru medii active laser [34], dar în prezent principalele lor aplicații se bazează pe caracteristicile piezoelectrice foarte bune [35,36]. În zilele noastre, langasitul (La₃Ga₅SiO₁₄) tinde să înlocuiască cuarțul în aplicații la temperaturi ridicate [37]. De asemenea, langasitul este folosit ca Q-switch electro-optic [38], senzor de

gaz [39], și așa mai departe. Recent, s-a obținut autotuningul pentru Nd³⁺ în cristalele de langasit [40].

Cunoscând datele din literatură, am ales următoarele materiale gazdă: Y₃Al₅O₁₂-YAG, YVO₄, Y₂O₃, familia La₃Ga₅SIO₁₄- LGS pentru sinteza și studierea proprietăților de emisie.

II. Fosfori cu conversie superioară pentru aplicații în biologie.

Căutarea unor markeri biologici cât mai eficienți și cu efecte negative cât mai reduse asupra țesuturilor a făcut ca, în ultimul timp, interesul să se focalizeze asupra particulelor fluorescente: "quantum-dots" și particule cristaline dielectrice dopate cu ioni de lantanide. Utilizarea "quantum dot"-urilor este limitată de solubilitatea lor redusă, ca și de autoflorescența probei, produsă de excitarea în UV. Utilizarea particulelor cristaline dielectrice dopate cu ioni de pământuri rare (Yb și Er) pompați în infraroșu, cu emisie în vizibil (prin conversie superioară), ca markeri fluorescenți stă la baza unor metode de analiză de mare sensibilitate.

Conversia superioară reprezintă conversia radiației de pompaj în radiație cu lungime de undă mai mică, în urma excitării unui sistem cuantic prin adsorbții succesive de fotoni, transfer de energie sau procese cooperative.

Markerii cu conversie superioară prezintă o serie de avantaje nete în raport cu alți markeri fluorescenți: lipsa autofluorescenței probei (contrast foarte puternic), evitarea degradării țesuturilor biologice prin expunerea lor la radiații UV, adâncimea de pătrundere mai mare a radiației în țesut, stabilitatea în timp a probelor, toxicitatea redusă (particule inerte chimic). Majoritatea studiilor din literatură privind marcarea probelor biologice cu fosfori de conversie superioară se bazează pe particule de dimensiuni mari (sute de nanometri) obținute prin măcinarea mecanică a fosforilor comerciali. Deși particulele mari sunt mai ușor detectabile (fluorescența unei singure particule este intensă), marimea lor și forma neregulată dau o frecvență relativ mare a legăturilor nespecifice, ceea ce reduce reproductibilitatea metodei de analiză. Din acest motiv, se urmarește utilizarea particulelor de dimensiuni nanometrice cât mai uniforme ca mărime. În cadrul tezei ne-am propus sa dezvoltăm metode de sinteză a unor particule care să satisfacă aceste criterii.

Metode de obținere a nanocristalelor. În general, cristalele se obțin prin mai multe metode (de exemplu: metoda Czochralski, reacția în fază solidă a compușilor oxidici) care necesită mecanisme complicate și temperaturi ridicate pentru a elimina fazele intermediare. Sinteza în fază solidă introduce adițional impurități și un control redus al mărimii particulelor. Ținând cont de numeroasele aplicații ale nanoparticulelor s-au dezvoltat numeroase metode de obținere.

Pentru a scădea temperatura de sinteză și pentru a elimina prezența fazelor intermediare s-au propus multe metode chimice "umede" care oferă omogenitate chimică și înglobarea excelentă a dopantului.

Pulberile nanocristaline pentru fosfori pot fi obținute prin metode sol-gel [41-50], vaporizare cu laser și condensare din fază gazoasă [51, 52], procesare în plasmă [53], sinteza mecano-chimica [54],

sinteza prin combustie [55], precipitarea nanocristalelor [56, 57].

Am ales metoda sol-gel pentru a sintetiza YAG dopat cu diverse pământuri rare, LGN, La_{2.91}Eu_{0.09}Ga_{4.95}Al_{0.55}Nb_{0.5}O₁₄ (LGAN, cu 10% Al), La_{2.91}Eu_{0.09}Ga_{4.4}Al_{1.1}Nb_{0.5}O₁₄ (cu 20% Al), La_{2.91}Eu_{0.09}Al_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ (LAN), LGIN. Prin precipitare am obținut Y₂O₃:Er:Yb și YVO₄:Eu, YVO₄:Er:Yb. În cazul acestei teze principala metodă de preparare a nanocristalelor este metoda solgel folosind ca agent de chelare- acidul citric.

<u>Metoda sol- gel</u> permite interacții chimice încă de la amestecul inițial al precursorilor favorizând evoluția structurii solide la nivel atomic.

Procesul sol-gel, după cum sugerează numele, constă în transformarea unei suspensii coloidale (sol), care conține precursorii materialului, pentru a forma o rețea într-o fază gelatinoasă continuă (gel). Principalele avantaje ale procesului sol- gel sunt: temperatura joasă a reacțiilor (sub 1000°C), amestecarea constituenților la nivel atomic, și o bună uniformitate a dimensiunilor nanocristalelor obținute. Dimensiunile nanocristalelor pot fi controlate ulterior prin diverse tratamente termice.

<u>Metoda precipitării</u>- procesul de separare și de depunere în fază solidă a unei substanțe dizolvată într-un lichid, o altă metodă neconventională, foarte accesibilă. În cazul coprecipitării, se utilizează săruri (cloruri, azotați, oxalați) solubile în apă sau în alt solvent, care pot precipita, rezultând un material foarte omogen chimic, cu particule foarte fine, ce pot reacționa la temperaturi mai mici de 100^oC. Precipitatele respective sunt amorfe inițial și pot avea un grad de cristalinitate în funcție de temperatura la care are loc precipitarea. Pentru ca randamentul reacției să fie maxim trebuie ca toți componenții să precipite simultan (să coprecipite) la pH foarte apropiat sau identic. Precipitatul obținut se spală, se usucă și este supus tratamentului termic final. Pe cale clasică se utilizează materii prime insolubile, în timp ce coprecipitarea utilizează săruri solubile în apă sau într-un solvent organic sau organo-metalic.

Teza este structurată astfel:

În Capitolul 1 sunt prezentate aspecte teoretice privind spectroscopia ionilor de pământuri rare marcând ionii investigați (Eu³⁺, Er³⁺-Yb³⁺).

Capitolul 2 tratează structura materialelor alese.

Capitolul 3 prezintă metodele experimentale utilizate în cadrul tezei (prepararea, difracție de raze X, microscopie electronică, spectroscopie FTIR (Fourier Transform InfraRed) și spectroscopie optică).

În Capitolul 4 se prezintă și sunt discutate rezultatele obținute, în special rezultatele obținute în urma caracterizării prin spectroscopie optică.

În Concluzii se prezintă concluziile studiului și obiectivele următoare.

Teza 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 fost realizată în cadrul următoarelor proiecte de cercetare:

CERES 4- 199: Procese de luminescență în nanocristalele de granați dopate cu ioni de pământuri rare.

PNCDII 2008- 12135/ 01.10.2008- Nanofosfori cu conversie superioară pompați în infraroșu pentru aplicații în biologie și medicină.

IDEI 2008 490/2009- Studii privind posibilitatea obținerii unei noi clase de nanofosfori oxidici cu structură de langasit.

Mulţumesc echipei cu care am lucrat, colegi de laborator care m-au ajutat la obţinerea probelor şi caracterizarea lor prin spectroscopie optică (Dr. Şerban Georgescu, Dr. Octavian Toma, Dr. Lucian Gheorghe, Dr. Silviu Năstase, Dr. Cristina Gheorghe, chimist Elena Cotoi, chimist Andrea Ștefan,). Mulţumesc colegilor care au avut amabilitatea să pregatească lecții folositoare în cadrul laboratorului, lecții utile deasemenea în realizarea tezei: Dr. Aurelia Lupei, Dr. Traian Dascalu și Dr. Şerban Georgescu.

Mulţumesc colaboratorilor (Dr. Lector Elena Borca, Conferenţiar Dr. Mircea Bercu, Dr. Ionuţ Enculescu, Dr. Roşu Tudor), pentru ajutorul dat în caracterizarea probelor.

Mulţumesc profesorilor din cadrul Şcolii Doctorale, în special domnului Profesor Dr. Ştefan Antohe pentru îmbunătățirea cunoștiințelor teoretice privind Fizica Solidului.

Mulţumesc referenţilor: Profesor Dr. Ioan Iova, CSI Dr. Traian Dascălu, Conferențiar Dr Eugen. Osiac.

Mulţumesc familiei pentru înţelegere şi sprijin.

7

Referințe

- Martinus H.V. Werts, "Making sense of lanthanide luminescence", Science Progress 88, 101 (2005).
- [2] R. T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, "Visible quantum cutting în Eu³⁺-doped gadolinium fluorides via downconversion", J. Lumin. 82, 93 (1999).
- [3] R. T. Wegh, E.V.D. van Loef, A. Meijerink, "Visible quantum cutting via downconversion în LiGdF₄: Er³⁺, Tb³⁺ upon Er³⁺ 4f¹¹ 4f¹⁰5d excitation", J. Lumin. 90, 111 (2000).
- [4] P. S. Peijzel, W.J.M. Schrama, A. Meijerink, "Thulium as a sensitizer for the Gd³⁺/Eu³⁺quantum cutting couple", Mol. Phys. 102, 1285 (2004).
- [5] W. Di , X. Wang, B. Chen, H. Lai, X. Zhao, "Preparation, characterization and VUV luminescence property of YPO₄:Tb phosphor for a PDP", Opt. Mat. 27, 1386 (2005).
- [6] K. Y. Jung, H. W. Lee, Y. C. Kang, S. B. Park, Y. S. Yang, "Luminescent properties of (Ba,Sr)MgAl₁₀O₁₇: Mn, Eu green phosphor prepared by spray pyrolysis under VUV excitation", Chem. Mat. 17, 2729 (2005).
- [7] E. Zych, D. Hreniak, W. Strek, "Lu₂O₃:Eu, a new X-ray phosphor", Mat. Science, 20, 111 (2002).
- [8] S. Schweizer, L. W. Hobbs, M. Secu, J.M. Spaeth, A. Edgar, G. V. M. Williams, J. Hamlin "Photostimulated luminescence from fluorochlorozirconate glass ceramics and the effect of crystallite size", J. Appl. Phys. 97, 083522 (2005).
- [9] Y. Arai, H. Kominami, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, "Luminescent properties of SrGa₂S₄:Eu thin film phosphors deposited by two electron beam evaporation", Appl. Surf. Sci. 244, 473 (2005).
- [10] H. Jiao, F. Liao, S.Tian, X. Jing, "Influence of rare earth Sc and La to the luminescent properties of FED blue phosphor Y₂SiO₅: Ce", J. Electrochem. Soc. 151, J39 (2004).
- [11] S. H. Yang, "Indium- and tungsten-doped ZnGa₂O₄ phosphor", J. Electron. Mat. 33, L1 (2004).
- [12] S. Y. Kang, J. W. Byun, J. Y. Kim, K. S. Suh, S. G. Kang, "Cathodoluminescence enhancement of CaTiO₃: Pr³⁺ by Ga addition", Bull. Korean Chem. Soc. 24, 566 (2003).
- [13] Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, S. Zhang, Y. Fang, X. Huang, "Preparation and luminescent properties of (Ca_{1-x},Sr_x)S:Eu²⁺ red-emitting phosphor for white LED", J. Lumin. 111, 139 (2005).
- [14] Z. Wang, H. Liang, M. Gong, Q. Su, "A potential red-emitting phosphor for LED solid-state lighting", Electrochem. Sol. State Lett. 8, H33 (2005).
- [15] Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, D. Wang, S. Zhang, X. Huang, "A novel red phosphor for white light emitting diodes", J. Alloys Comp. 390, 226 (2005).
- [16] K. W. Krämer, Daniel Biner, G. Frei, H. U. Güdel, M. P. Hehlen, S. R. Lüthi, "Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors", Chem. Mat. 16, 1244 (2004).

- [17] T. Hirai, T. Orikoshi, "Preparation of Gd₂O₃: Yb, Er and Gd₂O₂S: Yb, Er infrared-to-visible conversion phosphor ultrafine particles using an emulsion liquid membrane system", J. Colloid and Interface Sci. 269,103 (2004).
- [18] T. Hirai, T. Orikoshi, I. Komasawa, "Preparation of Y₂O₃: Yb, Er infrared-to-visible conversion phosphor fine particles using an emulsion liquid membrane system", Chem. Mat. 14, 3576 (2002).
- [19] H. S. Yang, K.S. Hong, S.P. Feofilov, B.M. Tissue, R.S. Meltzer, W.M. Dennis, "Electronphonon interaction în rare earth doped nanocrystals" Journal of Luminescence, Volume 83-4,139 (1999).
- [20] E. Eilers, B. M. Tissue, "Laser spectroscopy of nanocrystalline Eu₂O₃ and Eu³⁺: Y₂O₃", Chem. Phys. Lett. 251, 74 (1996).
- [21] J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. C. Boyer, A. Speghini, and M. Bettinelli, "Visible upconversion of Er³⁺ doped nanocrystalline and bulk Lu₂O₃", Opt. Mat. 19, 259 (2002).
- [22] S. P. Feofilov, "Spectroscopy of dielectric nanocrystals doped by rare-earth and transition-metal ions", Physics of Solid State, 44, 1407, (2002).
- [23] R. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue, H.B.Yuan, "Dependence of fluorescence lifetimes of Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles on the surrounding medium", Phys. Rev. B, 60, R14012 (1999).
- [24] A. I. Burshtein, "Jump mechanism of energy transfer", JETF 62, 1695 (1972).
- [25] R. N. Bhargava, V. Chhabra, B. Kulkarni, and J. V. Veliadis, "Transformation of Deep Impurities to Shallow Impurities by Quantum Confinement", Phys. Stat. Sol. (b) 210, 621 (1998).
- [26] R. N. Bhargava, "Doped nanocristalline materials Physics and applications", J. Lumin. 70, 85 (1996).
- [27] B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux, C. Louis, O. Tillement, P. Perriat, "Observation of the gap blueshift on Gd₂O₃: Eu³⁺ nanoparticles", J. Appl. Phys. 96, 650 (2004).
- [28] R. Schmechel, M. Kennedy, H. von Seggern, H. Winkler, M. Kolbe, R. A. Fischer, Li Xaomao,
 A. Benker, M. Winterer, H. Hahn, "Luminescence properties of nanocrystalline Y₂O₃: Eu³⁺ în different host materials", J. App. Phys. 89, 1679 (2001).
- [29] Ch. E. Hunt, A. G. Chakhovskoi, "Phosphor challenge for field-emission flat-panel displays", J. Vac. Sci. Technol. B 15, 516 (1997).
- [30] A. Bril, H. A. Klasens, Philips Res. Reports 10, 305 (1955).
- [31] A. K. Levine, F.C. Palilla, "A new, highly efficient red-emitting chatodoluminescent phosphor (YVO4: Eu) for color television", Appl. Phys. Letters 5, 118 (1964).
- [32] K. Riwotzki, M. Haase, Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: YVO₄: Ln (Ln= Eu, Sm, Dy), J. Phys. Chem., B 102, 10129 (1998).
- [33] Haase T, Kano T, Nakazawa E, Yamamoto H Advances în electronics and electron physics, vol. 79, Academic, New York, 271 (1990).
- [34] A. A. Kaminskii, I.M. Silvestrova, S.E. Sarkisov, G.A. Denisenko, "Investigation of trigonal

(La_{1-x}Nd_x)₃Ga₅SiO₁₄ crystals. II. Spectral laser and electrochemical properties", Phys. Stat. Solid A 80, 607 (1983).

- [35] J. Détaint, J. Schwartzel, A. Zarka, B. Capelle, J.P. Denis, E. Phillipot, "Balk wave propagation and energy trapping în the new thermally compensated materials with trigonal symetry", Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium, 58 (1994).
- [36] R.C. Smythe, R.C. Helmbold, G.E. Hague, K.A. Snow, in: IEEE Trans. UFFC 47, 355 (2000)
- [37] H. Fritze, H. Seh, H.L. Tuller, G. Borchardt, "Operation limits of langasite high temperature nanobalances", J. Eur. Ceram. Soc. 21, 1473 (2001).
- [38] H. Kong, J. Wang, H. Zhang, X. Yin, S. Zhang, Y. Liu, X. Cheng, L. Gao, X. Hu, M. Jiang, "Growth, properties and application as an electroptic Q-switch of langasite crystal", J. Cryst. Growth 254, 360 (2003).
- [39] H. Seh, H.L. Tuller, H. Fritze, "Langasite for high-temperature acoustic wave gas sensors", Sensor Actuat. B 93, 169 (2003).
- [40] I. Aramburu, I. Iparraguirre, M.A. Illarramendi, J. Azkargorta, J. Fernandez, R. Balda, "Selftuning în birefringent La₃Ga₅SiO₁₄:Nd³⁺ laser crystal, Opt. Mat. 27, 1692 (2005).
- [41] M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, "Low temperature synthesis of nanocrystalline Y₃Al₅O₁₂ (YAG) and Ce-doped Y₃Al₅O₁₂ via different sol-gel methods", J. Mater. Chem. 9, 3069 (1999).
- [42] Z. Sun, D. Yuan, X. Duan, X. Wei, H. Sun, C. Luan, Z. Wang, X. Shi, D. Xu, M. Lv, "Preparation and characterization of Co²⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ nano-crystal powders by sol-gel technique", J. Crystal Growth 260, 171 (2004).
- [43] D. Boyer, Geneviève Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, "Structural and optical characterizations of YAG: Eu³⁺ elaborated by the sol-gel process", Opt. Mat. 26, 101 (2004).
- [44] Shen-Kang Ruan, Jian-Guo Zhou, Ai-Min Zhong, Jie-Fei Duan, Xian-Bi Yang, Mian Zeng Su, "Synthesis of YAlO₃: Eu phosphor by sol-gel method and its luminescence behavior", J. Alloys Compnd. 275-277, 72 (1998).
- [45] R. S. Hay, "Phase transformations and microstructure evolution în sol-gel derived yttriumaluminum garnet films", J. Mater. Res. 578 (1966).
- [46] X. Han, G. Cao, T. Pratum, D. T. Schwartz, B. Lutz, "Synthesis and properties of Er³⁺ -doped silica glass by sol-gel processing with organic complexation", J. Mat. Sci. 36 985 (2001).
- [47] Chung-Hsin Lu, Hsin-Cheng Hong, R. Jagannathan, "Luminescent Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ nanoparticles-low temperature sol-gel synthesis and critical preparative parameters", J. Mat. Sci. Lett. 21, 1489 (2002).
- [48] Jun-ji Zhang, Jin-wei Ning, Xue-jian Liu, Yu-bai Pan, Li-ping Huang, "Synthesis of ultrafine YAG: Tb phosphor by nitrate-citrate sol-gel combustion process", Mat. Res. Bull. 38, 1249 (2003).
- [49] I. Muliuoliene, S. Mathur, D. Jasaitis, H. Shen, V. Sivakov, R. Rapalaviciute, A. Beganskiene, A.

Kareiva, "Evidence of the formation of mixed-metal garnets via sol-gel synthesis", Opt. Mat. 22, 241 (2003).

- [50] P. A. Tanner, Po-Tak Law, L. Fu, "Preformed sol-gel synthesis and characterization of lanthanide ion-doped yttria-alumina materials", Phys. Stat. Sol. (a) 199, 403 (2003).
- [51] D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, A. C. Puiu, J. B. Hopkins, T. G. Dietz, M. A. Duncan, P. R. R. Langridgesmith, R. E. Smalley, "Supersonic metal cluster beams - laser photo-ionization studies of Cu2" J. Phys. Chem. 86, 2556 (1982).
- [52] A. Konrad, T. Fries, A. Gahn, F. Kummer, U. Herr, R. Tidecks, Samwer, "Chemical vapor synthesis and luminescence properties of nanocrystalline cubic Y₂O₃:Eu", J. Appl. Phys. 86, 3129 (1999).
- [53] G. Vogt, Proc. Electrochem. Soc. 5, 572 (1988).
- [54] T. Tsuzuki, J. Ding, P. G. McCormick, "Mechanochemical synthesis of ultrafine zinc sulfide particles", Physica B 239, 378 (1997).
- [55] L. E. Shea, J. McKittrick, O.A. Lopez, "Synthesis of red-emitting, small particle size luminescent oxides using an optimized combustion process", J. Am. Ceram. Soc. 79 12 (1996).
- [56] Y. Wang, J. Ohwaki, "New transparent vitroceramics codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ for efficient frequency upconversion", Appl. Phys. Lett. 63, 3268 (1993).
- [57] M. J. Dejneka, "The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glassceramics", J. Non-Cryst. Solids 239, 149 (1998).

CAPITOLUL I INTERACȚII SPECIFICE IONILOR DE PĂMÂNTURI RARE

În acest capitol este prezentată o scurtă descriere a aspectelor teoretice ale interacțiilor specifice care au loc în ionii de pământuri rare. Pământurile rare sunt caracterizate prin umplerea progresivă a păturilor 4f și 5f a configurațiilor electronice. Ele ocupă două grupe, fiecare cu 14 elemente, cunoscute sub numele de lantanide și actinide. Lantanidele, care sunt asociate cu umplerea păturii 4f, incep cu elementul Ceriu (Z=58) și se incheie cu elementul Lutetium (X=71), în timp ce actinidele, care sunt asociate cu umplerea păturii 5f incep cu Toriu (Z=90) și se termină cu elementul Lawrentiu (Z=103).

Ionii trivalenți de pământuri rare (RE), din seria lantanidelor, sunt cei mai des folosiți ca ioni activi în cristale laser și fosfori, deoarece prezintă o mulțime de linii fluorescente înguste reprezentând aproape toate regiunile din spectrul optic: din vizibil și porțiuni din IR-apropiat.

Ionii de pământuri rare sunt sisteme dinamice de mare complexitate. Pentru astfel de sisteme, cu număr mare de electroni, chiar dacă se consideră numai interacțiile cele mai puternice, cum sunt interacția electronilor cu nucleul, energia lor cinetică, interacția columbiană între electroni și interacția spin-orbită, ecuația Schrödinger nu poate fi rezolvată nici direct, nici analitic, nici numeric. De aceea, teoria matematică a spectrelor atomilor și ionilor multielectronici se bazează pe metode aproximative. Simplificările matematice care trebuie făcute vor fi însă ghidate de considerente fizice. Condon și Shortley [I. 1] în cartea lor "The theory of atomic spectra" descriu metodele convenționale pentru realizarea acestor pași.

Datorită ecranării electronilor 4f [I. 2] interacția cu câmpul cristalin este slabă, câmpul cristalin putând fi tratat ca o perturbație asupra stărilor de ion liber.

Interacțiile de ion liber

Aproximația câmpului central

Considerăm pentru început atomul (ionul) cu un nucleu de masă infinită și sarcină Ze inconjurat de N electroni de masă m și sarcină -e. Hamiltonianul nerelativist al unui astfel de sistem este:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i>j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}}$$
(1.1)

Ultima sumă impiedică separarea variabilelor în ecuația Schrödinger și este totuși prea mare pentru a putea fi tratată ca o perturbație. Ieșirea din acest impas se face presupunând că potențialul $\sum_{i>j}^{N} \frac{e}{r_{ij}}$ poate fi separat în două părți, o parte predominantă, cu simetrie sferică, care împreună cu potențialul $\sum_{i=j}^{N} \left(-\frac{Ze}{r_i}\right)$ se scrie sub forma $U(r_i)/e$ și o parte mai slabă, fără simetrie sferică. În acest fel,

hamiltonialul H dat de (1.1) se poate descompune în doi termeni, termenul principal cu simetrie sferică

$$E = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right]$$
(1.2)

de ordinul de mărime ~ 10^6 cm⁻¹ fiind considerat ca hamiltonian de ordin zero, iar hamiltonianul *H-E*, fără simetrie sferică, de ordin de mărime $10^4 \div 10^5$ cm⁻¹ se tratează ca o perturbație asupra stărilor proprii ale hamiltonianului (1.2). Ecuația Schrödinger poate fi acum separată în ecuații unielectronice, funcția de undă totală fiind un produs de funcții unielectronice și energia totală fiind sumă de energii unielectronice. Spinul poate fi introdus prin înmulțirea funcțiilor unielectronice cu funcțiile α sau β ce corespund celor două orientări ale spinului. Consecințele acestei metode, precum și utilizarea și proprietățile funcțiilor tip determinant (cerute de principiul lui Pauli), sunt tratate detaliat în cartea lui Condon și Shortley [I. 1]. Valorile proprii pentru ecuația Schrödinger multielectronică obținută în urma aproximației (1.2) sunt degenerate după m₁ și m_s (proiecțiile momentului orbital unielectronic și, respectiv, momentului de spin) și deci numerele cuantice relevante sunt cuprinse în lista (n₁l₁)(n₂l₂)....(n_Nl_N). Acest șir specifică configurația electronică.

Principiul de excluziune a lui Pauli cere ca funcția de undă totală (cuprinzând atât partea orbitală cât și de spin) să fie total antisimetrică în raport cu permutarea a oricăror doi electroni identici. Pentru configurații cu doi electroni identici (de acum înainte ne referim la configurații cu electroni identici) problema este foate simplă: dacă S = 1, funcția de spin este simetrică fiind $\alpha_1 \alpha_2$, $\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1$, sau $\beta_1 \beta_2$ după cum M_B=1, 0 sau -1. În acest caz partea orbitală este antisimetrică, de forma $\alpha_1 \beta_2$ - $\alpha_2 \beta_1$, iar partea orbitală este simetrică.

Problema se complică când N>2, deoarece funcția de undă totală nu mai poate fi factorizată într-o parte orbitală și una de spin, dar se poate exprima printr-o combinație liniară de funcții orbitale și de spin ce posedă proprietăți de simetrie speciale în raport cu interschimbarea a doi electroni, funcția totală ramânând antisimetrică. Acest lucru poate fi realizat utilizând partițiile și tablourile Young [I. 3].

Interacția electrostatică

Hamiltonianul este puternic degenerat. Degenerarea este ridicată parțial de potențialul de pertubație

$$H - E = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right) + \sum_{i>j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}}$$
(1.3)

Efectul primei sumări este deplasarea configurației ca întreg și ne va interesa numai

$$H_1 = \sum_{i>j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}}$$
(1.4)

Această perturbație trebuie pusă sub formă tensorială. Elementele de matrice ale interacției electrostatice în cadrul configurației f^N au fost calculate utilizând metodele lui Racah [I. 4]. Elementele de matrice sunt scrise ca niște combinații liniare de integrale radiale Slater.

$$E = \sum_{k=0}^{6} f_k F^k(nf, nf) = \sum_{k=0}^{6} f^k F_k(nf, nf)$$
(1.5)

unde k este par, iar f_k sunt coeficienții acestor combinații liniare și reprezintă partea unghiulară a interacției. Relația între F_k și F^k este dată în [I. 1]. Deși scalari în raport cu R_3 , operatorii f_k nu au proprietăți simple de transformare în raport cu R_7 și G_2 . Luând însă combinații liniare convenabile de acești operatori Racah [I. 4] a construit noi operatori ce satisfac aceste cerințe. Elementele de matrice sunt atunci scrise în forma:

$$E = \sum_{k=0}^{3} e_k E^k$$
 (1.6)

unde e_k sunt partea unghiulară a noilor operatori. Elementele de matrice ale interacției electrostatice scrisă sub forma (1.6) sunt tabelate în [I. 5]. Elementele de matrice pentru configurația complementară f^{14-N} sunt aceleași ca pentru f^N .

Interacția spin- orbită

În ordinea importanței, pentru pământurile rare, după interacția electrostatică urmează interacțiile magnetice. Acestea sunt: spin-orbită, spin-spin și spin-alte orbite. Dintre acestea cea mai importantă este interacția spin- orbită. Aceasta este descrisă de

$$H_2 = \sum_{i=1}^{N} \xi(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i)$$
(1.7)

 r_i fiind coordonata radială, s_i spinul iar l_i momentul orbital al electronului *i* iar

$$\xi(r_i) = \frac{h^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i}$$
(1.8)

 H_2 comută cu J^2 și M^2_J dar nu comută cu S^2 și L^2 . Interacția nefiind diagonală în L și S cuplează stările cu L și S diferit.

Elementele de matrice ale interației spin-orbită pot fi exprimate [I. 6, I. 7] cu ajutorul operatorului dublu- tensorial $V^{(11)}$

$$< l^{N} \tau SL \mid \sum_{i=1}^{N} (\vec{s_{i}} \cdot \vec{l_{i}}) \mid l^{N} \tau' S' L' >= [l(l+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}} < l^{N} \tau SL \mid |l^{N} \tau' S' L' >$$
(1.9)

Elementele de matrice ale operatorului dublu tensorial $V^{(11)}$ au fost tabelate de Nielson și Koster [I. 5]. Elementele de matrice pentru configurația $l^{2(2l+1)-N}$ (configurație complementară) au aceeași mărime dar semn schimbat în raport cu configurația l^N .

O interacție spin-orbită puternică duce la violarea cuplajului Russell- Saunders și introducerea cuplajului intermediar.

O funcție proprie a operatorului H₁+H₂ este o combinație liniara de stări LS:

$$\left| [\tau SL] JM \right\rangle = \sum_{\tau' S'L'} a(\tau' S'L') \left| \tau' S'L' JM \right\rangle$$
(1.10)

unde [\tauSL] este termenul majoritar în combinație liniară.

Interacția de configurație

Diagonalizând matricile pentru interacția electrostatică și spin-orbită pentru o anumită energie, se obțin nivelele de energie care deviază prin câteva sute de cm⁻¹ de cele experimentale. Această deviație este datorită în primul rând neglijării interacției între configurațiile de aceiași paritate.

Calculul interacției electrostatice a fost făcut luând numai elementele de matrice ale lui H₁ în cadrul aceleiași configurații, deci termenii diagonali în *n* și *l*, adică ordinul întâi al teoriei perturbațiilor. Acest lucru este justificat dacă ținem seama că diferențele de energie între termenii aceleiași configurații sunt mici în raport cu diferențele energetice între configurații. Considerarea termenilor nediagonali revine la considerarea <u>interacției de configurație</u>. Aceasta este introdusă prin termeni de ordinul II în perturbația H₁. Această cale a fost considerată de Rajnak și Wybourne [I. 8] care au dat o tratare detaliată a acestei probleme pentru configurațiile de tip l^N. În rezumat, ei au adăugat la fiecare element al matricii electrostatice de tipul $<l^N \psi \mid G \mid l^N \psi >$ (G- operator biparticulă pentru repulsia electrostatică) un factor de corecție de tipul

$$C(\psi, \psi') = -\sum_{\tau} \frac{1^{N} \psi' |G| |\mathbf{m}_{\tau}\rangle \langle \mathbf{m}_{\tau}| |G| |l^{N} \psi'\rangle}{E}$$
(1.11)

E fiind energia de excitare a electronilor în configurația perturbată. Rajnak și Wybourne aduc corecția sub forma tensorială:

$$C(\psi \psi^{-1}) = \sum_{k} P^{k} \langle l^{N} \psi | \sum_{i>j}^{N} \left(U_{i}^{(k)} \cdot U_{j}^{(k)} \right) l^{N} \psi' >$$

$$(1.12)$$

Cantitățile P^k conțin factori radiali și energii de excitare. Pentru k par partea radială din (1.12) are aceeași formă ca și coeficienții integralelor Slater F^k . Prin urmare, această parte este inclusă automat în F^k atunci când aceste integrale sunt tratate ca parametrii ajustabili.

Termenii cu k impar nu mai pot fi introduși în integralele Slater și prin urmare vor fi tratați ca parametri independenți. Utilizând proprietățile operatorilor Casimir, Rajnak și Wybourne [I. 8] au reușit să înlocuiască acești termeni prin expresia:

 $\delta(\psi,\psi')[\alpha L(L+1)+\beta G(G_2)+\gamma G(R_7)]$ (1.13)

unde G(G₂) și G(R₇) sunt valorile proprii ale operatorilor lui Casimir pentru grupurile G₂ și R₇ care includ R₃. Parametrii nou introduși de interacția de configurație, α , β , γ reprezintă deci combinații

liniare de P^k cu k impar. Valorile proprii pentru $G(G_2)$ și $G(R_7)$ pot fi găsite în cartea lui Wybourne [I. 7].

Rajnak și Wybourne [I. 8] au examinat și efectul interacției de configurație asupra elementelor de matrice ale interacției spin-orbită pentru configurația I^N . Rezultatele lor indică o "ecranare" a interacției spin-orbită și apariția interacției spin-alte orbite.

Alte interacții de ion liber

Deși principalele interacții de ion liber sunt interacții electrostatice, interacția spin-orbită și interacția de configurație, au fost introduse și alte interacții care duc la o mai bună concordanță între teorie și experiență. Introducând însă mai multe interacții se introduc mai mulți parametrii ajustabili, ceea ce necesită luarea în calcul a cât mai multor nivele experimentale. Aceste interacții sunt: interacția orbită-orbită, interacția spin-spin și spin-alte orbite. Așa cum arată o analiză detaliată a acestor interacții [I. 9], interacția orbită-orbită și spin-spin având aceeași dependență unghiulară ca interacția de configurație și spin-orbită, respectiv, duc la renormarea parametrilor acestor interacții. Interacția spin-alte orbite introduce trei parametri suplimentari M^0 , M^2 și M^4 , unde M^k sunt integralele Marvin [I. 10] tratate ca parametrii ajustabili. Prin urmare, interacția de ion liber poate fi caracterizată prin următorii parametrii: E^1 , E^2 , E^3 , ξ , α , β , T, M^0 , M^2 , M^4 (10 parametri).

Toate interacțiile de mai sus sunt uni și biparticulă. În cazul sistemelor cu mai mulți electroni trebuie în principiu ținut seama și de interacțiile de trei particule. Așa cum se arată în [I. 9] interacțiile de trei particule introduc încă 14 parametri ce caracterizează efectele de interacție de configurație, deși numai 6 dintre ei influențează poziția termenilor în configurația f^N . Evident, pentru determinarea a 16 parametri este nevoie de un număr foarte mare de nivele energetice cunoscute.

Interacția cu câmpul cristalin

Liniile spectroscopice ale ionilor de pămanturi rare introduși în cristale sunt extrem de înguste la temperaturi scăzute. O explicație calitativă a acestui fapt este dată de faptul că pătura deschisă $4f^{N}$ este ecranată parțial de influența vecinilor de către păturile exterioare închise $5s^2p^6$.

La început s-a considerat ca sursă a câmpului cristalin câmpul electrostatic produs de ionii vecini ai cristalului. Această imagine "clasică" a câmpului cristalin pentru ionii de pământuri rare s-a dovedit aproape în întregime falsă [I. 11]. Procese electronice ca suprapunere, covalență, interacție de configurație, determină parametrii de câmp cristalin observați. Deși mai complicată decât modelul electrostatic, această imagine este mai completă și oferă informații utile asupra mecanismelor electronice implicate în interacția ion- cristal.

Modelul de superpoziție a fost introdus de Bradbury și Newman [I. 12]. În acest model câmpul cristalin total poate fi construit din contribuții separate de la fiecare din ionii cristalului. Acest model este util pentru a produce seturi de parametri de pornire pentru fitări de câmp cristalin, pentru a testa

validitatea unor fitări prin metoda celor mai mici pătrate, pentru a vedea importanța relativă a contribuțiilor de două și trei corpuri.

Ionul liber posedă simetrie sferică descrisă de grupul rotațiilor R_3 . Introducerea ionului în cristal reduce simetria R_3 la o simetrie mai joasă. Întrucât ionul RE substituie un cation, interacția cea mai puternică o are cu anionii din prima sferă de coordinație. Totuși la interacție participă și cationii din sfera de coordinație următoare. La această interacție pot participa și impurități, defecte de rețea, compensatori de sarcină etc.

Datorită unor diferențe de rază ionică, precum și datorită unor interacții mai puternice cu unii vecini, ionul RE nu se așează în mod obligatoriu, exact în poziția cationului pe care îl substituie. Prin urmare, simetria locală a câmpului cristalin poate să nu coincidă cu simetria punctuală a cationului substituit.

Datorită scăderii simetriei de la R₃, la simetria grupului punctual "vazută" de ionul RE, rezultă o despicare a nivelelor de ion liber în nivelele Stark. În aproximația câmpului cristalin slab, aproximația adecvată pentru ionii RE, primul lucru realizat la introducerea ionului în rețeaua cristalină este despicarea nivelelor J, funcțiile de undă ce descriu stările de câmp cristalin obținându-se ca și combinații liniare de stări | MJ>.

Hamiltonianul H_{CR} de câmp cristalin trebuie să posede simetrie locală. Metoda operatorilor tensoriali ireductibili permite determinarea părții unghiulare a interacției de câmp cristalin din motive de simetrie, partea radială fiind sau calculată dintr-un model sau tratată ca parametrii ajustabili, numărul acestor parametri fiind determinați de simetria locală [I. 13]. În general, cu cât simetria este mai scăzută, numărul de parametri este mai mare, iar degenerarea este ridicată într-o măsură mai mare. În afară de simetria spațială intervine încă o simetrie: simetria la inversia temporală. Teorema lui Kramers arată că pentru un sistem cu număr impar de electroni (cum este $Er^{3+}(4f^{11})$) rămâne o dublă degenerare a nivelelor energetice ce nu poate fi ridicată de o perturbație pară la inversia spațială.

Interacția de configurație datorită interacției coulombiene a fost discutată anterior. Aceasta amestecă configurațiile de aceeași paritate. Câmpul cristalin, însă, prin termenii săi impari poate amesteca configurații de paritate opusă configurației f^N . În cazul ionilor de pamânturi rare, unde câmpul cristalin este slab, acest amestec este puțin important în determinarea poziției nivelelor. Totuși, acest amestec este esențial pentru explicarea intensității tranzițiilor de dipol electric.

Tranziții radiative și neradiative în ionii lantanidelor

Tranziții radiative

În ionii liberi de lantanide doar tranzițiile de dipol magnetic (MD) sunt permise. Regulile de selecție pentru tranzițiile de dipol magnetic sunt: $\Delta J=+0$, ± 1 (dar $J=0 \rightarrow J=0$ este interzisă). Probabilitatea lor se poate calcula teoretic, independent de mediul înconjurător al matricii. Un exemplu de tranziție de dipol magnetic este cea corespunzătoare liniei de emisie a Eu³⁺ (⁵D₀ \rightarrow ⁷F₁).

Tranzițiile de dipol electric (ED) în cadrul aceleiași configurații sunt interzise de regula parității. Ele devin posibile datorită amestecului configurației fundamentale cu configurații excitate de paritate opusă. Multe dintre liniile de emisie și absorbție sunt traziții ED forțate.

Intensitățile unor tranziții ED sunt extrem de sensibile la mediul înconjurător (hipersensibilă), ceea ce înseamnă că pot fi ori foarte intense, ori foarte slabe depinzând de câmpul liganzilor. Un exemplu de tranziție hipersensibilă este emisia Eu^{3+} : ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$.

Tranzițiile de dipol electric sau magnetic în ionii de lantanide sunt slabe comparativ cu tranzițiile "complet permise" găsite în cromoforii organici. În cazul luminescenței, aceasta dă o creștere a timpilor de viață radiativi de ordinul milisecundelor. Pe de altă parte benzile de absorbție sunt slabe, cu lărgimea benzilor mai mică de 0.2 nm. Aceasta face ca luminescența ionilor de lantanide să fie greu de excitat.

Modelul Judd-Ofelt

Calculul intensității tranzițiilor de dipol electric forțat a fost făcut independent în 1962 [I. 14] de Judd și de Ofelt [I. 15]. Utilizând operatori tensoriali ireductibili și făcând o serie de ipoteze simplificatoare au reușit să ducă până la capăt calculele. O revedere a modelului Judd-Ofelt a fost facută de R. V. Peacock [16].

Posibilitatea realizării unei tranziții "forțate" de dipol electric se bazează pe amestecul stărilor configurației $4f^N$ cu stări din configurații superioare, de paritate opusă, de către termenii impari ai câmpului cristalin sau de către modurile impare de oscilație ale rețelei cristaline. Ipotezele făcute în cadrul modelului Judd-Ofelt sunt:

- a) Configurațiile superioare sunt degenerate în raport cu toate numerele cuantice.
- b) Diferența energetică între fiecare din nivelele din cadrul configurației 4f^N între care au loc tranziții și configurațiile excitate sunt practic egale.
- c) Componentele de câmp cristalin ale nivelului fundamental sunt egal populate.

Tranziții neradiative

Un ion de pământ rar aflat în stare excitată se poate dezexcita prin transfer de energie direct la rețeaua cristalină unde atomii încep să vibreze cu amplitudini mai mari. Se crează fononi. Dacă energia de transferat rețelei este mai mare decât energia maximă a fononilor din matricea considerată, se crează simultan mai mulți fononi. Aceasta se numește o relaxare multifononică. Acest proces va intra în competiție cu dezexcitarea radiativă. În cazul în care probabilitatea sa este mai mare în comparație cu procesul radiativ, tranziția între stările considerate se va face fară emisie de fotoni. Aceasta se numește tranziție neradiativă.

Relaxarea neradiativă de pe un nivel determină o scădere a timpului de viață observat τ_{obs} al emisiei de pe acest nivel: $\frac{1}{\tau_{obs}} = W_r + W_{nr}$ unde W_r si W_{nr} , desemnează probabilitațile de relaxare radiativă și neradiativă pe unitatea de timp. Concurența dintre aceste două procese de relaxare depinde de energia fononilor din materialul considerat.

Numărul mare de nivele energetice ale electronilor 4f permite o multitudine de procese de relaxare radiative și neradiative în ionii excitați ai lantanidelor. Înțelegerea luminescenței lantanidelor necesită cunoștințe despre nivelele energetice electronice legate de orbitalii 4f și de dezexcitarea radiativă și neradiativă.

Ionii selectați

În cadrul tezei am selecționat ionul Eu^{3+} pentru fosfori cu emisie în rosu și ionii Er^{3+} și Yb³⁺ pentru fosfori cu conversie superioară pentru aplicații în biolgie.

În Tabelul I.1 sunt prezentați ionii de pământuri rare investigați.

Tabelul I.1. Configurațiile electronice ale ionilor de RE³⁺ investigați [I. 17].

Numărul	Element	Simbol	Configurația	Nivelul	Raza ionică în
atomic			electronică	fundamental	coordinație VII (Å)
63	Europiu	Eu ³⁺	[Xe]4 <i>f</i> ⁶	${}^{7}F_{0}$	1.066
68	Erbiu	Er ³⁺	[Xe] $4f^{ll}$	${}^{4}I_{15/2}$	1.004
70	Yterbiu	Yb ³⁺	[Xe] $4f^{13}$	${}^{2}\mathrm{F}_{7/2}$	0.985

Ionul Eu³⁺



Fig. 1.1. Nivelele energetice ${}^{7}F_{J}$ și ${}^{5}D_{J}$ ale ionului Eu $^{3+}$

Principalele tranziții radiative au loc de pe nivelul ${}^{5}D_{0}$. Structura fină a tranzițiilor se datorează despicării în câmpul cristalin. Emisia acestui ion se găsește în roșu. În figura 1.2 este prezentată schema nivelelor energetice implicate în luminescență pentru ionul Eu³⁺.

Europiul intră în compuși în două stări de valență: Eu^{2+} și Eu^{3+} . Configurația fundamentală a Eu^{2+} este 4f⁷ (pătura 4f umplută pe jumatate) iar prima configurație excitată este 4f⁶5d. Starea fundamentală este 4f⁷, ⁸S_{7/2}. Stările ⁶P_J ale configurației fundamentale se extind până la aproximativ 27500 cm⁻¹. O stare a configurației excitate 4f⁶5d poate deveni cea mai joasă stare excitată a Eu^{2+} datorită despicării în câmp cristalin a stării d (de cinci ori degenerată). Mărimea acestei despicări depinde de tăria câmpului cristalin local. Prin urmare, se pot observa numai tranzițiile 4f⁷, (⁸S_{7/2}) \leftrightarrow 4f⁶5d atât absorbtie cât și în emisie. Acestor tranziții le corespund benzi largi . Starea de valență 2+ nu este de interes pentru determinarea simetriei locale a cristalelor.

Ionul Eu³⁺ are configurația 4f⁶. Starea fundamentală este ⁷F₀. Emisia ionului Eu³⁺ are loc, în principal, pe tranziții de pe nivelul ⁵ D_0 pe nivelele din termenul ⁷F. Aceste linii au aplicații importante în iluminare și displayuri (televiziunea color).

Configurația fundamentală a Eu³⁺ este una dintre cele mai complexe configurații de pământuri rare (119 termeni, 3003 stări determinant). Schema de nivele se extinde pe ~ 200 000 cm⁻¹. Cea mai apropiată configurație excitată (4f⁵5d¹) se suprapune peste configurația fundamentală, stările ei cele mai joase putând să ajungă până la ~ 70 000 cm⁻¹. Gap-ul mare între nivelul metastabil ⁵D₀ al Eu³⁺ și ⁷F₆ (aproximativ 11800 cm⁻¹) face ca dezexcitarea nivelului ⁵D₀ să fie predominant radiativă.

Cele mai intense linii de emisie se datorează, de obicei, tranziției de dipol electric ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ (~ 615 nm) sau tranziției de dipol magnetic ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (~ 595 nm). Tranzițiile de dipol magnetic sunt permise de regula parității și intensitatea lor este practic insensibilă la schimbările din vecinătatea ionului Eu³⁺. Pe de altă parte, tranziția de dipol electric ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ este foarte sensibilă la orice modificări structurale.

O tranziție care prezintă un interes deosebit pentru caracterizarea structurii cristalelor este tranziția ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$. Aceasta este o tranziție deosebit de simplă: singlet – singlet. În principiu, această tranziție este puternic interzisă (de regulile de selecție de dipol electric, dipol magnetic, spin), fiind o tranziție $J = 0 \rightarrow J = 0$. Totuși, această tranziție poate fi observată în cristale în care ionul Eu³⁺ ocupă o poziție cu o simetrie care permite includerea unui termen linear în dezvoltarea câmpului cristalin. În caz contrar, tranziția ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ nu poate fi observată. Nedispariția probabilității tranziției de dipol electric ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ a fost explicată prin contribuția termenilor liniari de câmp cristalin și de efectele "Jmixing" [I. 18- I. 20].

Linia de emisie corespunzătoare tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ nu poate fi despicată de câmpul cristalin la poziția activatorului. Prezența a două sau mai multe linii în această tranziție denotă prezența mai multor centrii Eu³⁺ cu diverse structuri.

Liniile de fluorescență ale tranzițiilor ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (tranziție de dipol magnetic permisă de regula de selecție a parității a cărei probabilitate nu depinde practic de vecinătate) și ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ (tranziție de dipol electric, hipersensibilă la modificarea vecinătății) sunt vecine. Pentru monitorizarea transformărilor morfologice este o practică curentă să se folosească rapoartele:

$$R_2 = \frac{Aria({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)}{Aria({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} \quad \text{si} \quad R_4 = \frac{Aria({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4)}{Aria({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} \tag{I.14}$$

deoarece probabilitățile tranzițiilor sunt proporționale cu ariile de sub liniile de fluorescență [I. 21].

Despicarea maximă a nivelului ${}^{7}F_{1}$, ΔE este proporțională cu tăria câmpului cristalin [I. 22, I. 23].

O măsură a covalenței este efectul nefelauxetic [I. 24]. Efectul nefelauxetic este determinat în primul rând de natura ionului și de prima sferă de coordinație anionică. Efectul nefelauxetic reduce energia tuturor centrilor de greutate a nivelelor de energie. O măsură a efectului nefelauxetic este deplasarea spre roșu a tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ [I. 25, I. 26].

Ionii Er³⁺și Yb³⁺

Erbiul este elementul chimic cu numărul atomic 68. Ionul trivalent Er^{3+} are tranziții în domeniul ultraviolet, vizibil și în infraroșu apropiat. Configurația electronică este: [Xe] $6s^24f^{11}$. Erbiul într-un cristal emite de la infraroșu apropiat până la UV. Având multe rezonanțe între nivelele de energie este util pentru conversie superioară. Emite în roșu ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$; în verde : ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$; în violet: ${}^{2}H2_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, ${}^{2}P_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$; în albastru ${}^{2}H2_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$; UV: ${}^{2}P_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$. Generarea radiației în domeniul de 3 µm (${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$) are o importanță deosebită în medicină și biologie, deoarece apa (constituentul principal al țesuturilor) are o absorbție mare în această regiune. Tranziția (${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$) ~1.5 µm are o importanță deosebită pentru telecomunicații.

Prezentând multe rezonanțe energetice, ionul Er^{3+} s-a dovedit a fi cel mai bun candidat pentru conversia superioară (emisia de radiație de către un sistem cuantic în urma unei tranziții având ca nivel inițial un nivel de energie mai mare decât energia fotonului de pompaj). Tranziția cea mai utilizată este ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ (în verde, la cca. 550 nm). Introducerea unor concentrații mari de Er (care ar avantaja absorbția radiației de pompaj) duce la extincția luminescenței nivelului ${}^{4}S_{3/2}$ datorită unor procese de relaxare încrucișată. Soluția este utilizarea unei concentrații mici de erbiu și codoparea cu concentrații mari de Yb $^{3+}$.

Bloembergen [I. 27] este primul care a propus un contor cuantic bazat pe absorbția de fotoni în infraroșu și emisia în vizibil. M.R. Brown și W. A. Shand au obținut emisie în vizibil prin absorbție succesivă de fotoni în infraroșu folosind un singur fel de dopant dar cu eficiență redusă [I. 28, I. 29]. În 1966, Auzel a arătat că randamentul se poate îmbunătăți semnificativ dacă sistemul este codopat cu Er^{3+} și Yb³⁺ [I. 30]. Un model simplificat pentru transferul Yb³⁺-Er³⁺ în LaF₃ a fost propus de Kingsley [I. 31]. În acest model sunt considerate numai nivelele ⁴I_{11/2}, ⁴F_{7/2} și ⁴S_{3/2} ale Er³⁺ și întreaga energie de

pompaj este absorbită de Yb³⁺ și transferată rapid la Er^{3+} . O analiză detaliată a proceselor de transfer de energie în sisteme este facută de Johnson et al. [I. 32]. Ei au realizat un model matematic, bazat pe ecuații de rată, în care au înglobat principalele procese care au loc în sistemele cu Er^{3+} -Yb³⁺ sau Ho³⁺-Yb³⁺. Acest model a fost preluat și dezvoltat de alți autori [I. 33, I. 34].

Tranziția ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$ a Yb³⁺ este rezonantă cu tranzițiile ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$, ${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}F_{7/2}$ și ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}F_{9/2}$ ale Er³⁺ și, astfel, energia absorbită de Yb³⁺ (la ~ 980 nm) este transferată eficient Er³⁺ pe nivelele superioare ale Er³⁺ de unde are loc emisia în vizibil (de pe ${}^{4}S_{3/2}$ în verde iar de pe ${}^{4}F_{9/2}$ în roșu).

În Fig. 1.2. este schiţat mecanismul de transfer de energie între Yb³⁺ și Er³⁺. Primul pas: absorbție de pe nivelul fundamental în Yb³⁺; al doilea pas: transferul de energie (Yb³⁺(²F_{5/2}), Er³⁺(⁴I_{11/2})) \rightarrow (Yb³⁺(²F_{7/2}), Er³⁺(⁴I_{11/2})); al treilea pas: transferul de energie (Yb³⁺(²F_{5/2}), Er³⁺(⁴I_{11/2})) \rightarrow (Yb³⁺(²F_{7/2}), Er³⁺(⁴F_{7/2})).



Fig. 1.2. Mecanismul de pompaj folosit pentru obținerea emisiei prin conversie superioară în medii codopate cu Er³⁺ și Yb³⁺.

Referințe Capitolul I

- [I. 1] E. U. Condon, G. H. Shortley, The theory of atomic spectra, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1935).
- [I. 2] A. J. Freeman, R.E. Watson, "Theoretical investigations of some magnetic and spectroscopic properties of rare earth ions", Phys. Rev. 137, 2058 (1962).
- [I. 3] B. R. Judd, Operator Techniques în Atomic Spectroscopy, Mc. Craw-Hill (1963).
- [I. 4] G. Racah, "Theory of complex spectra. IV", Phys. Rev, 76, 1352 (1949)
- [I. 5] C. W. Nielson, G. F. Koster, Spectroscopic coefficients for pⁿ, dⁿ, and fⁿ configurations, M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1964).
- [I. 6] W. Low, E. L. Offenbacher, "E.S.R. of magnetic ions în complex oxides", Solid State Phys, 17, 136 (1965),
- [I. 7] B.G. Wybourne, "Spectroscopic properties of Rare Earths", J. Wiley&Sons (1965)
- [I. 8] K. Rajnak, B. G. Wybourne, Configuration interaction effects în l^N configurations, Phys. Rev. 132, 280 (1963).
- [I. 9] E. F. Kustov, G. A. Bondurkin, E. N. Muraviev, V. P. Orlovskii, Elektronie spectri soedinenii redkozemelnih elementov, Nauka, (1981).
- [I. 10] H. Marvin, "Mutual magnetic interactions of Electrons", Phys. Rev. 71, 102 (1947).
- [I. 11] D. J. Newman, "Theory of lanthanide crystal fields", Adv. în Phys. 20, 197 (1971).
- [I. 12] M. I. Bradbury, D. J. Newman, "Rations of crystal field parameters în rare earth salts", Chem. Phys. Lett. 1, 44 (1967).
- [I. 13] J. L. Prather, "Atomic energy levels în crystals", NBS Monograph, 19 (1961).
- [I. 14] B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions", Phys. Rev. 127, 750 (1962).
- [I. 15] G. S. Ofelt, "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions", J. Chem. Phys. 37, 511 (1962).
- [I. 16] R. V. Peacock, "The influence of lanthanide f-f transitions', Structure and Bonding, 22, 83 (1975).
- [I. 17] http:// abulafia.mt.ic.uk/Shannon/ptable.php
- [I. 18] W. C. Nieuwpoort, G. Blasse, "Linear crystal- field terms and the ⁵D₀-⁷F₀ transition of the Eu³⁺ ion", Solid State Commun. 4, 227 (1966).
- [I. 19] Z. J. Kiss, H.A. Weakliem, "Stark effect of 4f states and linear crystal field în BaClF:Sm²⁺", Phys. Rev. Lett. 15, 457 (1965).
- [I. 20] M. Tanaka, G. Nishimura, T. Kushida, Phys. "Contribution of J mixing to the ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{0}$ transition of Eu³⁺ ions în several host matrices", Rev. B 49, 16917 (1994).
- [I. 21] R. Reisfeld, E. Zigansky and M. Gaft, "Europium probe for estimation of site symmetry în glass films, glasses and crystals", Molecular Physics, 102, 1319 (2004).
- [I. 22] F. Auzel, O.L. Malta, "A scalar crystal field strength parameter for rare-earth ions : meaning and usefulness", J. Phys. 44, 201 (1983).

- [I. 23] O. L. Malta, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, A. Milicic-Tang, M. Taibi, "The crystal field strength parameter and the maximum splitting of the ⁷F₁ manifold of the Eu³⁺ ion în oxides", J. Alloys Comp. 228, 41 (1995).
- [I. 24] C.K. Jørgensen, Modern Aspects of Ligand Field Theory, North-Holland, Amsterdam, 1971.
- [I. 25] E. Antic-Fidancev, "Simple way to test the validity of $^{2s+1}L_J$ barycenters of rare earth ions (e.g. $4f^2$, $4f^3$ and $4f^6$ configurations)", J. Alloys Comp. 300 (2000)
- [I. 26] L. D. Carlos, O.L. Malta, R.Q. Albuquerque, "A covalent fraction model for lanthanide compounds", Chem. Phys. Lett. 415, 238 (2005).
- [I. 27] N. Bloembergen, "Solid state infrared quantum counters", Phys. Rev. Lett. 2, 84 (1959).
- [I. 28] M.R. Brown, W. A. Shand, "Infrared quantum counter action in Er- doped fluoride lattices", Phys. Lett.12, 367 (1964).
- [I. 29] M.R. Brown, W. A. Shand, "Infra-Red Quantum Counter Action in the Doped Fluoride Lattices", Phys. Lett., 11, 219 (1964).
- [I. 30] F. Auzel, "Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre", Compt. Rend. 262, 1016 (1966).
- [I. 31] J. D. Kingsley, "Analysis of energy transfer and infrared-to-visible conversion în LaF₃:Yb,Er", J. Appl. Phys. 41, 175 (1970).
- [I. 32] L. F. Johnson, H. J. Guggenheim, T. C. Rich, F. W. Ostermayer, "Infrared-to-visible by rare earth ions în crystals", J. Appl. Phys. 43, 1125 (1972).
- [I. 33] J. A. Hutchinson, H. R. Verdun, B. H. T. Chai, B. Zandi, L. D. Merkle, "Spectroscopic evaluation of CaYA1O₄ doped with trivalent Er, Tm, Yb and Ho for eyesafe laser applications", Opt. Mat. 3, 287 (1994).
- [I. 34] B. Simondi-Teisseire, B. Viana, D. Vivien, and Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 829A. M. Lejus, "Yb³⁺ to Er³⁺ energy transfer and rate-equation formalism în the eye safe laser material Yb: Er: Ca₂Al₂SiO₇, Opt. Mat. 6, 267 (1996).

CAPITOLUL II CARACTERISTICILE MATERIALELOR STUDIATE

II. 1. Granatul de Ytriu și Aluminiu (YAG)

Granatul este numele uzual al mineralelor care aparțin grupului de ortosilicați. Aceștia conțin ioni izolați de $[SiO_4]^{4-}$. Formula chimică generală a granaților, poate fi scrisă $C_3A_2D_3O_{12}$, unde de obicei $C=Fe^{2+}$, Mg^{2+} și Ca^{2+} ; $A=Al^{3+}$, Fe^{3+} , $Cr^{3+si}V^{3+}$, $D=Y^{3+}$.

Granatul de yttriu și aluminiu (Y₃Al₅O₁₂-YAG) este folosit în special în laserii cu solid. A fost intens studiat datorită proprietăților sale optice, termice, mecanice interesante. Se caracterizează prin stabilitate chimică, duritate mare, conductivitate termică bună.

Grupul spațial al cristalelor de YAG este Ia3d (O_h^{10}) . În celula elementară, cubică, intră 8 formule de tipul Y₃Al₅O₁₂, adică 160 atomi. În această structură cationii ocupă 16 poziții (a) cu coordinație octaedrică, 24 poziții (c) cu coordinație dodecaedrică și 24 poziții (d) cu coordinație tetraedrică. Anionii (O²⁻) ocupă 96 poziții (h) (Fig. 2.1). În cristalul de YAG, ionul Y³⁺ ocupă pozițiile dodecaedrice iar ionul Al³⁺ pozițiile octaedrice și tetraedice. Constanta de rețea pentru YAG este 12Å. Poliedrele anionice formează două aranjamente repetitive în formă de lanțuri: tetraedrele și dodecaedrele în lungul direcției [010] și octaedrele fiind în lungul axei [111], sunt situate în planele {110} și {112} care formează fațetele cristaline predominante.

În figura 2.1. este prezentată celula elementară a granatului de yttriu și aluminiu.



Fig. 2.1. Celula elementară a granatului de yttriu și aluminiu

Atât tetraedrele cât și octaedrele sunt distorsionate, distorsiunea depinzând de mărimea cationilor. Octaedrul este distorsionat în lungul unei axe de ordinul III, ce coincide cu direcția [111] din cristal. Simetria în poziția (a) fiind C_{3h} . Poziția (d) are simetria S_4 din cauza alungirii tetraedrelor.

Poziția dodecaedrică (c) prezintă simetria punctuală D_2 , dar axele de ordinul II ale poziției (c) nu coincid toate cu muchiile cubului unitate [II. 1].

În general, ionii Y³⁺ pot fi substituiți în YAG de ionii de pământuri rare trivalenți nemaifiind necesară o compensare de sarcină. Se petrec două lucruri care pertubă simetria:

- prin substituire, simetria locală poate fi perturbată față de D_2 , dar calculele de câmp cristalin sunt satisfăcătoare presupunând simetria D_2 ;

- cristalele de granați crescute la temperaturi mai înalte (~ 1960° C) spre deosebire de cele crescute la temperaturi mai scăzute (1000-1200^oC) conțin o cantitate definită de microregiuni cu o structură puțin diferită de majoritatea cristalului.



Fig. 2 .2. Poliedrele din structura granatului. C- ion localizat în poziție dodecaedrică (CN=8) A-ion în poziție octaedrică (CN=6) D-ion relativ mic în poziție tetraedrică (CN=4) CN- numar de coordinatie



Fig. 2.3. Distanțe interatomice cation- oxigen. Pentru dodecaedru: -distanța cea mai scurtă d_8 -distanța cea mai lungă d_{80} Pentru octaedru- d_6 Pentru tetraedru $-d_4$

Schimbarea poziției ionului $4f^N$ din starea dodecaedrică în starea octaedrică determină câteva schimbări de stoichiometrie. În direcția cristalografică [111] ionii de lantanide substituie Al³⁺ în pozițiile octaedrice. S-a descoperit că 10% din atomi din pozițiile dodecaedrice se relocalizează în pozițiile octaedrice. Atomii din pozițiile octaedrice se localizează în stările dodecaedrice. Calculând pentru o singură celulă, 2 atomi iși schimbă pozițiile. În grupul spațial Ia3d, sunt trei diagonale de volum. Schimbul de ioni dintre stările dodecaedrice și octaedrice distruge simetria pe direcția diagonalelor sistemului cubic [II. 2].

II. 2. . Vanadatul de Yttriu (YVO₄)

YVO₄ cristalizează în sistemul tetragonal [II. 3], grupul spațial fiind D_{4h}^{19} I1/amd (grupul spațial Nr. 141) și are structura de tip zircon. Parametrii celulei elementare sunt: a=b=7.1 183 Å, c=

6.2893 Å. Z=4. Razele ionice ale Y³⁺ si V⁵⁺ sunt 1.04, si respectiv 0.68 Å (http:// abulafia.mt.ic.ac.uk/ shannon/ptable.php). Simetria locală la poziția Y^{3+} este D_{2d} . Y^{3+} este înconjurat de 8 ioni O⁻.





II. 3. Oxidul de ytriu (Y₂O₃)

 Y_2O_3 aparține sistemului cubic cu volum centrat, având grupul spațial Ia3 (T_H^7). În structura compusului, în celula elementară, exista două tipuri de poziții cationice, având simetrie C2, respectiv C_{3i} [II. 4,II. 5]. Celula elementară conține 16 formule. Dintre cele 32 poziții cationice, 24 de poziții au simetrie C₂ cu axa de ordinul 2 orientată paralel la direcția <100> a cristalului iar celelalte 8 au simetrie C_{3i} cu axa C₃ orientată pe direcția <111>. Ambele tipuri de poziții cationice au în jurul lor câte 6 O^{2-} . Pozițiile C₂ (poziții cubice în coordinație 8) au două vacante de O^{2-} pe diagonala unei fețe a cubului în timp ce pozițiile C_{3i} au două vacanțe de oxigen situate pe o diagonală de volum [II. 6] (Fig. 2.6).



Fig. 2.6. Vecinătăți de oxigen în poziții C₂ și C_{3i}.

II. 4. Gallosilicatul de lantan (LGS)

Gallosilicatul de lantan (La₃Ga₅SiO₁₄) sau langasit are structura de tipul germanatului de calciu trigonal (Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄), clasă cristalină 32, grupul spațial P321 [II. 7]. Celula elementară este prezentată în Fig. 2.7. a, b, c.



Fig. 2.7. a. Structura LGS văzutăFig. 2.7. b. Structura LGS văzutăFig. 2.7. c. Structura LGS vazutădupă axa y.după axa z.după axa x.

Structura gallogermanatului de calciu trigonal ($Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$) cu formula generală $A_3BC_3D_2O_{14}$, poate fi descrisă ca fiind formată din două tipuri de tetraedre D (simetrie C₃) și C (simetrie C₂), octaedre B și cuburi Thomson deformate A. Cavitățile mai largi în structură (cuburi Thomson deformate – simetrie C₂) sunt ocupate de cationii de rază mai mare. Dintre cele două tipuri de tetraedre, tetraedrele D sunt mai mici. În concordanță cu raza ionică, cationii mai mici preferă pozițiile D iar cei mai mari pozițiile C.

În cazul gallosilicatului de lantan, pozițiile dodecaedrice (*A*) sunt ocupate de ionii -La³⁺ [II. 8] (marcați cu roșu în Fig. 2.7), pozițiile octaedrice (*B*) (verde închis), cât și cele tetraedrice (*C*) (galben) sunt ocupate de ioni- Ga³⁺, iar pozițiile tetraedrice (verde deschis) sunt ocupate atât de ioni- de Ga³⁺ cât și de ioni de Si⁴⁺ în raport de 1:1. Ionii O²⁻ sunt figurați cu diverse nuanțe de albastru.

Langasitul (LGS) și langatatul (LGT) sunt isostructurali cu gallogermanatul de calciu (Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄): Ga³⁺ și Si⁴⁺ împart cu probabilități egale poziția *D* în LGS în timp ce poziția *B* este ocupată de Ga³⁺ și Ta⁵⁺ (de asemenea, cu probabilități egale) în LGT. Ga³⁺ ocupă pozițiile rămase. Diferența dintre LGS și LGT constă în plasarea pozițiilor ocupate întâmplător, aflate la distanțele minime în jurul poziției *A*: patru poziții *D* într-un plan perpendicular pe axa C₂ pentru LGS și două poziții *B* de-a lungul axei C₂, pentru LGT.

Ocuparea pozițiilor tetraedrice *D* (LGS) sau B (LGT, LGN) de către doi ioni diferiți determină structura *static-dezordonată* a acestor cristale, ceea ce implică o lărgire neomogenă a liniilor de absorbție și emisie a ionilor dopanți în aceste cristale.

Existența unei vecinătăți dezordonate (pozițiile tetraedrice D) în apropierea poziției de lantan, poziție care poate acomoda ioni de pământuri rare trivalenți, ar putea duce la despicarea liniilor de absorbtie și fluorescență dacă configurațiile formate de ionii Ga^{3+} și Si^{4+} sunt "simțite" suficient de diferit de ionul de pământ rar. Un astfel de ion de pământ rar este Eu^{3+} . Ionii Eu^{3+} substituie La^{3+} în pozițiile dodecaedrice A. Simetria vecinătății este C₂ [II. 9], o axa de ordinul 2, care este axa x a cristalului.

În Fig. 2.8. sunt arătate pozițiile cationice din vecinătatea ionului La³⁺.



Fig. 2.8. Pozițiile cationice apropiate de ionul La³⁺. Axa x este paralelă cu dreapta care unește două poziții octaedrice B (desenate cu verde închis).

Pozițiile tetraedrice D (verde deschis) cele mai apropiate de La³⁺ formează un paralelogram perpendicular pe axa x. Patru poziții tetraedrice C (galben) formează un paralelogram perpendicular pe axa x- axa C_2 iar alte două se află și ele într-un plan perpendicular pe x. Dezordinea parțială în cazul LGS provine din faptul că pozițiile cationice D sunt ocupate statistic, cu probabilitate egală, de Ga³⁺ și Si⁴⁺.

În cazul LGT și LGN, considerând pozițiile octaedrice și dodecaedrice, se poate considera că rețeaua de langatat și langanit este formată din straturi paralele, perpendiculare pe axa c, prin repetarea segmentului B - A - B conform figurii 2.9 [II.8]. În planurile perpendiculare pe axa c segmentele B - A-B formează triunghiuri echilaterale (Fig. 2.10).



Fig. 2.9. Pozițiile dodecaedrice (sfere mari) și Fig. 2.10. Vedere în lungul axei c. Se observă simetria octaedrice (sfere mici) în rețeaua de langatat . Axa c de ordinul 3 în plasarea pozițiilor dodecaedrice (sfere este verticală. [II.8]



mari) și octaedrice (sfere mici). [II.8]

Efectul perturbator majoritar asupra poziției A (în care se poate afla ionul Eu³⁺) îl au cele două poziții B situate pe același segment de o parte și de alta a poziției A. Efectul celorlalți ioni situați în poziția B este mai redus.

Referințe- Capitolul II

- [II. 1] J.A. Köningstein, J.E. Geusic, "Energy levels and crystal field calculation of Er³⁺ în yttriumaluminium-garnet", Phys. Rev. 136, A726 (1964).
- [II. 2] S. Ramanathan.; M.B. Kakade, S.K. Roy S.K.; Kutty K.K "Processing and characterization of combustion synthesized YAG powders "International 29, 5, 477, (2003).
- [II. 3] B. C. Chakoumakos, M.M. Abraham, L.A. Boatner, "Crystal structure refinements of Zircon-Type MVO₄, (M= Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)", J. Solid State Chem., 109,197 (1994).
- [II. 4] M. Mandel, "Paramagnetic resonance of Yb³⁺ în yttrium oxide", Appl. Phys. Lett., 2, 197, (1963).
- [II. 5] H. Forest, G. Ban, "Evidence for Eu⁺³ Emission from Two Symmetry Sites în Y₂O₃: Eu⁺³", J. Electrochem. Soc., 116, 474, (1969).
- [II. 6] G. Schnaack, J. A. Konigstein, "Phonon and Electron Raman Spectra of Cubic Rare-Earth Oxides and Isomorphous Ytrrium Oxide", J. Opt. Soc. Am., 60, 1110, (1970).
- [II. 7] V. N. Molchanov, B. A. Maksimov, A. F. Kondakov, T. S. Chernaya, Yu. V. Pisarevsky, and V. I. Simonov, "Crystal Structure and Optical Activity of La₃Nb_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄ and Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ Single Crystals of the Langasite Family", JETP Lett. 74, 225, (2001).
- [II. 8] S. Georgescu, O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, A. M. Chinie, A. Stefan, "Disorder effects în the fluorescence spectra of Eu³⁺ în langatate (La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄) crystals", Optical Materials 30, 212, (2007).
- [II. 9] B. V. Mill, A. V. Butashin, G. G. Khodzhabagyan, E. L. Belokoneva, N. V. Belov, Doklady Akademii Nauk SSSR, 264, 1385, (1982).

CAPITOLUL III METODE EXPERIMENTALE

III. 1. Metode de sinteză

III.1.1. Prepararea nanocristalelor de YAG

Nanocristalele de YAG au fost preparate prin metoda sol- gel azotați- acid citric [III.1]. Ca materiale de plecare pentru prepararea pulberilor de YAG se folosesc azotatul de yttriu (Y(NO₃)₃·5H₂O) și azotatul de aluminiu (Al(NO₃)₃·9H₂O). Pentru probele dopate cu pământuri rare se adaugă și azotații acestora. Toate sărurile sunt solubile în apă. Dupa dizolvare, soluția de azotați se amestecă cu o soluție de acid citric formându-se solul. Prin incalzire la aproximativ 80°C se formează gelul, iar acesta, prin calcinare, se transformă în pulbere de YAG.

Pentru a obține nanocristale YAG:Eu (3%) s-au amestecat soluțiile apoase de azotați de yttriu și aluminiu cu Eu(NO₃)₃·5H₂O în raport molar Y:Eu:Al - 2.97:0.03:5 (Y_{2.97}Eu_{0.03}Al₅O₁₂). Se prepară soluția de Al(NO₃)₃·9H₂O (cu 9 molecule de apă de cristalizare), 2.12 M. Se prepară soluția de Y(NO₃)₃·5H₂O (cu 5 molecule de apă de cristalizare), 1.93 M. Se prepară soluția de C₆H₈O₇·H₂O, 2.12 M. Din amestecul final de soluție de azotați se ia și se adaugă la soluția de acid citric astfel încât raportul molar, acid citric:azotați să fie de 3:1.



Fig. 3.1. Schema de obținere a nanocristalelor de YAG prin metoda sol-gel de tip azotați-citrat.
Se pune pe o sticlă de ceas după care se introduce într-o etuvă menținând etuva la 80°C câteva ore. În urma acestui tratament se formează gelul, un lichid vâscos cu consistența mierii.

Se tratează temic gelul astfel obținut la 600°C pentru a se descompune timp de 6 ore. Se obține o pulbere neagră, amorfă. Culoarea neagră se datorează descompunerii substanțelor organice.

Pulberea neagră se calcinează la 900°C, în aer, timp de 6 ore și se obține o pulbere albă de nanocristale de YAG:Eu.

Pulberea nanocristalină obținută a fost tratată termic în continuare pentru creșterea nanocristalitelor.

Schematic, procesul de preparare pentru nanocristalele de YAG se poate reprezenta ca în Fig. 3.1.

S-au pregătit mai multe probe de YAG dopate cu diferite pământuri rare (Er:Yb).

III.1.2. Prepararea nanocristalelor de YVO₄

Nanocristalele YVO₄ au fost preparate prin precipitare directă [III. 2].

Au fost preparate trei soluții de Y(NO₃)₃ și azotații de pământuri rare Yb(NO₃)₃ și Er(NO₃)₃ pentru probele YVO₄:Er:Yb. Pulberea YVO₄:Eu a fost obținută din două soluții de Y(NO₃)₃ și Eu(NO₃)₃ În ambele cazuri soluțiile au fost adăugate la o soluție NH₄VO₃ adusă la pH 12.5 cu NaOH. Coloidul obținut (galben opalescent) a fost incălzit la 60°C timp de o oră cu agitare magnetică. Nanocristalele obținute YVO₄ dopate cu ioni de pământuri rare au fost separate din soluție prin filtrare, spălate de mai multe ori cu apă distilată și apoi uscate la 60°C. Nanopulberile au fost tratate în aer la diverse temperaturi (300°C, 400°C, 500°C, 550°C, 600°C, 700°C, 900°C, 1200°C și 1300°C) timp de 4 ore.

Rețete asemănătoare au fost preparate și pentru YVO_4 : $Er^{3+}(1\%)$: $Yb^{3+}(10\%)$.

$$0.89Y(NO_3)_3 + 0.01Er(NO_3)_3 + 0.1 Yb(NO_3)_3 + NH_4VO_3 \rightarrow Y_{0.89}Er_{0.01}Yb_{0.1}VO_4$$

Schematic, procesul de preparare se poate reprezenta ca în Fig. 3.2:



Fig. 3.2. Schema de obținere a nanocristalelor de YVO₄

Pentru comparare s-a obținut și YVO_4 :Eu prin amestec de oxizi în fază solidă. Oxizii și NH_4VO_3 au fost amestecați bine și menținuți la cuptor la 1000°C timp de o oră. S-a obținut o pulbere maro închis. S-a mojarat și s-a pus la cuptor timp de o oră la 1200°C. S-a spălat cu NaOH pe filtru și s-a pus la uscat la $100^{\circ}C$.

III.1.3. Prepararea nanocristalelor de Y₂O₃

Am preparat Y₂O₃: Er³⁺, Yb³⁺, sintetizat prin arderea precursorului hidroxi-carbonat [III. 3].

 $Er(NO_3)_3$, Yb(NO₃)₃ și Y(NO₃)₃ se dizolvă în apă după care se amestecă cu o soluție apoasă de Na₂CO₃ și se agită timp de 1,5 ore. Precipitatul se separă prin centrifugare (2000 rpm, 20 min.) și se usucă la 45°C timp de 5 ore. Pulberea obținută se coace la 900°C o jumătate de oră în aer și se răcește rapid la temperatura camerei.

În urma acestui tratament se obțin pulberile nanocristaline.

Folosind aceeași metodă am preparat Y₂O₃:Eu³⁺.

III. 1.4. Prepararea nanocristalelor de tip LGN, LGT, LGIN, LGAN

Înainte de a prepara nanocristalele din familia langasitului prin metoda sol- gel, am studiat proprietațile optice pe monocristale și pe pulberi obținute prin mojararea cristalelor.

III.1.4.1. Sinteza cristalelor de tip langasit prin metoda Czochralski

Cristalele de langasit Eu (5 at.%):LGS și langatat Eu (3 at.%):LGT au fost sintetizate în laboratorul nostru folosind metoda Czochralski. Au fost sintetizate din oxizii cu puritate ridicată La₂O₃, Ga₂O₃, SiO₂, Ta₂O₅, Eu₂O₃, conform formulelor $(La_{0.95}Eu_{0.05})_3Ga_5SiO_{14}$ și $(La_{0.97}EuO_{.03})_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$.

Deoarece temperatura de topire a LGT este de $\sim 1500^{\circ}$ C (apropiată de cea a LGS), creșterea s-a făcut în creuzete de platină. Dimensiunile creuzetului sunt: diametru = inăltime = 30 mm. A fost utilizat un postîncălzitor pasiv. Tragerea s-a făcut cu o viteză de 1 mm / h, viteza de rotatie fiind 30 rot /min. Tragerea cristalelor a avut loc în aer. Amorsa (realizată din langasit) a fost orientată dupa axa *c*.

III.1.4.1. Prepararea nanocristalelor din familia langasitului prin metoda citrat sol-gel

Nanoparticulele LGN:Eu (3%) au fost sintetizate prin metoda sol- gel, utilizând acidul citric ca și chelator urmând o procedură existentă în literatură [III.4]. Materiile prime folosite au fost: Eu(NO₃)₃·6H₂O, La(NO₃)₃·6H₂O, Ga(NO₃)₃·5H₂O, Nb(OH)₅ și acid citric.

Sărurile metalelor trivalente provin din surse comerciale, procedându-se în prealabil, la o uscare în vid a acestora, cu scopul evitării eventualelor erori de cântărire.

Hidroxidul de niobiu se obține prin dizolvarea completă în HF (acid fluorhidric) urmată de adiția unei soluții apoase amoniacale (25%). Reacția de obținere este redată mai jos:

 $NbO_5+10HF+10NH_3+5H_2O \rightarrow 2Nb(OH)_5+10NH_4F$

Inițial, pulberea albă de Nb(OH)⁵ a fost dizolvată în soluție apoasă conținând acidul citric, obținându-se un sistem coloidal de tip **sol**. Se continuă agitarea până la obținerea unei soluții clare, peste care se adaugă în picătură și sub agitare amestecul apos conținând azotații ionilor trivalenți (Fig. 3.3).



Fig.3.3. Soluția apoasă de Nb(OH)₅ și acid citric se toarnă peste soluția apoasă de (NO₃)₃·6H₂O, La(NO₃)₃·6H₂O, Ga(NO₃)₃

Sistemul final este incălzit în etuvă la 80°C până la obținerea unui **gel** foarte vâscos (Fig.3.4). Coloidul brun- gălbui este uscat la 110°C și apoi calcinat, în aer, la temperaturi ridicate. Temperaturile de sinterizare au fost: 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C.

Pentru obținerea stoichiometriei dorite s-au folosit următoarele cantităti: 7.4308 g de $La(NO_3)_3$ ·6H₂O, 11.2166 g Ga $(NO_3)_3$ ·5H₂O și 0.2366 g Eu $(NO_3)_3$ ·6H₂O. Aceștia au fost amestecați și dizolvați în apă distilată până la saturare. Am cântărit 0.5246 g Nb $(OH)_5$ și 19.8282 g acid citric.



Fig.3.4. După uscare la 80°C în etuvă, se obține un gel maro.

A fost sintetizat și sistemul omolog de tip langatat, în care rolul ionului pentavalent este jucat de Ta⁵⁺. Dificultatea acestei sinteze a rezidat în următoarele două aspecte:

(i) dizolvarea pentaoxidului de tantal (Ta_2O_5) în acid fluorhidric este anevoioasă, necesitând o îndelungată perioadă de timp.

(ii) la rândul lui, hidroxidul de tantal (Ta(OH)₅) este parțial solubil în soluția apoasă de acid citric.

Având ca scop îmbunătățirea eficienței fosforilor aparținând aceleiași familii a sistemului de tip langasit (LGS) s-au realizat substituții izovalente, obținându-se compuși în care o parte din pozițiile de galiu (Ga³⁺) sunt ocupate parțial de Al³⁺, respectiv, de In³⁺. Astfel, prin aceeași procedură sol- gel s-au preparat următorii compusi:

 $(La_{2.97}Eu_{0.03})_3(Ga_{0.90}Al_{0.10})Nb_{0.5}O_{14},$

 $(La_{2.97}Eu_{0.03})_3(Ga_{0.80}Al_{0.20})Nb_{0.5}O_{14},\\$

 $(La_{2.97}Eu_{0.03})_3(Ga_{0.90}In_{0.10})Nb_{0.5}O_{14}.$

III.2. Metode de caracterizare

Structura nanocristalelor a fost investigată prin difracție de raze X și prin microscopie electronică.

A. DIFRACȚIA DE RAZE X (XRD)

Difracția de raze X este folosită pentru a detecta fazele cristaline iar din lărgimea liniei de difracție putem afla dimensiunea mărimii particulelor folosind formula lui Scherrer:

 $D = 0.9\lambda/B\cos\Phi$

(3-1)

- D- diametrul particulei
- λ lungimea de undă a radiației X
- B- semilărgimea unei linii de difracție

 Φ - unghiul de difracție

Difractogramele de raze X au fost obținute cu ajutorul difractometrului TUR M-62 echipat cu sistem de detecție scintilator-fotomultiplicator, cuplat cu un calculator. Pentru măsurători a fost utilizată radiația K α a cobaltului ($\lambda = 1.7902$ Å). Experimentele de difracție de raze X au fost realizate și la Facultatea de Fizică a Universitații București pe un difractometru Bruker-AXS tip D8-ADVANCE cu anticatod de cupru ($\lambda_{K\alpha} = 1.5406$ Å), și la Institutul Național pentru Fizica Materialelor pe instalația DRON.

B. MICROSCOPIE ELECTRONICĂ

Morfologia, diametrul mediu al particulelor și distribuția particulelor s-a văzut folosind microscopie electronică.

Microscopie electronică de transmisie (TEM)

Pulberile obținute în urma sintezei au fost caracterizate prin microscopie electronică cu transmisie și de baleiaj la colaboratorii noștri din Institutul National de Cercetare- Dezvoltare pentru

Fizica Matrialelor. Pentru măsuratori a fost utilizat microscopul electronic cu transmisie tip JEOL JEM-200 CX, rezoluția planelor rețelei 1.4 Å și microscopul scanning electronic Zeiss EVO 50.

Se pot evidenția:

- fazele amorfe;
- cristalizări incipiente;
- fazele policristaline;
- se pot indexa cristalitele.

Pulberea se depune pe grile pentru microscopie, din cupru, cu diametrul de 3 mm, acoperite cu carbon - utilizat ca suport pentru probă. Proba poate fi acoperită cu un strat foarte subțire din carbon sau metal (Au, Ag, etc.), pentru creșterea contrastului.

Microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Probele sunt puse pe suporți de aluminiu și acoperite prin metoda sputtering cu un strat subțire de aur, cu grosimea de 20 nm.

Se pot evidenția:

- fazele amorfe;

- dimensiunea nanocristalitelor

C. ANALIZE FTIR

Spectrele de absorbție în infraroșu apropiat prin transformată Fourier (FTIR = Fourier Transform Infra-Red) au fost măsurate la Facultatea de Fizică a Universității București (spectrometru FTIR de tip SCIMITAR (model 2001, Digilab, USA)) și la Facultatea de Chimie a Universității București (spectrometru Bruker Tensor 37). Nanopulberile au fost analizate prin spectrometria FTIR după dispersarea acestora în KBr. Probele pentru caracterizare au fost realizate sub formă de pastile prin presarea amestecului KBr și pulberea respectivă la 1.5 tone forță. Spectrele sunt diferențiale fiind raportate la o pastilă de KBr pură.

D. CARACTERIZAREA PRIN SPECTROSCOPIE OPTICĂ

Principala metodă de caracterizare a nanocristalelor dopate cu pământuri rare, folosită în cadrul acestei teze, este spectroscopia optică. Pentru caracterizarea prin spectroscopie optică a pulberilor obținute au fost măsurate spectrele de luminescența, reflexie și cinetica luminescenței.

Spectre de luminescență

Montaj experimental

Luminescența probelor dopate a fost excitată la temperatura camerei cu lampa cu Xenon prevazută cu filtre care lasă să treacă radiația în domeniul ~395 nm (tranziția ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ pentru Eu³⁺, ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{2}H_{9/2}$, ${}^{4}G_{11/2}$ pentru Er³⁺). Montajul experimental cuprinde monocromatorul dublu GDM-1000,

un fotomultiplicator în configurație de photon counting, un preamplificator și un multi-channelscanner (Turbo MCS) on line cu un calculator.

S-a mai folosit și un montaj experimental format din monocromatorul Jarrell-Ash (1 m) echipat cu o rețea centrată la lungimea de undă de 1 μm sau monocromatorul Jobin-Yvon 1000M, amplificatorul Lock-in SR 830 (Stanford Research Systems) online cu un calculator. Semnalul de luminescență este modulat cu chopperul SR 540. Ca detector s-au folosit fotomultiplicatoare (cu răspuns S1 sau S20) fotodiode de siliciu sau de germaniu (EG&G Judson J16D-M204-R05M-60). în cazul diodelor s-au folosit preamplificatoarele EG&G PARC Model 115 (pentru dioda de siliciu) și PA-9 pentru dioda de germaniu.

În Fig. 3.5. este reprezentat schematic montajul folosit pentru măsurarea spectrelor de luminescență.



Fig. 3.5. Montaj pentru măsurarea spectrelor de luminescență.

Spectre de absorbție

Spectrele de absorbție au fost înregistrate folosind ca sursă de lumină o lampă tungsten-halogen cu o temperatură a filamentului de aproximativ 3000 K. Lanțul de măsură folosit este același ca în cazul spectrelor de luminescență.

Spectre de luminescență prin conversie superioară

Pentru obținerea fluorescenței pompate prin conversie superioară s-a folosit ca sursă de pompaj optic o matrice de diode laser JOLD-CAFN980-150, fabricată de Jenoptik, cu emisie în undă continuă la 980 nm, putere maximă 150 W.

Spectre de excitație

Măsurătorile de excitație au fost efectuate la 20°C, utilizând spectrofluorimetru Fluoromax 4 (Horiba), operând în fluorescență. Rata de repetiție a lămpii flash de Xenon a fost de 25 Hz, fereastra de integrare a variat între 300 ms și 1 s, întârzierea după aprinderea lămpii flash a fost stabilită la 0.05 ms, și pînă la 200 de flashuri s-au acumulat date pe punct.

Cinetica luminescenței

Măsurarea cineticii nivelelor metastabile a fost făcută cu aceleași montaje experimentale care sau folosit și pentru masurarea spectrelor de luminescență (Fig. 3.5), utilizând pentru excitare armonica a II-a a laserului cu Nd:YAG SOLAR II (532 nm, 10 ns, 10 Hz) sau Quanta Ray. Măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei. În toate cazurile pulberea a fost introdusă într-o cuvă de cuarț.

Spectre de reflectanță difuză

Principalul avantaj al măsurătorilor de reflectanță difuză efectuate constă în prezența în același spectru a ambelor benzi f-f de absorbție și de emisie. Lumina paralelă de la lampa W-halogen a fost proiectată perpendicular pe cuva de cuarț cu pulbere (Fig.3.6.). Lumina reflectată a fost colectată cu o oglindă concavă și proiectată pe fanta de intrare a monocromatorului Jobin- Yvon 1000M echipat cu un fotomultiplicator S-20. Semnalul a fost procesat de un amplificator lock-in SR830 în rețea cu un calculator. Spectrele de reflexie au fost colectate în domeniul spectral 350- 650 nm ce corespunde benzilor de absorbție principale f-f precum și benzii de emisie principală (${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$). Pentru comparație, au fost înregistrate spectrele de reflexie pentru pulberea MgO și BaSO₄.



Fig. 3.6. Schița montajului experimental folosit pentru măsurătorile de reflexie. [III.5]

Lumina reflectată pe pereții cuvei trece prin orificiul din centrul oglinzii și nu este înregistrată. Spatele cuvei se acoperă (nu se prezintă în Fig.3.5.); astfel doar lumina reflectată difuză (conținută în unghiul solid Φ permis de oglindă) ajunge pe fanta de intrare a monocromatorului.

Față de măsurătorile de reflexie obișnuite unde sfera integratoare este plasată la fanta de ieșire a monocromatorului, proba este plasată inainte de monocromator și primește lumina albă. Măsurătorile noastre nu sunt măsurători "standard" de reflexie difuză. Totuși, se inregistrează doar contribuția luminii difuzate (conținută în unghiul solid Φ). Reflexia speculară este evitată datorită orificiului oglinzii. O parte din lumina incidentă este absorbită de către material (o infașurătoare a contribuției materialului gazdă și contribuția Eu³⁺- benzi înguste). Datorită condițiilor de iluminare precise, lumina absorbită de către Eu³⁺ excită luminescența proprie. Deci, pe lângă benzile de absorbție specifice (în cazul nostru, f-f), în spectrul înregistrat se pot observa benzile de luminescență.

Referințe- Capitolul III

- [III. 1] B. J. Chung, J.Y. Park, S.M. Sim; "Synthesis of yttrium aluminum garnet powder by a citrate gel method", Journal of Ceramic Processing Research, 4, 145, (2003).
- [III. 2] J. Shan, Y. Ju, "Controlled synthesis of lanthanide-doped NaYF₄ upconverision nanocrystals via ligand induced crystal phase transition and silica coating" Applied Physics Letters 91, 123103 (2007)
- [III. 3] D. Matsuura, "Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth iondoped Y₂O₃ nanocrystals" Applied Physics Letters 81, 24 (2002).
- [III. 4] F.P. Yu, D.R. Yuan, X. Zhao, S.Y. Guo, X.L. Duan, L.M. Kong, X.Q. Wang, "Effects of Eu³⁺ doping concentration and sintering temperature on fluorescence properties of La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ nanoparticles", Journal of Crystal Growth, 310, 3256, (2008).
- [III. 5] S. Georgescu, A. M. Voiculescu, O Toma, C. Tiseanu, L. Gheorghe, A. Achim. C. Matei, "Eudoped langasite, langatate and langanite – possible new red phosphors", Optoelectron. Advanced Mater.- RC, 3, 1379, (2009).

CAPITOLUL IV REZULTATE ȘI DISCUȚII

IV.1. Nanocristale de YAG dopate cu ioni de pamânturi rare obținute prin metoda sol-gel nitratcitrat

A. Difracție de raze X (XRD)

Pulberile de YAG dopate cu ioni de pământuri rare au fost caracterizate prin difracție de raze X (XRD). Difractogramele obținute pentru nanocristalele de YAG, tratate termic la diferite temperaturi, sunt prezentate în Fig. 4.1 (YAG:Er – stânga și YAG:Eu – dreapta).



Fig.4.1. Difractogramele de raze X pe pulberile de nano YAG:RE³⁺ tratate la diferite temperaturi: stânga - pentru pulberile YAG:Er³⁺ tratate la 600°C, 930°C și 1100°C și pentru pulberea obținută din măcinarea monocristalului YAG [IV.1]; dreapta - pentru pulberile YAG:Eu³⁺ tratate la 600°C, 930°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C și 1300°C.

Pentru comparare este prezentat și spectrul de difracție al pulberii obținute din monocristalul de YAG crescut prin metoda Czochralski (în figura din partea stânga).

Indiferent de dopant, difractogramele arată aceeași evoluție a structurii cristaline cu procesul de tratament termic. Pentru temperaturi pâna la 900°C compusul obținut prin sinteza sol-gel este amorf (la 600°C nu sunt identificate linii). În urma tratamentului la aproximativ 930°C se formează granatul de yttriu și aluminiu ($Y_3Al_5O_{12} - YAG$). Cu creșterea temperaturii de tratament termic liniile de difracție se îngustează, ceea ce denotă creșterea dimensiunii cristalitelor.

Din lărgimea liniilor de difracție am estimat dimensiunea medie a cristalitelor (folosind relația lui Scherrer (3-1) menționată în capitolul III-Metode Experimentale). Au fost obținute dimensiuni (medii) între 25 nm (pentru proba tratată la 930°C) și ~ 83 nm (pentru proba tratată la 1300°C). Se observă o tendință de creștere a dimensiunii cristalitelor cu temperatura de tratament termic (Fig.4.2).



Fig.4.2. Efectul tratamentului termic asupra dimensiunilor medii ale particulelor YAG:Eu (3%). Linia continuă arată doar tendința creșterii dimensiunilor nanocristalelor cu temperatura de tratament. [IV. 1]

B. Microscopie electronică de transmisie (TEM)

S-au analizat următoarele probe: pulberea YAG: Eu^{3+} (3%) tratată termic în aer la 1400°C timp de 4 ore și pulbere YAG: Eu^{3+} (3%) tratată termic la 1400°C timp de 24 ore.

Analiza pulberii de YAG dopată cu Eu 3% tratată la 1400°C timp de 4 ore

➤ s-a identificat faza -YAG - (95% din particulele analizate) - (Fig. 4.3);



Fig. 4.3. Imaginea TEM pentru pulberea de YAG: Eu (3%) tratată la 1400°C timp de 4 ore.

particulele sunt bine cristalizate cu dimensiuni cuprinse în plaja de valori (8.71±3.22 - 15.2±1.89)
 nm și cu valoarea medie de 11.24±2.021 nm;

Analiza pulberii de YAG dopată cu Eu 3% tratată la 1400°C timp de 24 ore

- proba supusă unui tratament termic de lungă durată se prezintă diferit de cea supusă unui tratament termic la aceeaşi temperatură dar numai 4 ore. Pulberea nu mai este nanometrică și este mult mai bine cristalizată.
- microstructura aglomeratelor este determinată de distribuția cristalitelor.
 S-au evidențiat următoarele aspecte:

- Plaja de valori a dimensiunilor cristalitelor a fost determinată prin masurători exacte stabilindu-se limitele intervalului de variație (0.04 ±0.0018 – 0.342 ±0.024) µm şi valoarea medie 0.184±0.044 µm;
- forma de particulă a putut fi aproximată cu un poliedru cu muchiile rotunjite ce poate fi înscris într-o sferă cu diametrul dat de valorile determinate de masurători;
- ✤ particulele sunt foarte bine cristalizate (vezi Fig. 4.4).
- în urma indexării imaginii de difracție s-a obținut majoritar faza de YAG, cubică (a_o = 11.982 Å). Verificarea s-a făcut cu ASTM 330040.
- s-au mai găsit particule (urme < 1%) de δ-Al₂O₃ (tetragonal) (ASTM 16-394) rămase din timpul procesului de formare a fazei de YAG (Fig. 4.5)



Fig. 4.4 Microparticule YAG:Eu tratate la 1400°C timp de 24 ore.



Fig. 4.5. Microparticule δ -Al_2O_3

C. Spectroscopie FTIR

Măsurătorile FTIR s-au dovedit a fi în concordanță cu difracția de raze X în ceea ce privește procesul de cristalizare. Fig. 4.6 arată spectrele FTIR ale precursorilor și pulberilor YAG: Eu (3%) sintetizate la diferite temperaturi; în Fig. 4.7 sunt date spectrele FTIR pentru YAG:Er (1%).



Fig.4.6. Spectre FT-IR pentru nano YAG:Eu (3%). Fig.4.7. Spectre FT-IR pentru nano YAG:Er (1%). [IV.1]

Probele tratate la temperaturi mai mari de 900°C prezintă absorbție mare în regiunea 400-900 cm⁻¹, aratand astfel tranziția de la faza amorfă la faza cristalină a YAG. Benzile de absorbție din acest domeniu sunt caracteristice vibrației legăturilor metal-oxigen [IV.2]. În probele YAG:RE tranziția de la amorf la faza cristalină are loc într-un interval îngust de temperatură (între 900 și 930°C). Absorbția din regiunea 1400-1700 cm⁻¹ observată în spectrele sintetizate la temperaturi mai mici de 900°C indică prezența impurităților adsorbite pe suprafața mare a nanopulberilor (nu este pe deplin descompus NO₃⁻⁷, CO de la precursorii organici nearși și OH⁻) [IV.3]. Absorbția din acest interval aproape dispare în pulberile tratate termic la temperaturi mai mari de 900°C.

D. Caracterizare prin Spectroscopie Optică

YAG:Eu (3%)

Spectre de luminescență

Trecerea de la faza amorfă la faza cristalină a nanocristalelor de YAG s-a evidențiat în principal prin spectroscopie optică.

Ionul Eu³⁺ fiind foarte sensibil la vecinătatea sa este utilizat ca sondă în studiul transformărilor în reacțiile de obținere a nanocristalelor prin metode de tip sol-gel. Forma și intensitatea liniilor de luminescență depinde de vecinii care formează complecși cu ionul Eu³⁺. În acest scop, am trasat spectrele de luminescență ale ionului Eu³⁺ în diferitele faze de preparare a nanocristalelor: în soluție apoasă de azotat de europiu, în soluție apoasă a amestecului de azotați, în fază de sol (după adăugarea agentului de chelare – acidul citric) și în faza de gel. Rezultatele obținute sunt date în Fig. 4.8-4.11. în faza de soluție apoasă, liniile de luminescență corespunzatoare tranzițiillor ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (J = 1,...,6) sunt prezentate în Fig. 4.8, 4.9. În jurul ionilor trivalenți de lantanide se formează în apă complecși cu 8 sau 9 molecule de apă. S-a obținut un număr de coordinare de 8.5, adică complecșii cu 8 molecule și cei cu 9 molecule coexistă [IV. 4- IV. 5].





Fig. 4.8. Spectrul de luminescență excitat cu lampa de Xenon (~ 395 nm) pentru o soluție de azotat de europiu în apă. Se observă benzile de luminescență corespunzatoare tranzițiilor (de la stânga la dreapta) ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$.

Fig. 4.9. Spectrul de luminescență excitat cu lampa de Xenon (\sim 395 nm) pentru un amestec de soluții de azotat de europiu, azotat de yttriu și azotat de aluminiu în apă.

În urma tratamentului la 80°C se formează o fază gel (Fig. 4.10). Liniile de luminescență sunt destul de asemănătoare cu cele măsurate în soluție apoasă, dar se schimbă raportul intensităților, ceea ce denotă o modificare a vecinătății ionului Eu³⁺.

Datorită energiei mari a fononilor YAG- ului [IV. 6], doar liniile de luminescență de pe nivelul ${}^{5}D_{0}$ se observă clar în spectrul de luminescență. Vom discuta doar tranzițiile ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$.

În simetria D₂, la poziția Y³⁺ în YAG, tranzițiile $\Gamma_i \leftrightarrow \Gamma_i$ (între stări cu aceeași reprezentare) sunt interzise pentru dipolul electric și magnetic [IV. 5]. ⁵D₀ și ⁷F₀ se transformă în D₂ ca Γ_1 (reprezentarea total simetrică). Tranziția ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₀ este interzisă în această simetrie. ⁷F₁ se despică în trei subnivele de câmp cristalin având simetria Γ_2 , Γ_3 și respectiv Γ_4 , toate trei liniile aparținând tranziției de dipol magnetic ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₁ se pot observa.



Fig. 4.10. Spectrul de luminescență excitat cu lampa de Xenon (~ 395 nm) pentru faza de gel (YAG:Eu) – linie neagră. Pentru comparație, este prezentat (cu gri) spectrul de luminescență pentru soluția apoasă de azotat de Eu.

În urma tratamentului la 900°C se obține o fază amorfă. Spectrul de luminescență (Fig. 4.11) se aseamănă cu cel obținut într-o sticlă – liniile sunt largi. În Fig. 4.11 este prezentat spectrul de luminescență în domeniul spectral 11500 - 17500 cm⁻¹. Acest domeniu spectral cuprinde tranzițiile ⁵D₀ \rightarrow ⁷F_J (J = 0,..., 6); în figură este marcată starea finală F_J. Am observat prezența liniilor de luminescență corespunzătoare tranziției ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₀. În faza amorfă simetria locală este joasă și toate tranzițiile sunt permise. Continuând tratamentul termic (la ~930°C), se formează faza cristalină (unică) de YAG. Spectrul de luminescență, caracteristic fazei cristaline, este dat în Fig. 4.12. Se observă o schimbare majoră a spectrului de luminescență - liniile se îngustează. Aceasta înseamnă că în intervalul de temperatură 900-930°C are loc tranziția amorf-cristal. Această tranziție a fost confirmată și prin difracție de raze X și prin măsurători FTIR. De acum simetria la poziția Eu este D₂, tranziția ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₀ nu se mai observă. Odată cu creșterea temperaturii de tratament termic, liniile de luminescență se îngustează ceea ce denotă creșterea dimensiunii cristalitelor. Proprietățile optice pentru nanopulberile YAG:Eu depind de fapt de proprietățile cristalitelor (dimensiune și distribuție) dar este mai convenabil să se reprezinte rezultatele în funcție de temperatura de tratament termic.





Fig. 4.11. Spectrul de luminescență pentru pulberea de YAG: Eu(3%) tratată termic la 900°C. Spectrul este caracteristic fazei amorfe. Este comparabil cu spectrul Eu³⁺ în sticle. Sunt identificate benzile de luminescență corespunzătoare tranzițiillor ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (J = 0,...,6) [IV. 8].

Fig. 4.12. În urma tratamentului termic la 930°C s-a obținut faza (unică) de YAG. În figură sunt puse în evidență liniile înguste caracteristice fazei cristaline. Se remarcă reducerea intensității tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ (interzisă în D_{2} – simetria poziției dodecaedrice în YAG) [IV. 8].

În funcție de temperatura de tratament termic, s-a măsurat dependența lărgime de linie – temperatură pentru cele trei linii de luminescență ale tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ și pentru două linii izolate aparținând tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ (Fig. 4.13, 4.14).



Fig. 4.13. Dependența lărgimii liniilor – temperatură de tratament termic pentru cele trei linii de luminescență ale traziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (reprezentate în medalion) [IV. 9].



Fig. 4.14. Dependența lărgimii liniilor – temperatură de tratament termic pentru două linii izolate aparținând tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ (reprezentată în medalion) [IV. 9].

Un alt parametru măsurabil al evoluției pulberilor nanocristaline de YAG:Eu cu temperatura de tratament termic este despicarea maximă a nivelului ${}^{7}F_{1}$, ΔE .



Fig. 4.15. Dependența despicării maxime a nivelului ${}^{7}F_{1}(\Delta E)$ de temperatura de tratament termic [IV. 9].

În Fig. 4.15 observăm o reducere a despicării maxime a nivelului ${}^{7}F_{1}$ cu creșterea temperaturii de tratament termic, de la 170 cm⁻¹ la aproximativ 167 cm⁻¹. Notăm că valoarea de 167 cm⁻¹, obținută pentru pulberea tratată termic la 1400°C timp de 20 ore, corespunde valorii înregistrate în materialul de volum. Deoarece valoarea despicării maxime este proporțională cu intensitatea câmpului cristalin [IV.10, IV.11], intensitatea câmpului cristalin scade cu creșterea dimensiunii cristalitelor.

Am calculat rapoartele R_2 și R_4 descrise în Capitolul I. Dependența rapoartelor R_2 și R_4 de temperatura de tratament este prezentată în figura 4.16. Pentru comparație, am inclus și rapoartele pentru pulberea amorfă (tratată la 900°C). Tranziția de fază amorf-cristal produce o schimbare drastică a rapoartelor (o scădere de aproximativ patru ori pentru R_2). Cu creșterea temperaturii de tratament, R_2 continuă să descrească de încă 1.5 ori, ceea ce înseamnă o creștere a simetriei locale [IV. 12].



Fig. 4.16. Dependența rapoartelor R₂ (albastru) și R₄ (roșu) cu temperatura de tratament.

Cinetica luminescenței

A fost măsurată cinetica luminescenței nivelului ${}^{5}D_{0}$ pentru tranzițiile ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ și ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ pentru proba de nanopulbere YAG:Eu (3%), tratată termic la 1400°C. Rezultatele sunt prezentate în Fig. 4.17 în scară semilogaritmică. Se poate vedea că rezultatele sunt asemănătoare.



Fig. 4.17. Cinetica nivelului ${}^{5}D_{0}$ pentru tranzițiile ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ și ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ pentru o probă de nanopulberi YAG:Eu(3%), tratată termic la 1400°C.

Cinetica luminescenței nu este exponențială. Fitarea cu două exponențiale produce rezultatele prezentate în Tabelul 4.1.

Cinetica măsurată la	t ₁ (μs)	t ₂ (μs)
14029 cm ⁻¹ , (${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$)	2512	8159
$16321 \text{ cm}^{-1}, ({}^{5}\text{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\text{F}_{2})$	1109	7792
$16850 \text{ cm}^{-1}, ({}^{5}\text{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\text{F}_{1})$	2049	8358

Tabelul 4.1. Rezultatele fitării cu două exponețiale a curbelor din Fig. 4.17

Observăm că pentru măsurătorile efectuate la 14029 cm⁻¹ și 16850 cm⁻¹ curba teoretică se suprapune destul de bine peste datele experimentale la timpi lungi. Cinetica luminescenței măsurată la 16321 cm⁻¹ poate fi afectată de erori experimentale sau de interferența cu impurități sau faza amorfă.

YAG:Er (1%)

Spectre de absorbție

Spectrele de transmisie au fost măsurate pe pulberi de YAG:Er introduse în cuve de cuarţ. Datorită stratului relativ gros de pulbere are loc împrăștierea multiplă care duce la creșterea drumului străbătut de lumina de la intrarea în cuvă până la părăsirea cuvei prin peretele opus. Ca efect, se obține creșterea aparentă a absorbanței stratului de pulbere în raport cu materialul de volum. În loc de a reprezenta spectrele de transmisie am reprezentat spectrele de absorbție (absorbanță în loc de transmisie). Contribuția împrăștierii la extincția fasciculului luminos (în afara zonelor care prezintă linii de absorbție) a fost eliminată prin alegerea liniei de bază. Spectrele măsurate atât în lumină paralelă cât și în lumină divergentă sunt prezentate în Fig. 4.18 - 4.24. În lumină divergentă se colectează mai multă lumină și semnalul este mai puternic, permițând utilizarea unor fante mai mici. Prin urmare, majoritatea rezultatelor prezentate aici au fost obținute în lumină divergentă.

Spectrele obținute confirmă prezența fazei (unice) de YAG. Pentru comparație, în Fig. 4.19 este prezentat spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}F_{9/2}$ în nanocristale de YAG:Er (1%), iar în Fig. 4.23 [IV. 1] este dat același spectru dar pentru un monocristal de YAG:Er (1%). Ambele spectre au fost măsurate cu aceeași rezoluție (fanta = 0.08 mm). Se observă că singura diferență constă în lărgirea liniilor în cazul pulberii nanocristaline (Tabelul 4.2).

Tabelul 4.2. Lărgimea unor linii de absorbție în nanocristale de YAG:Er și în monocristal YAG:Er

Linia	Lărgimea liniei în nano YAG	Lărgimea liniei în cristal
15 434 cm ⁻¹	11 cm ⁻¹	8 cm ⁻¹
15 446 cm ⁻¹	11 cm ⁻¹	7 cm ⁻¹



Fig.4.18. Spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$ în nanopulberi de YAG:Er (1%).



tranziției ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}S_{3/2}$ în nanopulberi YAG: Er tranziției ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}F_{7/2}$ în nanopulberi YAG: Er (1%).



Fig.4.22. Spectrul de absorbție corespunzător Fig.4.23. Spectrul de absorbție corespunzător tranzițiillor ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2}$, ${}^{4}F_{3/2}$ în nanopulberi de tranziției ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}F_{9/2}$ pentru un monocristal de YAG:Er (1%).



Fig.4.19. Spectrul de absorbție corespunzător tranziției ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}F_{9/2}$ în nanopulberi de YAG:Er (1%).



Fig.4.20. Spectrul de absorbție corespunzător Fig.4.21. Spectrul de absorbție corespunzător (1%).



YAG:Er (1%).



Fig. 4.24. Spectrul de absorbție (tranziția ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{2}H2_{11/2}$) pentru nanopulbere de YAG:Er(1%). Gri – nanopulbere în aer; negru – nanopulbere în diiodometan.

Lărgirea liniilor în cazul spectrelor nanocristalelor se datorează dezordinii produse de stările de suprafață.

Deoarece stratul de nanopulbere este relativ gros (1-3 mm) au loc împrăștieri multiple, iar drumul undei luminoase se lungește ducând la intensificarea liniilor de absorbție. Acest lucru este ilustrat în Fig. 4.24. În cuva de grosime 2.6 mm a fost introdusă pulbere de YAG:Er (1%). Spectrul de absorbție corespunzător (tranziția ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{2}H2_{11/2}$) este trasat cu linie gri. Am adăugat diiodometan deoarece are indicele de refracție ~1.74, apropiat de al YAG-ului. Adăugarea diiodometanului duce la reducerea dramatică a intensității liniilor de absorbție (spectrul trasat cu linie neagră).

Reducerea intensității liniilor de absorbție poate fi explicată prin reducerea împrăștierii care, la rândul ei, scade prin reducerea contrastului între indicii de refracție ai cristalitelor și al mediului. În prezența aerului, indicele de refracție relativ este 1.82/1 = 1.82, iar în prezența diiodometanului este $1.82/1.74 \approx 1.05$. Introducerea diiodometanului duce la reducerea intensității liniilor de absorbție de peste 13 ori (Fig. 4.24).

Pe lângă modificarea împrăștierii, schimbarea indicelui de refracție al mediului duce și la modificarea secțiunii de absorbție. Astfel, pentru nanocristale cu dimensiuni mai mici ca lungimea de undă a radiației electromagnetice cu care interacționează, Meltzer și colaboratorii [IV. 13- IV. 14] au introdus un indice de refracție efectiv:

$$n_{ef}(x) = x \cdot n_{YAG} + (1-x) \cdot n_{mediu}$$

$$\tag{4.1}$$

unde x este fracțiunea de volum ocupată de nanocristale.

Secțiunea de absorbție pentru tranziția $i \rightarrow j$ are expresia

$$\sigma_{ij} = \frac{4\pi \widetilde{E}}{3ch(2J_i+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{ij}^{ed} + n S_{ij}^{em} \right]$$
(4.2)

unde \tilde{E} este valoarea medie a numărului de undă în spectrul corespunzător tranziției $i \rightarrow j$, *n* este indicele de refracție efectiv, S_{ij}^{ed} este tăria liniei de dipol electric, iar S_{ij}^{md} este tăria liniei de dipol magnetic.

Tranziția pe care o studiem, ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{2}H2_{11/2}$, este o tranziție de dipol electric ($|J_i - J_j| > 1$). Factorul din expresia (4.2):

$$F = \frac{\left(n^2 + 2\right)^2}{9n}$$
(4.3)

reprezintă corecția de câmp cristalin pentru tranzițiile de dipol electric [IV. 15].

Coeficientul de absorbție k este produsul dintre concentrația ionilor de erbiu și secțiunea de absorbție:

$$k = N_{Er}\sigma \tag{4.4}$$

Rezultă:

$$\sigma \propto F$$
 (4.5)

În cazul în care mediul înconjurător este aerul ($n_{aer} = 1$), indicele de refracție efectiv este mai mic și secțiunea de absorbție este mai scăzută decât în cristal. Introducerea diiodometanului, cu indice de refracție apropiat de al YAG-ului, duce la creșterea indicelui de refracție efectiv, iar secțiunea de absorbție este aproape ca cea din cristal. Examinarea Fig. 4.24 arată că lungirea drumului parcurs de lumină în pulbere (mediul înconjurător, aer) este foarte mare astfel încât efectul scăderii secțiunii de absorbție în cazul în care mediul înconjurător este aer, față de cazul când acesta este diiodometan este neglijabil.

Cinetica luminescenței

Pentru nanoparticulele YAG:Er cinetica nivelului ${}^{4}S_{3/2}$ este dominată de tranziția multifononică ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}F_{9/2}$. În Fig. 4.25 și Fig. 4.26 este prezentată cinetica acestui nivel în nanopulbere de YAG:Er (1%) tratată termic la 1300°C respectiv de YAG:Er (3%) tratată termic la 1200°C. Cinetica se abate de la exponențială și are un timp de viață al eficienței de 12.25 µs, respectiv 10.3 µs. Una din cauzele pentru care cinetica nu este exponențială este procesul de relaxare încrucișată (${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$) + (${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$).

Observăm că timpul de viață în pulberea nanocristalină este mai scurt decât în monocristalul de aceeași concentrație, probabil datorită impurităților adsorbite pe suprafață.



0 'yer3oct1' nano YAG:Er(3%) 532 nm @20.5 J -1 f = 0.08 mm $\ln(1/I_{max})$ E_. = 17990 cm⁻¹ -2 -3 -4 -5 = 10.3 us -6 -7 0 20 40 60 80 100 t(µs)

Fig. 4.25. Cinetica nivelului ${}^{4}S_{3/2}$ în nanopulbere de YAG:Er (1%) tratată termic la 1300°C.





Fig. 4.27. Cinetica nivelului ${}^{4}S_{3/2}$ în monocristal de YAG:Er (1%).

Fig. 4.28. Cinetica nivelului ${}^{4}S_{3/2}$ în monocristal de YAG:Er (3%).

Comparativ, în Fig. 4.27 și 4.28 prezentăm decay-ul nivelului ${}^{4}S_{3/2}$ în monocristal de YAG:Er (1%) și, respectiv, monocristal YAG:Er (3%). În acest caz, timpul de viață al eficienței este de 14.5 μ s (respectiv 12.03 μ s).

IV. 2. Rezultate și discuții obținute pentru nanocristalele YVO4 dopate cu pământuri rare

A. Difracție de raze X

Difractogramele efectuate pe pulberi de YVO_4 tratate la temperaturi între 60°C și 900°C sunt prezentate în Fig. 4.29.

Din imaginile de mai jos se observă că faza de YVO_4 cu structură tetragonală, grup spațial I4₁/amd (JCPDS #17-0341) se obține imediat după coprecipitare și uscare la 60°C. Difractogramele probelor tratate la temperaturi T \leq 500°C nu se modifică semnificativ. Liniile de difracție largi, suprapuse pe un fond de împrăștiere difuză, arată coexistența fazei cristaline cu dimensiuni mici de cristalit, care se formează, alături de precursorul amorf.



Fig. 4.29. Difractograme de raze X pentru pulberi de YVO₄ tratate termic la diferite temperaturi [IV. 16].

Pentru proba tratată la 600°C se observă un salt, liniile de difracție intense și foarte înguste arată prezența fazei de YVO₄ bine cristalizată. Toate liniile se indexează conform structurii vanadatului de yttriu policristalin (JCPDS #17-0341). Măsurătorile pe eșantioane tratate la temperaturi mai mari (900°C, 1200°C) arată că tiparul de difracție nu se mai schimbă. Modificarea semnificativă a microstructurii se produce în intervalul 500-600°C.

Deoarece fondul de împrăștiere difuză se reduce foarte mult, în tiparele de difracție ale probelor tratate la T \ge 600°C se observă linii de difracție suplimentare, de intensitate foarte mică, fapt ce arată prezența unor urme din alte faze de vanadat (de exemplu, liniile de intensitate mică aflate în zona 20 \approx 30 grade) arată prezența fazei de Y₁₀V₂O₂₀ (JCPDS # 44-0392).



Fig. 4.30. Efectul tratamentului termic asupra pulberilor nanocristaline de YVO₄. <D> este modificarea mărimii medii a domeniului de coerență.

Mărimea medie a cristalitelor (domeniul de coerență) a fost estimată cu formula lui Scherrer. Rezultatele sunt prezentate în Fig. 4.30 (pentru temperaturi între 60°C și 900°C). Din punct de vedere al vitezei de creștere a nanocristalelor de YVO₄ domeniul de temperaturi poate fi împărțit în trei intervale: (i) între 60°C și 400°C are loc o creștere lentă; (ii) între 400°C și 700°C are loc o creștere rapidă a dimensiunii; (iii) pentru temperaturi mai mari decât 700°C se observă o saturare a creșterii nanoparticulelor [IV. 16].

B. Microscopie Electronică

În Fig. 4.31 este prezentată o imagine SEM a unei pulberi de YVO₄ tratată termic la 800°C (se observă uniformitatea granulelor), iar în Fig. 4.32 imaginea SEM pentru pulberea tratată termic la 1000°C. Forma particulelor este diferită, iar dimensiunea granulelor nu mai este uniformă. În Fig. 4.33 sunt arătate microparticule de YVO₄ obținute prin reacție în stare solidă. Formele sunt rotunjite, dar există o împrăștiere destul de mare a dimensiunilor.





Fig. 4.31. Imagine SEM pentru pulberea de YVO₄ tratată termic la 800°C. Se observă uniformitatea granulelor.

Fig. 4.32. Imagine SEM pentru pulberea de YVO_4 tratată termic la 1000°C.



Fig. 4.33. Imagine SEM pentru pulberea de YVO₄ obținută prin reacție în fază solidă.

C. Măsurători FTIR

În Fig. 4.34 și 4.35 sunt date spectrele FTIR ale pulberilor de vanadați.

Pentru elucidarea structurii pulberilor obținute fără tratament post-sinteză sau după încălzirea în doi pași la 500°C și 900°C s-a inserat spectrul unei probe de referință (YVO₄:Nd – cristalin) sintetizată prin reacție în fază solidă. Se constată că tratamentul termic conduce la extincția benzilor de absorbție care, prin suprapunere, dă înfășurătoarea observată între 1800 cm⁻¹ și 3600 cm⁻¹. În acest domeniu sunt prezente absorbțiile grupărilor OH⁻ (3200-3500 cm⁻¹) cât și CH₂, CH, CH₃ (2800-3500 cm⁻¹). De asemenea, tratamentul conduce la extincția benzilor de absorbție cuprinse între 1200-1900 cm⁻¹ care pot fi asociate compușilor chimici prezenți în procesul de fabricație.



Fig. 4.34. Spectrele FT-IR pentru YVO₄.

Figura 4.35 evidențiază mai bine regiunea în care sunt manifestate pricipalele benzi de absorbție asociate probei cristaline de YVO₄:Nd³⁺. Comparând proba realizată prin metoda sol-gel tratată ulterior la 550°C și apoi la 900°C cu spectrul pulberii cristaline se constată că modurile de vibrație de la 835 cm⁻¹ și 466 cm⁻¹ sunt concordante cu cele de la 838 cm⁻¹ (V-O) și 451 cm⁻¹ (Y-O) în cazul probei de referință.



Fig. 4.35. Detaliu din Fig 4.34

D. Caracterizare prin Spectroscopie Optică

YVO4:Eu

Spectre de luminescență

Modificările morfologice induse de tratamentul termic în nanocristalele de YVO_4 au fost monitorizate și prin utilizarea sondei Eu^{3+} . Pompajul a fost realizat în tranziția ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (la 395 nm). Au fost monitorizați următorii parametrii: lărgirea și poziția liniilor de fluorescență. Aceste rezultate sunt prezentate mai jos.

În Fig. 4.36 este dat spectrul de luminescență (tranzițiile ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}, {}^{7}F_{2}, {}^{7}F_{3}, {}^{7}F_{4}$) al pulberilor de YVO₄:Eu tratate termic 60°C, 900°C și al celei sintetizate în reacție în fază solidă (material de volum) [IV-20]. Liniile de luminescență în spectrul probei 'așa cum a fost preparată' sunt largi, arătând dezordine în vecinătatea ionului Eu³⁺. Se observă o îngustare a liniilor de luminescență cu creșterea temperaturii de tratament termic.



Fig. 4.36. Spectrul de luminescență pentru trei probe de YVO₄:Eu (5%): cea tratată termic la 60°C, proba tratată la 900°C și cea sintetizată prin reacție în fază solidă (material de volum) [IV. 17].

Pentru a vedea dacă poziția liniilor de luminescență se schimbă ca rezultat al tratamentelor termice, de vreme ce tranziția ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{0}$ este interzisă în simetria D_{2d} , am analizat în detaliu tranziția ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{1}$. Am ales această tranziție deoarece toate liniile sunt evidențiate și poziția centrului de greutate poate fi calculată. În simetria D_{2d} nivelul ${}^{7}F_{1}$ se despică în două componente Stark, astfel că observăm doar două linii în spectrul: ${}^{5}D_{0}(A_{1})\rightarrow{}^{7}F_{1}(A_{2})$ și ${}^{5}D_{0}(A_{1})\rightarrow{}^{7}F_{1}(E)$ [IV. 18] A_{1} și A_{2} care sunt reprezentările unidimensionale ale grupului D_{2d} în timp ce E este o reprezentare bidimensională.

Pentru a vedea dacă poziția centrului de greutate al nivelului ${}^{7}F_{1}$ se deplasează, am calculat poziția acestuia:

$$E_{c} = \frac{2E_{2} + E_{1}}{3} \tag{4.6}$$

unde E_1 este poziția liniei coresponzătoare tranziției ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_1(A_2)$ și E_2 tranziției ${}^5D_0(A_1) \rightarrow {}^7F_1(E)$; $E_2 < E_1$. Rezultatele sunt date în Fig. 4.37. Dependența poziției centrului de greutate pentru tranziția ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ cu temperatura de tratament nu este monotonă. "Deplasarea spre roșu" atinge maximul (aproximativ 10 cm⁻¹ în raport cu valoarea măsurată pentru probă 'așa cum a fost preparată') pentru 550°C. Semnificația acestui maxim nu este clară în prezent.

Deplasarea spre roșu a liniilor de luminescență cu temperatura de tratament este observată și pentru alte tranziții. De exemplu, în Fig. 4.37, am arătat dependența poziției a celor mai intense două linii aparținând tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$: ${}^{5}D_{0}(A_{1}) \rightarrow {}^{7}F_{4}(E_{1})$ și ${}^{5}D_{0}(A_{1}) \rightarrow {}^{7}F_{4}(B_{2})$ de temperatura de tratament. Deoarece nu se pot separa toate liniile acestei tranziții în spectrul de fluorescență, nu putem calcula poziția centrului de greutate.

Deplasarea spre roșu a liniilor de emisie este o consecință a efectului nephelauxetic [IV. 19]. Dacă un ion de pământ rar este încorporat într-un cristal, norii de electroni 4f se extind. Ca urmare, toate distanțele dintre nivelele energetice descresc și liniile de absorbție și de luminescență sunt deplasate spre roșu în raport cu ionul liber. Efectul nephelauxetic a fost legat de covalența legăturii chimice metal-ligand [IV. 19]. Prin urmare, crescând temperatura de tratament (rezultând în creșterea mărimii nanoparticulelor) covalența legăturii Eu³⁺-O₂ crește. Conform cu Fig. 4.37, 4.38, acest efect poate fi observat pentru probele tratate mai sus de ~550°C, adică pentru cristalitele cu mărimea mai mare de ~ 30 nm (domeniul de coerență).

Creșterea covalenței cu mărimea nanoparticulelor poate fi asociată cu expansiunea parametrilor de rețea a nanoparticulelor YVO_4 în raport cu materialul de volum. Deși nu există astfel de date publicate despre nanoparticulele YVO_4 , putem totuși considera existența unei astfel de expansiuni prin analogie cu alte particule de oxizi [IV. 20]. Astfel, am putea asocia creșterea observată a covalenței cu reducerea distanței $Eu^{3+}O_2$ datorită tratamentelor termice.



Fig. 4.37. Deplasarea spre roșu a celor mai intense două linii fluorescente aparținând tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ [IV. 17].



Fig. 4.38. Pătrate goale: deplasarea spre roșu a centrului de greutate al nivelului tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ în nanocristalele de YVO₄:Eu (5%). Pătrat plin: poziția centrului de greutate al tranziției în YVO₄:Eu (5%) (material de volum) [IV. 17].

În figura 4.39 este prezentată îngustarea celor două linii de luminescență ale tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$, ca rezultat al tratamentului termic. Lărgimea descrește rapid pentru temperaturi de tratament între 300°C- 500°C, mai puțin între 500°C- 600°C și rămâne aproape constantă pentru temperaturi mai mari.



Fig. 4.39. Îngustarea a două linii (cele mai intense) aparținând tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ (prezentată în medalion).



Fig. 4.40. Evoluția factorilor de merit R_2 și R_4 cu temperatura de tratament termic.

Dependența de temperatura de tratament termic a factorilor de merit R_2 și R_4 pentru pulberile de YVO₄:Eu (5%) este prezentată în Fig. 4.40. Se constată o scădere a valorilor acestor parametrii, mai accentuată pentru R_2 (crește simetria locală).

Spectre de reflectanță difuză

Spectrele de reflectanță difuză pentru pulberile YVO_4 : Eu³⁺ sunt arătate în Fig. 4.41. A fost ales ca etalon de alb spectrul de reflectanță difuză al pulberii de BaSO₄.



Fig. 4.41. – Spectrele de reflectanță pe pulberile Eu³⁺ în YVO₄ în funcție de temperatura de tratament termic. Se identifică principalele linii de absorbție și cele de luminescență corespunzătoare tranziției de dipol electric ⁵D₀ → ⁷F₂ [IV. 21]. Curbele sunt deplasate pe scala verticală pentru a arăta liniile de emisie în ordinea creșterii temperaturii de tratament termic.

Curbele sunt deplasate pe scala verticală pentru a arăta liniile de emisie în ordinea creșterii temperaturii de tratament termic [IV. 21]. Principalele linii de absorbție se observă ușor.

Tranziția de dipol magnetic dintre ${}^{7}F_{1}$ și ${}^{5}D_{0}$ apare în absorbție (~ 594 nm), deși ${}^{7}F_{1}$ nu este nivelul fundamental, dar, fiind situat la ~ 360 cm⁻¹ de nivelul fundamental ${}^{7}F_{0}$, este populat la temperatura camerei. Alte tranziții de absorbție de pe ${}^{7}F_{1}$ sunt deasemenea observate (${}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}D_{1}$, ${}^{5}D_{2}$, ${}^{5}D_{3}$).

Probele tratate la temperaturi joase (60-400°C) prezintă un colorit galben, datorită unor anumite defecte. Aceasta este arătată în Fig. 4.41 ca o reducere a reflexiei la lungimi de undă mai mici (curbele de reflectanță sunt înclinate la lungimi de undă mai mici). Pentru temperaturi ridicate de tratament termic, curbele de reflectanță sunt apropiate de orizontala corespunzând culorii albe a pulberilor. Liniile de emisie cele mai intense sunt obținute pentru pulberea YVO₄:Eu³⁺ tratată la 800°C. În Fig. 4.42, este prezentată o imagine 3-D pentru liniile de absorbție și emisie în funcție de temperatura de tratament și lungimea de undă. Pentru o mai bună claritate, liniile de bază au fost extrase din curbele de reflectanță.



Fig. 4.42. Imaginea 3-D a liniilor de absorbție (în jos) și de emisie (în sus) extrase din spectrele de reflectanță, pentru tratamente cuprinse între 60°C (așa cum a fost sintetizată) și 1000°C [IV. 21].

În Fig. 4.43 sunt date ariile liniilor de absorbție (etichetate cu lungimea de undă în nm) și a celor de emisie.



Fig.4.43. Dependența de temperatura de tratament termic a intensității (ariilor) liniilor de absorbție f-f și de emisie (⁵D₀-⁷F₂) ale Eu³⁺ în YVO₄. Negativ: absorbție, pozitiv: emisie [IV. 21].

Se observă o corelație între intensitățile liniilor de absorbție și ale celor de emisie. Cele mai puternice linii de emisie sunt obținute pentru pulberea tratată la 800°C. Notabil, la această temperatură, liniile de absorbție sunt deasemenea cele mai intense.

Cele mai slabe linii de absorbție și emisie sunt înregistrate pentru pulberea tratată la 300°C. Această probă are o culoare galben intens (cea mai înclinată curbă). În referință [IV. 16] pulberea YVO₄ dopată cu Gd în aceleași condiții și tratată la 300°C are cel mai mic semnal EPR. Crescând temperaturile de tratament, culoarea galbenă dispare și liniile de absorbție și emisie cresc (Fig. 4.42 și 4.43) dar, pentru temperaturi de tratament mai mari de 800°C, se observă o reducere graduală a liniilor de absorbție și de emisie.

Culoarea galbenă a cristalelor YVO_4 este o problemă complexă. În general, este explicată de centrii de culoare implicând vacanțele de oxigen și stările mai joase de oxidare ale vanadiului. Nobe și

alții [IV. 22] folosesc tratamentele termice în aer, în atmosferă de oxigen sau azot, pentru a decolora cristalele YVO₄ și considera culoarea galbenă ca rezultat al vacanțelor de oxigen și oxidare joasă a stărilor de vanadiu. Garces și alții [IV. 23] au găsit o dependență lineară între intensitatea benzii de absorbție la 380 nm – responsabilă pentru colorarea în galben a YVO₄ – și semnalul EPR al ionului V^{4+} , ion alăturat unei vacanțe de oxigen. În cazul nostru, sunt două lucruri care nu pot fi explicate cu datele existente: (i) apariția culorii galben după tratamentul termic la 300°C și (ii) descreșterea în intensitate a liniilor de emisie și absorbție ale Eu³⁺ pentru temperaturi mai mari de 800°C.

În ceea ce privește colorarea galbenă a pulberii după tratamentul la 300°C, situația experimentală descrisă aici este diferită de situația prezentată în articolele citate; în cazul nanometric, sintezele și tratamentele termice au loc la temperaturi mai scăzute decât cea de creștere a cristalului, și în prezența diferiților radicali liberi (NO₃⁻, OH⁻) adsorbiți pe suprafața nanoparticulelor. Aceste impurități pot avea o contribuție importantă în tratamentele termice datorită raportului mare suprafață/volum caracteristic nanoparticulelor.

O explicație a descreșterii luminescenței pentru temperaturile de tratament mai mari decât 800°C ar trebui să includă, pe lângă evoluția defectelor de cristal cu temperatura de tratament, influența mărimii cristalelor în pulberile YVO₄ și mărimea aglomerării particulelor în pulbere. Aceste mărimi cresc cu temperatura de tratament, influențând împrăștierea luminii în probe și deci, adâncimea de penetrare a luminii de pompaj în probă și grosimea stratului care dă luminescența probei.

Cinetica luminescenței

Cinetica luminescenței nivelului metastabil ${}^{5}D_{0}$ al Eu³⁺ a fost măsurată în pulberi tratate termic la temperaturi între 60°C și 1300°C precum și în proba obținută prin reacție în fază solidă (material de volum). Rezultatele sunt prezentate în Fig. 4.44. Cinetica nivelului ${}^{5}D_{0}$ devine mai aproape de exponențială odată cu creșterea temperaturii de tratament termic, devenind practic exponențială pentru proba 'material de volum-bulk'. Risetime-ul (timpul de urcare) observat pentru toate probele se datorează cineticii nivelului ${}^{5}D_{1}$ al ionului Eu³⁺. O valoare ~6.5 µs a fost obținută pentru nivelul ${}^{5}D_{1}$, în concordanță cu Ref. [IV. 24].



Fig. 4.44. Reprezentarea cineticii nivelului ${}^{5}D_{0}$. 'Risetime-ul' se datorează cineticii nivelului ${}^{5}D_{1}$ în care are loc pompajul (tranziția ${}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}D_{1}$) [IV. 17].

Crescând temperatura de tratament, cinetica luminescenței se apropie de exponențială. Pentru a compara cinetica neexponențială a luminescenței, am calculat un timp de viață efectiv ca arie a curbei de cinetică normalizată. Pentru forma exponențială, în absența unui 'risetime', această valoare efectivă este exact timpul de viață. Rezultatele sunt prezentate în Fig. 4.45.



Fig. 4. 45. Dependența timpului de viață efectiv cu temperatura de tratament. Linia punctată reprezintă timpul de viață efectiv al probei de volum [IV. 17].

Timpul de viață τ_{fl} depinde de procesele de dezexcitare radiative (caracterizate prin timpul de viață radiativ τ_r) și neradiative (probabilitatea de tranziție A_{nr}).

$$\frac{1}{\tau_{f_l}} = \frac{1}{\tau_r} + A_{n_r}$$
(4.7)

Există doi factori care influențează cinetica nivelului ${}^{5}D_{0}$ al Eu³⁺ în nanocristale: transferul de energie la impuritățile adsorbite la suprafața nanoparticulelor (procese neradiative) și indicele de refracție efectiv. Când mărimea nanocristalelor este mult mai mică decât lungimea de undă a radiației, radiația "simte" un indice de refracție efectiv care este medie între indicele de refracție al cristalitelor și cel al mediului înconjurător [IV. 17].

Pentru o tranziție de dipol electric, timpul de viață radiativ este:

$$\tau_{r} = \frac{1}{f(ED)} \frac{\lambda_{0}^{2}}{\left[\frac{1}{3}(n^{2}+2)\right]^{2}n}$$
(4.8)

unde f(ED) este tăria oscilatorului, λ_0 este lungimea de undă în vid și *n* este indicele de refracție. Deoarece nanoparticulele ocupă doar o fracțiune mică *x* din volum, putem defini un indice de refracție efectiv:

$$n_{eff}(x) = xn_{YVO_4} + (1-x)n_{air}$$
(4.9)

 n_{YVO} ~2 și n_{aer} ~1, sunt indicii de refracție. Reducerea indicelui de refracție efectiv în raport cu materialul de volum crește timpul de viață radiativ și, ca rezultat, timpul de viață al fluorescenței.

Dimpotrivă, transferul la impurități crește probabilitatea tranziției neradiative A_{nr} , conducând la reducerea timpului de viață al fluorescenței.

Ambele efecte pot fi observate în cinetica nivelului ${}^{5}D_{0}$ în nanocristalele YVO₄:Eu. Diferența de energie dintre nivelul ionului Eu³⁺, ${}^{5}D_{0}$ și ${}^{7}F_{6}$ este relativ mare ~ 12000cm⁻¹. Aceasta corespunde cu aproximație armonicii a treia a oscilatorului OH⁻ [IV. 25]. Deci, OH⁻ este foarte eficient în exticția emisiei ionului Eu³⁺ și se află la suprafața nanoparticulelor ca rezultat al sintezelor umede. Tratamentele termice îndepartează OH⁻ și alte impurități de pe suprafața nanoparticulelor, rezultând o creștere a timpului de viață.

Timpul de viață radiativ depinde de indicele de refracție efectiv care, în schimb, depinde de fracțiunea de volum ocupată de nanocristale. Această fracție de volum depinde de aglomerarea nanoparticulelor. Mărimea aglomerării descrește cu creșterea temperaturii [IV. 26]. Prin urmare, nu există o simplă dependență a indicelui de refracție efectiv de temperatura de tratament.

Întrucât cei doi factori principali care influențează cinetica luminescenței lui ${}^{5}D_{0}$ manifestă o tendință opusă cu temperatura de tratament, ne putem aștepta la o valoare maximă a timpului de viață la o temperatură intermediară de tratament termic. Aceasta s-a observat în intervalul de temperatură 500°C-550°C. Pentru temperaturi mari, deși numărul extinctorilor de pe suprafață este redus, creșterea mărimii nanoparticulelor crește indicele de refracție efectiv, reducând timpul de viață radiativ.

Un comportament deosebit este observat pentru proba tratată la 300°C (Figurile 4.44, 4.45). Forma cineticii luminescenței la câteva sute de microsecunde după început (Fig.4.44) poate fi interpretată ca un transfer foarte eficient la impurități. Pentru moment, acest comportament nu este clar pentru noi și are nevoie de investigații suplimentare.

Spectre de excitație

În figura 4.46 se observă benzile de absorbție ale YVO₄:Eu care contribuie la emisia Eu³⁺. La ~300 nm se observă banda de absorbție a grupării VO₄³⁻. Excitația absorbită de către gruparea vanadat (VO_4^{3-}) este transferată eficient ionului Eu³⁺.



Fig. 4.46. Spectrele de excitație pentru probele YVO₄:Eu tratate la diferite temperaturi.

YVO₄:Er³⁺

Spectre de luminescență

Spectrele de luminescență obținute prin pompaj în UV pentru probe de YVO₄:Er(1%) tratate termic la 400°C, 600°C, 900°C și 1200°C sunt date în Fig. 4.47. Sunt prezentate liniile de luminescență corespunzătoare tranzițiillor ${}^{2}\text{H2}_{11/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}$ (bandă centrată la 525 nm) și ${}^{4}\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}$ (bandă centrată la 555 nm).



Fig. 4.47. Spectre de luminescență corespunzătoare tranzițiillor ${}^{2}\text{H2}_{11/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}$ (liniile centrate la 525 nm) și ${}^{4}\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}$ (liniile centrate la 550 nm) pentru pulberi de YVO₄:Er tratate la diverse temperaturi (indicate în figuri).

În Fig. 4.48 am reprezentat dependența raportului R_{Er} (raportului ariilor tranzițiillor ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ și ${}^{2}H2_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$) în funcție de temperatura de tratament termic. Se observă o creștere semnificativă a acestui raport cu temperatura de tratament termic. Această creștere reflectă modificările morfologice induse de tratamentul termic asupra nanocristalelor de YVO₄:Er.



Fig. 4.48. Dependența raportului ariilor tranzițiillor ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ și ${}^{2}H2_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ pentru YVO₄:Er în funcție de temperatura de tratament termic.

Spectre de absorbție



Fig. 4.49. Spectrele de absorbție pentru diverse tranziții ale Er^{3+} pentru pulberi de YVO₄:Er(1%).

Spectrele de absorbție (comparativ pentru 60°C și 1000°C) pentru tranzițiile ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$, ${}^{4}I_{11/2}$, ${}^{2}H2_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$, ${}^{4}F_{9/2}$ pentru probe de YVO₄:Er(1%) tratate termic la 60°C și 1000°C sunt date în Fig. 4.49. Se observă îngustarea liniilor cu creșterea temperaturii de tratament. La 60°C, liniile sunt largi, în timp ce la 1000°C liniile se îngustează.

Spectre de luminescență excitată prin conversie superioară

S-a studiat obținerea emisiei în verde (tranziția $Er^{3+4}S_{3/2}$ (²H2_{11/2}) \rightarrow ⁴I_{15/2}) pentru pompaj în IR direct în Er^{3+} (tranziția ⁴I_{15/2} \rightarrow ⁴I_{11/2}) sau în Yb³⁺ (tranziția ²F_{7/2} \rightarrow ²F_{5/2}) urmată de transfer de la Yb³⁺ la Er^{3+} (Yb³⁺(²F_{5/2}), Er^{3+} (⁴I_{11/2})) \rightarrow (Yb³⁺(²F_{7/2}), Er^{3+} (⁴F_{7/2})).



Fig. 4.50. Spectrele de absorbție normalizate ale Er^{3+} :YVO₄ (albastru), de absorbție al Yb³⁺ (10%): Er^{3+} (1%):YVO₄ (negru).

La pompaj în IR (~ 980 nm) atât probele dopate cu Er cât și cele codopate cu Yb prezintă luminescență verde, caracteristică tranziției ${}^{4}S_{3/2} ({}^{2}H2_{11/2}) \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ a Er³⁺. Luminescența este mult mai intensă în cazul pulberilor codopate cu Yb³⁺ datorită atât absorbției mai puternice a radiației de pompaj cât și a potrivirii mai bune între linia de absorbție a Yb³⁺ (linie mai largă, Fig. 4.50) și radiația de pompaj.



Fig. 4.51. Spectrul de luminescență, excitat prin conversie superioară, pentru o proba de YVO₄:Er:Yb tratată termic la 900°C. Sunt arătate tranzițiile erbiului ${}^{2}\text{H2}_{11/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}$, ${}^{4}\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}$ și ${}^{4}\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}$.

O imagine a emisiei în verde pentru o probă de YVO₄:Er(1%):Yb(10%) tratată termic la 900°C pompată cu dioda laser la 980 nm este dată în Fig. 4.52.


Fig. 4.52. Emisia în verde a unei probe de pulbere de YVO₄:Er(1%):Yb(10%) tratată termic la 900°C. Culoarea albă apare datorită saturării camerei cu CCD din cauza emisiei foarte intense. Radiația diodei laser (de fapt a stack-ului de diode laser) este focalizată pe cuva cu pulbere.

Cinetica luminescenței

În figura 4.53 este prezentat spectrul de luminescență, în scară semilogaritmică, a nivelului ${}^{4}S_{3/2}$ pentru pulberea YVO₄:Er:Yb tratată termic la 900°C. Cinetica s-a fitat bine cu două exponențiale. Cinetica luminescenței este neexponențială din cauza proceselor de transfer de energie Er-Er, Yb-Yb, Er- impurități adsorbite.



Fig. 4.53. Cinetica luminescenței Er pentru pulberea YVO₄:Er:Yb tratată la 900⁰C (tranziția ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$)

Găsind din fitare $\tau_{1 \text{ } \text{$i$}} \tau_2$, am calculat timpul mediu τ_{av} și timpul de viață al eficienței τ_{eff} folosind expresiile:

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$$
(4.10)

$$\tau_{av} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}; \ \tau_{eff} = \frac{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}{A_1 + A_2}$$
(4.11)

Am obținut $\tau_{av} = 8.3 \ \mu s$, $\tau_{eff} = 7 \ \mu s$. În literatură se cunoaște că timpul de viață pentru nivelul ${}^{4}S_{3/2}$ în cristalul YVO₄ este aproximativ 10 μs [IV. 27].

Timpul de viață al nivelului ${}^{4}S_{3/2}$ în pulberea nanocristalină este mai scurt decât în monocristalul de aceeași concentrație, probabil datorită impurităților adsorbite pe suprafață.

IV. 3. Rezultate și discuții obținute pentru nanocristalele Y2O3 dopate cu ioni de pământuri rare

Deoarece acest fosfor Y₂O₃ este intens studiat, în prezenta lucrare l-am caracterizat sumar. A fost sintetizat pentru folosirea lui ca marker biologic.

A. Difracție de raze X

Spectrele pulberilor Y_2O_3 :Eu (1%) și cel al Y_2O_3 :Er:Yb obținute sunt prezentate în Fig. 4.54. Sunt indexate maximum-urile principale caracteristice fazei cubice a Y_2O_3 (JCPDS No. 05-0574).



Fig. 4.54. Difractogramele pe pulberile Y_2O_3 (stânga-dopate cu Eu^{3+} , dreapta-dopate cu Er^{3+} și codopate cu Yb^{3+}) tratate la 900°C.

B. Microscopie Electronică de baleiaj

Rezultatele măsurătorilor de microscopie electronică cu ajutorul microscopului electronic Zeiss EVO 50 sunt date în figura 4.55. Se observă aglomerarea particulelor.



Fig. 4.55. Imaginea SEM a pulberii de Y₂O₃:Er:Yb. Se observă aglomerarea particulelor.

C. Caracterizarea prin Spectroscopie Optică

Spectrul de luminescență pentru pulberea dopată cu Eu este prezentat în figura 4.56.



Fig.4.56 Spectrul de luminescență pentru pulberea Y₂O₃:Eu tratată la 900°C.

Excitarea luminescenței probei Y_2O_3 :Er:Yb a fost facută atât cu pompaj în UV (~ 395 nm) (Fig. 4.57) cât și în IR (980 nm) (Fig. 4.58). Se observă o modificare a raportului între banda de emisie în verde și cea de emisie în roșu pentru diferitele excitări.







Fig. 4.58. Spectrul de luminescență (tranzițiile ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ și ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$) pentru pulberea de Y₂O₃:Er:Yb tratată termic la 900°C ${}^{1/2}$ h în aer pentru pompaj la 980 nm.

Spectrele de reflectanță difuză

Spectrul de reflectanță este dat în figura 4.59, pentru pulberea Y₂O₃:Er:Yb.



Fig. 4.59. Spectrul de reflectanță pentru Y_2O_3 :Er:Yb. Se observă liniile de absorbție ale Er^{3+} și Yb³⁺.

Cinetica luminescenței

Cinetica nivelului ${}^{4}S_{3/2}$ (Fig. 4.60) (pentru proba Y₂O₃:Er:Yb) nu este exponențială, dar poate fi descrisă prin două exponențiale cu timpii de viață $\tau_1 = 10.3 \ \mu s$ și $\tau_2 = 41.2 \ \mu s$. Datorită pompajului în nivelul ${}^{2}H2_{11/2}$ (termalizat cu ${}^{4}S_{3/2}$) cinetica nivelului ${}^{4}F_{9/2}$ (Fig. 4.61) poate fi estimată din 'risetime' la câteva microsecunde.





Fig. 4.60. Cinetica luminescenței nivelului ${}^{4}S_{3/2}$ al Er^{3+} în pulberea de Y_2O_3 :Er:Yb tratată termic la 900°C. Cinetica nu este exponențială dar poate fi descrisă de două exponențiale.

Fig. 4.61. Cinetica luminescenței Er^{3+} la 15257 cm⁻¹ în pulberea de Y₂O₃:Er:Yb tratată termic la 900°C. Risetime-ul se datorează nivelului ⁴F_{9/2}.

Pentru nivelul $^4\mathrm{S}_{3/2}$ am găsit urmatoarele valori:

 $\tau_{av} = 37.6 \ \mu s$ $\tau_{eff} = 29.6 \ \mu s$

IV. 4. Rezultate și discuții privind proprietățile monocristalelor și pulberilor cristaline din familia LGS dopate cu Eu³⁺

Spectrele de luminescență au fost înregistrate folosind montajele menționate la capitolul III Metode Experimentale. Pentru spectrul de luminescență măsurat la 10 K, probele au fost răcite cu un sistem cu circuit închis cu He model ARS-2HW. Pompajul s-a făcut la lungimea de undă centrată la 395 nm.

IV.4. 1. Caracterizarea prin spectroscopie optică a cristalelor din familia langasitului Efectele de dezordine în spectrul de luminescență al Eu³⁺:LGT (La₃Ga_{5 5}Ta_{0 5}O₁₄)/LGS (La₃Ga₅SiO₁₄)

Pentru pompajul continuu cu lampa de Xenon în nivelul ${}^{5}L_{6}$, nivelele ${}^{5}D_{0}$, ${}^{5}D_{1}$, ${}^{5}D_{2}$, și ${}^{5}D_{3}$ sunt populate și emisiile lor se pot suprapune. Acesta este cazul tranzițiillor ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ și ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{3}$. Chiar dacă populația nivelului ${}^{5}D_{1}$ este mai mică decât populația lui ${}^{5}D_{0}$ (conform cu timpii lor de viață), probabilitatea de emisie a tranziției ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ poate fi mai mare și intensitatea emisiei poate fi semnificativă. Ca un exemplu privind probabilitatea de emisie a tranziției ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{3}$, în Ref. [IV. 28] probabilitatea acestei tranziții pentru o sticlă de borat de litiu dopată cu Eu a fost găsită a fi aproximativ de două ori mai mare decât probabilitatea tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$. Suprapunerea cu luminescența nivelului ${}^{5}D_{1}$ a fost evitată prin alegerea fazei la amplificatorul lock-in (pentru pompaj conntinuu cu lampa de Xenon) sau folosind o întârziere de ~300 µs la pompajul cu laser.

LGS, LGT și LGN sunt cristale parțial dezordonate în care una din pozițiile cristalografice este ocupată întâmplător de doi ioni diferiți. Acest lucru duce la linii de absorbție și luminescență lărgite neomogen. La început, acest lucru a fost considerat un avantaj pentru emisia laser: liniile de absorbție largi duc la un pompaj eficient cu lămpi cu Xenon, iar liniile de emisie largi duc la posibilitatea acordabilității. În afară de linii lărgite neomogen, dezordinea parțială poate duce, în unele cazuri, la despicarea liniilor optice. Un astfel de efect s-a observat și în alte cristale parțial dezordonate, cum sunt gallo-germanatul de calciu și niobium (CNGG), și galo-germanatul de calciu, litiu și niobium (CLNGG) dopate cu Nd³⁺ [IV. 29]. Am urmărit să punem în evidență efectele dezordinii în spectrele de luminescență a centrilor Eu³⁺ formați în cristalele de LGX.

Am examinat doar LGS și LGT deoarece singura diferență dintre LGT și LGN o reprezintă natura cationului pentavalent (Ta⁵⁺, respectiv, Nb⁵⁺). Spectrele de luminescență pentru LGS:Eu³⁺ și LGT:Eu³⁺, măsurate la 10K în domeniul 13500-17500 cm⁻¹, sunt prezentate în Fig. 4.62. Sunt observate cinci tranziții de pe nivelul ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$, și ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$. tranziția ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ este permisă de simetria locală joasă (C₂) în poziția A.



Fig. 4.62. Spectrele de luminescență pentru Eu³⁺ în LGS și LGT la temperatură joasă (10 K). Se observă 5 tranziții ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}(J = 0, 1, ..., 4)$. [IV. 30]

Dezordinea creată de ocuparea întâmplătoare de către Ga^{3+} și Ta^{5+} a pozițiilor B (octaedrice) poate produce două feluri de efecte în forma liniilor de luminescență ale ionului Eu^{3+} : o lărgire neomogenă datorită dezordinii în pozițiile depărtate și o posibilă despicare datorată dezordinii la distanțe mici. Pentru cristalele dopate cu Eu^{3+} , tranziția ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (dacă simetria o permite) leagă stări nedegenerate (J = 0). Deci, este o practică obișnuită a considera numărul de centrii neechivalenti egal cu numărul de componente ale acestei tranziții. Câți centrii de luminescență neechivalenți pot fi observați în spectrul LGT:Eu ?



Fig. 4. 63. Spectrul de luminescență măsurat la temperatura camerei pentru Eu: LGS, LGT și LGN. În medalion, tranziția ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ [IV. 31].

Evident, posibilitatea de a rezolva liniile de luminescență în componente depinde de doi factori: "contrastul" dintre configurațiile formate de pozițiile dezordonate în vecinătatea ionului de Eu³⁺ și lărgirea liniilor de luminescență ca efect al dezordinii la distanță mare. Pentru a reduce lărgimea omogenă a liniilor probele au fost răcite. În contrast cu LGS, linia de luminescență asociată cu tranziția ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ în LGT este despicată chiar și la temperatura camerei (Fig. 4.63).

Numărul de configurații neechivalente formate de pozițiile dezordonate la distanțe mici depinde de înțelegerea termenului "distanță mică". De exemplu, dacă considerăm doar segmentul B - A - B (Fig. 4.64), există două poziții la distanță mică, aflate pe axa de simetrie (C₂) a dodecaedrului. Se evidențiază patru configurații neechivalente: Ga³⁺–Ga³⁺, Ga³⁺–Ta⁵⁺, Ta⁵⁺–Ga³⁺ și Ta⁵⁺–Ta⁵⁺. Deoarece distanțele r_1 și r_2 nu sunt egale, configurațiile Ga³⁺–Ta⁵⁺ și Ta⁵⁺–Ga³⁺ nu sunt echivalente. Următoarele ocupări întâmplătoare ale vecinătăților ionului La³⁺ sunt plasate în alt strat al La, Ga și Ta, la distanțele 6.205 Å și 6.978 Å.

Am considerat doar două poziții la distanță mică, plasate pe axa de simetrie (C_2) a dodecaedrului (segmentul B - A - B) și patru configurații neechivalente.



Fig. 4.64. Proiecția după direcția Z, celula elementară conține două triunghiuri echilaterale cu laturile de forma B-A-B [IV. 32].

Un model foarte simplu pentru evidențierea influenței celor patru configurații asupra poziției ionului Eu^{3+} poate fi făcut calculând câmpul electric produs de ionii Ga^{3+} și Ta^{5+} în poziția Eu^{3+} . Sunt patru valori:

pentru configurația Ga³⁺ - Ga³⁺:

$$E_1 = \frac{3e}{4\pi\varepsilon_0 r_1^2} \left(x^2 - 1\right) \tag{4.12}$$

$$x = \frac{r_1}{r_2} = 1.354 \tag{4.13}$$

pentru configurația Ga³⁺ - Ta⁵⁺:

$$E_2 = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r_1^2} (5x^2 - 3) \tag{4.14}$$

pentru configurația Ta⁵⁺ - Ga³⁺

$$E_3 = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r_1^2} (3x^2 - 5) \tag{4.15}$$

pentru configurația Ta⁵⁺ - Ta⁵⁺:

$$E_4 = \frac{5e}{4\pi\varepsilon_0 r_1^2} (x^2 - 1) \tag{4.16}$$

unde direcția pozițivă este din dreapta spre stânga (r1 este situat în stânga poziției A). În unități de

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r_1^2} \text{ rezult} \breve{a}, \\ E_1 &= 2.496\xi, \ E_2 &= 6.160\xi, \ E_3 &= 0.496\xi, \ E_4 &= 4.160\xi \end{aligned}$$

O medie a câmpului electric poate fi definită ca suma acestor patru câmpuri electrice înmulțite cu probabilitățile lor; cum toate cele patru configurații sunt probabil egale, această valoare medie poate fi ușor obținută:

$E_0 = 3.328\xi$

Această valoare este egală cu câmpul electric produs dacă doi ioni 4+ ar fi plasați în pozițiile B. în raport cu acest câmp electric mediu, diferențele produse de cele patru configurații sunt:

$$E_1 - E_0 = -0.833\xi \ (\text{Ga}^{3+} - \text{Ga}^{3+}) \tag{4.17}$$

$$E_2 - E_0 = 2.831\xi \ (\text{Ga}^{3+} - \text{Ta}^{5+})$$
(4.18)

$$E_3 - E_0 = -2.833\xi \ (\text{Ta}^{5+} - \text{Ga}^{3+}) \tag{I4.19}$$

$$E_4 - E_0 = 0.831\xi \ (\text{Ta}^{5+} - \text{Ta}^{5+}) \tag{4.20}$$

Rezultă că aceste două configurații ($Ga^{3+}-Ga^{3+}$ și $Ta^{5+}-Ta^{5+}$) vor produce perturbații mai mici (așa cum este de așteptat) și două configurații ($Ga^{3+}-Ta^{5+}$ și $Ta^{5+}-Ga^{3+}$) vor produce perturbații mai mari. Deci, ne putem aștepta la schimbări mici ale liniei de luminescență ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ datorită perturbațiilor stării Eu³⁺ produse de configurațiile Ga³⁺–Ga³⁺ și Ta⁵⁺–Ta⁵⁺ și mai mari datorită configurațiilor Ga³⁺–Ta⁵⁺ și Ta⁵⁺– Ga³⁺. Dacă efectul micilor schimbări nu poate fi rezolvat în linia de luminescență, va fi posibil de observat o despicare a liniei în trei componente cu intensitatea raportului 1:2:1 (linia cu intensitate dublă corespunde configurațiilor care produc despicări mai mici). Considerând că raportul intensităților reflectă raportul numărului de configurații ale unui anumit tip, presupunem că tăria oscilatorului tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ nu este semnificativ afectată de aceste perturbații.

O examinare a figurii 4.65 arată că o astfel de despicare este într-adevăr posibilă. Forma liniei poate fi bine fitată cu trei Gaussiene ale căror arii sunt în raport 5040:9700:5080, foarte aproape de 1:2:1 [IV. 32].



Fig. 4.65. Spectrul de luminescență corespunzător tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ (măsurat la 10K) pentru LGT:Eu [IV. 32]

Pentru a demonstra și mai convingător că acești centrii neechivalenți pot fi rezolvați în spectrele de luminescență ale Eu^{3+} în LGT, am înregistrat spectrul tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (Fig. 4.66). Această tranziție ar trebui sa aibă 3 componente pentru un singur centru de luminescență, dar sunt mai mult de şase componente în spectru.

De fapt sunt 7 maxime de emisie vizibile clar în spectru, și mai degrabă o fitare bună se obține cu nouă linii gaussiene (luând în considerare și umerii de la ~16965 și ~17050 cm⁻¹, Fig. 4.67).



Fig. 4.66. Spectrul de luminescență corespunzător tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (10K) este fitat cu nouă Gaussiene [IV. 32].

Deci, este foarte probabil ca patru configurații neechivalente formate de Ga³⁺ și Ta⁵⁺ distribuite întâmplător în două poziții octaedrice plasate pe axa de simetrie a dodecaedrului la distanțe minime să producă trei centri de luminescență neechivalenți. În acest caz, singurul raport al intensităților posibil este 1:2:1 care pare a fi cazul prezentat în figura Fig. 4.65. Efectul altor poziții ocupate întâmplător este reflectat în lărgirea Gaussiană a liniilor de luminescență.

Liniile spectrale corespunzătoare tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ în LGS:Eu sunt prezentate în Fig. 4.67. Este vizibilă doar o ușoară asimetrie a liniei. Linia de luminescență ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ pentru LGS:Eu se potrivește bine cu o singură Gaussiană. Aceasta ar sugera prezența unui singur centru de fluorescență. Pentru LGT:Eu se observă trei linii de luminescență (Fig. 4.68) [IV. 30].





Fig. 4.67. Spectrul tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ în LGS:Eu. Forma liniei este fitată cu o Gaussiană.

Fig. 4.68. Spectrul tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ în LGT:Eu. Fitarea e facută cu 3 Gaussiene.

În concluzie, am analizat spectrele de luminescență la temperatură joasă a Eu³⁺ în LGS și LGT în relație cu diferențele structurale. Astfel, linia de luminescență a tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ în LGS:Eu se fitează bine cu o singură Gaussiană sugerând prezența unui singur centru de luminescență (sau quasi centru) [IV. 33]. În contrast, s-au observat cel puțin două linii de luminescență în spectrul tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ în LGT:Eu. Aceste diferențe se explică prin diferite configurații din pozițiile cationice ocupate întâmplător (de doi ioni neechivalenți) de la distanțe mici: multe (16) posibilități de ocupare a patru poziții d de către Ga³⁺ și Si⁴⁺ (diferențe de sarcină mici) în LGS [IV. 30] și câteva (doar 4) posibilități de ocupare a celor două posibilități B de către Ga³⁺ și Ta⁵⁺ (cu diferențe de sarcină mari) în LGT [IV. 32].

Cinetica luminescenței

Pentru pompajul cu armonica a doua a laserului Nd:YAG (tranziția de pompaj ${}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}D_{1}$) ambele nivele ${}^{5}D_{0}$ și ${}^{5}D_{1}$ sunt populate și liniile de luminescență de pe ${}^{5}D_{0}$ și ${}^{5}D_{1}$ se pot suprapune (de exemplu: ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ cu ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ și ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ cu ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{4}$). Cinetica luminescenței de pe ${}^{5}D_{0}$ poate fi influențată de cinetica nivelului ${}^{5}D_{1}$ în două feluri: (i) prin trecerea populației de pe nivelul de pompaj ${}^{5}D_{1}$ pe ${}^{5}D_{0}$ și (ii) prin măsurarea simultană a ambelor cinetici ale luminescenței la un număr de undă dat E. Ca un exemplu, în Fig. 4.69 am prezentat două curbe de cinetică (normalizate la 1) pentru ${}^{5}D_{0}$ măsurate în Eu(3%):LGT la 17290 cm⁻¹ (cazul (i)) și 17257 cm⁻¹ (cazul (ii)).Cinetica luminescenței nivelului ${}^{5}D_{0}$ în Eu(5%):LGS (înregistrat la 17290 cm⁻¹) este prezentată în Fig. 4.70. Cinetica luminescenței nivelului ${}^{5}D_{1}$ în Eu:LGT și Eu:LGS este în medalion în Fig. 4.69, 4.70.

Valorile timpilor de viață T_0 (5D_0) și T_1 (5D_1) sunt 1010 µs si, respectiv, 26 µs pentru langasit și 1035 µs și, respectiv, 62 µs pentru langatat. Cinetica luminescenței nivelului 5D_0 este aproape exponențială în ambele cristale. În contrast, cinetica nivelului 5D_1 nu este exponențială datorită proceselor de relaxare încrucișată (5D_1 , 7F_0) \rightarrow (7F_3 , 5D_0) și (5D_1 , 7F_1) \rightarrow (7F_3 , 5D_0) astfel ca valorile lui T_1 sunt valori medii (timpul de viață al eficienței –aria de sub curba de cinetică a luminescenței normalizată).



Fig. 4.69. Curbele de cinetică a luminescenței pentru ${}^{5}D_{0}$ măsurate în LGT:Eu(3%) înregistrate la două numere de undă diferite (17290 cm⁻¹ și 17257 cm⁻¹). În medalion: curba de decay a nivelului ${}^{5}D_{1}$ măsurată pe tranziția ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ (19035 cm⁻¹).



Fig. 4.70. Curba de cinetică a luminescenței a lui ${}^{5}D_{0}$ măsurată în LGS:Eu(5%) la 17290 cm⁻¹. În medalion: curba de decay pentru ${}^{5}D_{1}$ măsurată pe tranziția ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ (19030 cm⁻¹).

Spectre de luminescență ale Eu^{3+} în cristalele LGX

Deoarece forma liniei tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ poate fi mai puțin afectată de suprapunerea cu tranziția ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ (am verificat forma tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ pentru diferite întârzieri), spectrele au fost normalizate pentru a avea același maxim al intensității tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$. Am atribuit contribuției nivelului ${}^{5}D_{1}$ diferențele dintre caracteristicile spectrale în domeniul 16500- 17 250 cm⁻¹. În spectrele de luminescență arătate în Figurile 4.71 și 4.72, contribuția lui ${}^{5}D_{1}$ a fost eliminată și au putut fi calculate valorile corecte ale rapoartelor R₂ și R₀.

Rapoartele $R_2 = aria({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/aria({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ și $R_0 = aria({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0)/aria({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ dau informații structurale despre centrii de luminescență Eu³⁺.



Fig.4.71. Spectrul de luminescență pentru pulberea LGT:Eu excitată la 532 nm [IV. 34]..



Fig.4.72. Spectrul de luminescență pentru pulberea LGS:Eu excitată la 532 nm [IV. 34].

Valorile lui R₂ și R₀ pentru LGS:Eu și LGT:Eu sunt date în tabelul 4.3 [IV. 35].

Cristalul	Eu:LGS	Eu:LGT
R_0	0.26	0.11
R_2	4.2	6.0
$\Delta E (\text{cm}^{-1})$	350	260

Tabelul 4.3. Valorile lui R₂ și R₀ pentru LGS:Eu și LGT:Eu.

Am obținut $R_2(LGT) > R_2(LGS)$. Valoarea lui R_2 depinde de deviația de la simetria de inversie și de covalență. Cu cât deviația de la simetria de inversie și/sau covalență este mai mare, cu atât R_2 este mai mare. Simetria la poziția La³⁺ (Eu³⁺) este C₂ pentru ambele cristale. Deși vecinătatea ionului de Eu³⁺ în LGS și LGT nu este identică, am considerat că această diferență nu e suficient de mare pentru a explica variația importantă a lui R_2 . Prin urmare, am examinat influența covalenței asupra variației acestui parametru.



Fig.4.73. Tranziția ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ a Eu³⁺ în LGS (linie groasă) și LGT (linie subțire) [IV. 34].

O măsură a covalenței este efectul nefelauxetic. Efectul nefelauxetic micșorează distanțele dintre baricentrii nivelelor energetice în raport cu valorile ionului liber. O măsură a efectului nefelauxetic este deplasarea spre roșu a tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ [IV. 36]. Dacă Eu³⁺ manifestă un grad de covalență diferit în LGS și LGT, acest lucru poate fi reflectat în deplasări diferite spre roșu ale tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$. În figura 4.73 sunt arătate liniile de luminescență corespunzatoare tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ în LGS și LGT. În raport cu poziția lui Eu³⁺ (17374 cm⁻¹) în ionul liber [IV. 37] am observat o deplasare spre roșu diferită: 87 cm⁻¹ pentru LGS și 98 cm⁻¹ pentru LGT. Acest lucru este în concordanță cu valoarea mai mare a lui R₂ în LGT:Eu.

Alt parametru extras din spectrul de luminescență este despicarea maximă a nivelului ${}^{7}F_{1}$, ΔE . Am obținut 350 cm⁻¹ în LGS și 260 cm⁻¹ în LGT (Tabelul 4.3). Deoarece despicarea maximă a lui ${}^{7}F_{1}$ este proporțională cu tăria câmpului cristalin [IV. 10, IV.11], am concluzionat că tăria câmpului cristalin este mai mare în LGS decât în LGT. Acest rezultat este în concordanță cu scăderea distanței La-O de la LGT la LGS.

Spectre de reflectanță difuză

Spectrele de reflectanță difuză pentru pulberile LGS, LGN și LGT dopate cu Eu (împreună cu cel al pulberii MgO ca referință pentru alb), în domeniul spectral 350-650 nm, sunt date în Fig. 4.74. Forma acestor curbe reflectă sensibilitatea monocromatorului (maximă la 500 nm) și a fotomultiplicatorului (răspuns spectral S-20) cât și caracteristicile emisiei lămpii W-halogen (temperatura de culoare ~3000K). Domeniul spectral folositor este limitat spre lungimi de undă mici în principal datorită emisiei lampii W-halogen. Deci, domeniul UV caracteristic pentru banda de transfer de sarcină nu este accesibil în experimentele noastre. Totuși, principalele benzi de absorbție (incluzând ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$, la ~ 395 nm) s-au găsit în acest domeniu.

Chiar și în scala din Fig 4.74, se pot vedea benzile de absorbție caracteristice tranzițiillor f-f ale Eu^{3+} . Liniile de emisie pentru LGN:Eu și LGT:Eu pot fi observate ca un mic detaliu la ~613 nm. Atât liniile de emisie cât și cele de absorbție ale ionului Eu^{3+} devin mai vizibile în Fig. 4.75. unde sunt arătate spectrele de reflectanță difuză în raport cu MgO, obținute prin împărțirea spectrelor de reflectanță ale LGS, LGN și LGT la cel al MgO.



Fig. 4.74. Spectrele de reflectanță difuză ale pulberilor de LGS:Eu, LGN:Eu, LGT:Eu și MgO [IV. 38].

Forma generală a acestor spectre depinde de particularitățile reflexiei cristalului gazdă.

Analizând spectrele de reflectanță difuză din Fig. 4.75, observăm că poziția benzilor de absorbție f-f este deplasată spre roșu atât pentru LGN cât și pentru LGT comparativ cu LGS. Deplasarea spre roșu observată pentru luminescența Eu³⁺ în LGT comparativ cu LGS a fost explicată printr-o legătură mai covalentă Eu³⁺-O²⁻ în LGT.



Fig. 4.75. Spectrele de reflectanță difuză (în raport cu MgO) pentru pulberile LGS:Eu, LGN:Eu, LGT:Eu. Sunt identificate și tranzițiile de absorbție și cele de emisie [IV. 38]. În medalion: tranziția ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{0}$.

Aproximativ aceeași deplasare spre roșu este observată în spectrele de reflectanță difuză pentru LGN:Eu³⁺ și LGT:Eu³⁺. Acest lucru nu este surprinzător luând în considerare că LGN și LGT au aceeași structură, iar Nb⁵⁺ are aceeași rază ionică ca Ta⁵⁺.

Fig. 4.75. permite, deasemenea, o comparație calitativă a eficienței emisiei a pulberilor cu LGS, LGN și LGT dopate cu Eu. Astfel, deși concentrația de europiu este mai mare în LGS, liniile de luminescență ale tranziției ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ pentru Eu³⁺ sunt mai evidente în LGN și LGT.

Spectre de excitație

Banda de transfer de sarcină (CTB) O^{2} -Eu³⁺ este centrată la ~ 300 nm. Banda cea mai eficientă pentru pompaj este linia corespunzătoare tranziției f-f ⁷F₀ \rightarrow ⁵L₆ (396 nm). O altă linie interesantă este cea corespunzătoare tranziției f-f ⁷F₀ \rightarrow ⁵D₂, la 464 nm care poate fi folosită pentru pompaj cu diode cu emisie în albastru.

Spectrele de luminescență ale LGS:Eu, LGT:Eu, LGN:Eu măsurate în aceleași condiții la temperatura camerei sunt prezentate în figura 4.77. Spectrele obținute pentru LGT:Eu și LGN:Eu au arii mai mari decât spectrul LGS:Eu, arătând o mai bună eficiență a luminescenței pentru LGT:Eu și LGN:Eu decât pentru LGS:Eu. S-au înregistrat spectrele ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (J = 0, ..., 4) a căror contribuție la aria spectrului este dominantă.



Fig. 4.76. Spectrele de excitație pentru probele LGS, LGN, LGT dopate cu Eu monitorizate la $\lambda_{fl} = 615$ nm [IV. 31].

Pentru a caracteriza potențialul acestor trei probe ca fosfori cu emisie în roșu, am comparat ariile spectrelor de luminescență cu un fosfor roșu cunoscut pentru eficiența bună: YVO₄:Eu, sintetizat prin metoda precipitării și tratat la 800°C.



Fig. 4.77. Spectrele de luminescență pentru LGN,LGT,LGS:Eu. În medalion, tranziția ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ [IV. 31].

Pentru o comparare ușoară, ariile spectrelor de luminescență ale probelor Eu:LGX au fost împărțite la concentrația atomică de Eu a fiecărei probe și la aria spectrului de luminescență a probei YVO₄:Eu (împărțită și ea la concentrația atomică). Rezultatele eficienței relative ale luminescenței sunt date în tabelul 4.4. Proba cea mai eficientă se dovedește a fi pulberea obținută din monocristalul LGN:Eu.

Proba	Raport LGX/YVO ₄
Eu:LGS	0.28
Eu:LGT	0.35
Eu:LGN	0.66

Tabelul 4.4. Eficiența relativă (în raport cu YVO₄:Eu) pentru cristalele LGX:Eu [IV. 31].

IV.4. B. Caracterizarea nanocristalelor din familia langasitului obținute prin metoda sol-gel

IV. 4. 2. Caracterizarea nanocristalelor LGN:Eu³⁺ (3%)

Caracterizarea prin XRD

În Fig. 4.78 sunt prezentate spectrele de raze X pentru nanopulberile LGN:Eu tratate la 800°C și 1000°C. Pentru comparație, se prezintă spectrul de raze X pentru pulberea obținută prin mojararea cristalului LGN:Eu. Pentru proba tratată la 800°C, toate liniile de difracție observate aparțin fazei LGN. Pentru temperaturi de tratament ridicate (1000°C), în afară de liniile de difracție corespunzătoare fazei LGN, sunt observate alte linii de difracție, identificate ca aparținând fazei LaGaO₃ (sunt prezentate cu steluțe în figură). Rezultă că pentru pulberile LGN:Eu obținute folosind metoda sol- gel, faza LGN nu este stabilă la temperaturi de tratament mai mari și se transformă în LaGaO₃, posibil datorită evaporării oxidului de galiu. Nu s-au observat în [IV. 39- IV. 43] astfel de transformări.



Fig. 4.78. Difractogramele pentru nanopulberile dopate cu Eu tratate cinci ore în aer la 800°C și 1000°C și pentru pulberea de cristal LGN:Eu. Liniile de difracție notate cu * aparțin fazei LaGaO₃ [IV. 44].

Formula Scherrer ne furnizează date despre mărimea medie a domeniului de coerență a nanoparticulelor de LGN. Pentru probele tratate la 800°C, mărimea domeniului de coerență este de aproximativ 90 nm, în timp ce pentru proba tratată la 1000°C crește la 160 nm. Calculul s-a făcut ținând cont de cele mai intense linii de difracție în jurul lui $2\theta = 30^\circ$, ambele caracteristice fazei LGN.

Spectre de luminescență

Spectrul de luminescență (Fig. 4.79) arată liniile de pe nivelele ${}^{5}D_{J}$ (J=0, 1, 2). Luminescența a fost excitată la 395 nm (tranziția ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$). De vreme ce sensibilitatea spectrală a montajului experimental este mai mare pentru lungimi de undă mai mici, pentru a vedea mai bine liniile de

luminescență de pe nivelele ${}^{5}D_{1}$ și ${}^{5}D_{2}$, spectrele din Fig. 4.79 nu au fost corectate pentru sensibilitatea spectrală. După cum se poate vedea, tranziția cea mai luminescentă este ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ (~ 16250 cm⁻¹). Nicio modificare semnificativă nu se observă în forma liniei când temperatura de tratament crește de la 700°C la 800°C. Pentru temperaturi mai ridicate, spectrele de luminescență reflectă tranziția de la faza pură LGN la un amestec de faze LGN și LaGaO₃. Modificările sunt evidente în benzile de luminescență corespunzătoare tranzițiillor ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ și ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$. De exemplu, maximumul liniei de luminescență la 16925 cm⁻¹ (~590 nm), care domină tranziția ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ în spectrul de luminescență al probei tratate la 1000°C, este caracteristic pentru Eu³⁺ în LaGaO₃ [IV. 45].



Fig. 4.79. Spectrele de luminescență ale pulberilor LGN:Eu tratate termic în aer la diferite temperaturi. Spectrele nu sunt corectate pentru sensibilitatea spectrală a aparatelor montajului pentru evidențierea tranzițiillor de pe nivelele (^sD₁, ^sD₀). Sunt indicate principalele tranziții [IV. 44].

Tratamentele termice pot modifica vecinătatea ionului Eu^{3+} . Pentru a estima raportul de asimetrie R_2 , definit ca raport între aria tranziției de dipol electric (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) și aria dipolului magnetic (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), spectrele de luminescență trebuie corectate pentru sensibilitatea spectrală a montajului experimental și suprapunerea cu liniile de luminescență de pe nivelele 5D_1 și 5D_2 trebuie eliminate. Această eliminare, efectuată prin ajustarea fazei amplificatorului lock-in, este posibilă datorită diferenței mari dintre timpul de viață al lui 5D_0 (~1 ms) și timpul de viață al nivelelor de sus (zeci de microsecunde), așa cum s-a obținut din măsurătorile de cinetica luminescenței. Rezultatele sunt arătate în Fig. 4.80. De vreme ce ariile tranzițiillor ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{5,6}$ sunt foarte mici, doar liniile ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J= 0, 1, 2, 3, 4) sunt prezente. Am obținut $R_2 = 5.13\pm0.02$ pentru proba tratată la 700°C și 5.06±0.02 pentru proba tratată la 800°C. Pentru proba LGN:Eu obținută prin mojararea cristalelor R_2 =4.68. Reducerea raportului de asimetrie cu temperatura de tratament este asociată îmbunătățirii simetriei locale produse prin creșterea mărimii particulelor. Pentru temperaturi de tratament mai mari, o parte din LGN se transformă în LaGaO₃ care are o simetrie locală diferită (C_s) la poziția Eu^{3+} [IV. 46].

Ca o măsură a eficienței luminescenței, am reprezentat ariile totale ale spectrelor de luminescență ale pulberilor în funcție de temperatura de tratament. Este arătată deasemenea aria

spectrului de luminescență al materialului de volum (obținut prin mojararea cristalului). Ariile reprezentate au fost normalizate la aria luminescenței materialului de volum. Concentrația de Eu este aceeași în nanoparticule și în cristal (3%) în raport cu La. Rezultatele sunt prezente în Fig. 4.81.



Fig. 4.80. Spectrele de luminescență ale probelor tratate la 700°C (linia neagră) şi 800°C (linia roşie). Spectrele au fost corectate pentru sensibilitatea spectrală a montajului experimental şi suprapunerea cu liniile de pe nivelele de sus ⁵D_J a fost eliminată prin ajustarea fazei amplificatorului lockin.

Eficiența nanoparticulelor este inferioară materialului de volum. Rezultatul cel mai bun s-a obținut pentru proba tratată la 700°C. De obicei, creșterea eficienței cu temperatura de tratament se datorează îmbunătățirii cristalinității și îndepărtarea impurităților. Descreșterea eficienței cu temperatura de tratament observată în acest caz se poate datora colorării în roșu a pulberilor.



Fig. 4.81. Intensitatea luminescenței (aria spectrelor de luminescență) pulberilor Eu:LGN în funcție de temperatura de tratament; pentru comparare, este dată și aria spectrului de luminescență al materialului de volum (pentru care aria a fost normalizată la 1).

Culoarea care se intensifică cu temperatura de tratament ecranează radiația de pompaj, reducând absorbția luminii UV, descrescând intensitatea emisiei. Creșterea în intensitate a colorării în roșu este mai puternică în domeniul de temperatură 700-900°C și mai slabă între 900°C și 1000°C (Fig. 4.83). Astfel, în domeniul 900-1000°C descreșterea eficienței datorată colorării în roșu poate fi în principiu compensată de efectul favorabil al eliminării impurităților și îmbunătățirea cristalinității (vezi spectrul

de reflectanță difuză prezentat în Fig 4.83). Competiția acestor factori este complicată în acest caz de transformarea LGN în LaGaO₃.

Cinetica luminescenței

Curbele de cinetică a luminescenței nivelului ${}^{5}D_{0}$ pentru pompaj în ${}^{5}D_{1}$ (tranziția de pompaj ${}^{7}F_{1}$ $\rightarrow {}^{5}D_{1}$) pentru probele tratate la 700°C și 800°C sunt date în Fig.4.82. Risetime-ul observat în Fig. 4.82 se datorează timpului de viață al nivelului ${}^{5}D_{1}$.

Cinetica luminescenței nivelului ⁵D₀ poate fi foarte bine fitată cu trei exponențiale:

$$I(t) = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2) + I_3 \exp(-t/\tau_3)$$
(4. 21)

Prima parte corespunde risetime-ului. Deși expresia (4.21) nu are sens fizic, valorile lui I_2 , τ_2 , I_3 , τ_3 pot fi folosite pentru a calcula "eficiența" timpului de viață conform $\tau_{eff} = (I_2\tau_2 + I_3\tau_3)/(I_2 + I_3)$ care rezultă direct din definiția "eficienței" timpului de viață.

Am obținut următoarele rezultate: $\tau_{eff}({}^{5}D_{0}) = 760 \,\mu\text{s}$ pentru proba tratată la 700[°]C și $\tau_{eff}({}^{5}D_{0}) = 930 \,\mu\text{s}$ pentru proba tratată la 800°C. Rezultatele noastre sunt în domeniul milisecundelor și sunt foarte diferite de timpul de viață obținut în [IV. 40] (9.2 ns). În acest moment nu putem explica această diferență.



Fig. 4.82. Curbele de cinetica luminescenței ale nivelului ⁵D₀ pentru nanopulberea LGN:Eu tratată la 700°C (a) și 800°C (b). Risetime-ul se datorează timpului de viață de pe nivelul ⁵D₁ [IV. 44].

Timpul de viață radiativ poate fi obținut din spectrele de luminescență calibrate cunoscând probabilitatea tranziției de dipol magnetic [IV. 47]. Totuși, calcularea probabilității de dipol magnetic cere cunoașterea indicelui de reflexie al probei. În cazul în care mărimea cristalitelor este mai mică decât lungimea de undă a radiației a fost introdusă o medie a indicelui de reflexie (între indicii de reflexie al cristalului și al mediului) [IV.17]. Această medie a indicelui de reflexie depinde de compactarea probei și de tendințele particulelor de a se aglomera; prin urmare este dificil a găsi valoarea sa.

Din risetime-ul cineticii luminescenței nivelului ${}^{5}D_{0}$, poate fi estimat timpul de viață al nivelului ${}^{5}D_{1}$. Pentru ambele probe, valoarea sa se apropie de 50 μ s. Pentru probele LGN:Eu tratate la

temperaturi mai mari, deși o parte din material se transformă în LaGaO₃, timpii de viață nu se schimbă semnificativ: 930 μ s și 67 μ s pentru probele tratate la 900°C și 845 μ s și 64 μ s pentru proba de 1000°C. Caracterul neexponențial al cineticii luminescenței nivelului ⁵D₀ se poate datora influenței impurităților încă prezente pe suprafețele cristalitelor. Pentru materialul de volum LGN:Eu, cinetica nivelului ⁵D₀ este exponențială cu τ =1050 μ s; timpul de viață al eficienței pentru ⁵D₁ este 63 μ s, apropiat de valorile obținute pentru probele sol-gel.

Spectre de reflectanță difuză

Spectrele de reflectanță difuză (în raport cu "albul" BaSO₄) al probelor LGN:Eu sunt date în Fig. 4.83. Liniile de absorbție corespunzătoare tranzițiillor de pe ${}^{7}F_{0}$ și ${}^{7}F_{1}$ (populate la temperatura camerei) sunt vizibile. Liniile de bază ale spectrelor de reflexie difuză sunt înclinate spre lungimi de undă mai scurte, mai înclinate pentru temperaturi de tratament mai mari (colorația în roșu a probelor se intensifică cu temperatura de tratament). Colorarea în roșu a cristalelor din familia langasitului este asociată cu defectele punctuale care implică oxigen [IV. 48- IV. 50].



Fig. 4.83. Spectrele de reflectanță difuză (în raport cu BaSO₄) ale nanopulberilor LGN:Eu tratate la diferite temperaturi.

Spectre FTIR

Datele prezentate în lucrarea [IV. 44] au fost suplimentate cu măsurători FTIR. Spectrele FTIR au fost achiziționate cu ajutorul unui echipament Bruker Tensor 37, din dotarea catedrei de Chimie Anorganică a Universității București. Domeniul spectral urmărit a fost 400-4000 cm⁻¹. Spectrele au fost realizate prin tehnica pastilării cu bromura de potasiu.

În Fig. 4.84 sunt prezentate rezultatele analizelor FTIR pe pulberile calcinate la diferite temperaturi. Pentru pulberea obținută prin sintetizarea precursorului la 700°C, se observă prezența unei benzi largi, de intensitate medie, cu două maxime la 1378 cm⁻¹ și 1449 cm⁻¹, cu un umăr la 1493 cm⁻¹. Acest maxim de absorbție se poate datora unei combinații de moduri de vibrație caracteristic anionilor NO_3^- (proveniți din precursori incomplet degradați prin tratament termic) și anionilor carbonat CO_3^{2-} (rezultați prin transformarea chimică a acidului citric).



Fig. 4.84. Rezultatele analizelor FTIR pe pulberile calcinate la diferite temperaturi; sus: precursorul nano LGN:Eu.

Acest sistem de benzi este vizibil și în spectrele de absorbție în domeniul infraroșu, cu mențiunea că banda de la 1378 cm⁻¹ se atenuează în spectrul compusului calcinat la 800°C, dispărând complet la cel calcinat la 900°C.

Grupările carbonat și azotat dispar complet, după calcinarea precursorului la 1000°C.

Pentru toate cele patru pulberi se observă în regiunea 450-700 cm⁻¹ benzi foarte intense, amprentă indubitabilă a formării rețelei oxidice, așa cum s-a observat și prin analiza difractogramelor de raze X. Aceste benzi sunt atribuite vibrației legăturilor metal-oxigen, dar datorită complexității structurale și a numărului mare de ioni metalici constituenți nu se poate preciza cu exactitate originea fiecăreia.

<u>IV.4. 3. Caracterizarea diverșilor compuși din familia langasitului obținuți prin substituția ionilor</u> Ga^{3+} cu Al^{3+} și In^{3+} (rezultate preliminare)

În continuare, în teză sunt prezentate câteva rezultate preliminare privind efectele asupra proprietăților de luminescență ale substituției ionilor Ga^{3+} prin Al^{3+} și In^{3+} în diverși compuși din familia langasitului.

Caracterizare prin XRD

În Figurile 4. 85 - 4. 87 sunt date difractogramele compușilor din familia langasitului obținuți prin diverse substituții.



Fig. 4.85. Difractogramele pentru nanopulberile (La_{2.97}Eu_{0.03})₃(Ga_{0.90}Al_{0.10})_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄: Eu tratate cinci ore în aer la diverse temperaturi. Liniile de difracție notate cu * aparțin fazei LaGaO₃.



Fig. 4.86. Difractogramele pentru nanopulberile (La_{2.97}Eu_{0.03})₃(Ga_{0.80}Al_{0.20})_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄: Eu (substituție 20%) tratate cinci ore în aer la diverse temperaturi. Liniile de difracție notate cu + aparțin fazei LaGaO₃.



Fig. 4.87. Difractogramele pentru nanopulberile (La_{2.97}Eu_{0.03})₃(Ga_{0.90}In_{0.10})_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄: Eu tratate cinci ore în aer la diverse temperaturi între 700°C și 1100°C. Liniile de difracție notate cu * nu aparțin fazei LGN.

Difractogramele obținute pe pulberi nanometrice de $(La_{2.97}Eu_{0.03})_3(Ga_{0.90}Al_{0.10})_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ arată că faza LaGaO₃ apare la probele tratate termic la 1000°C dar concentrația acestei faze este mult mai mică decât pentru pulberile de LGN:Eu (comparație între Fig. 4.78 și Fig. 4.85).

În cazul $(La_{2.97}Eu_{0.03})_3(Ga_{0.80}Al_{0.20})_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ (Fig. 4.86), pe lângă faza de perovskit (liniile notate cu +) la proba tratată termic la 800°C apar linii care aparțin altor faze, încă neidentificate.

Pentru pulberile de $(La_{2.97}Eu_{0.03})_3(Ga_{0.90}In_{0.10})_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ tratate termic la diverse temperaturi (de la 700°C- 1100°C timp de cinci ore în aer) pentru temperaturi de tratament temic începând cu 1000°C apar liniile unor alte faze notate cu + în Fig. 4.87.

Spectre FTIR

Spectrele FTIR ale compusului $(La_{2.97}Eu_{0.03})_3(Ga_{0.90}Al_{0.10})_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ tratat termic la diferite temperaturi sunt prezentate în Fig. 4.88.

Banda largă centrată în jurul valorii 3400 cm⁻¹ corespunde vibrațiilor legăturii O-H, indicând existența apei absorbite în probe. Între 1000 și 1600 cm⁻¹ sunt benzile caracteristice modurilor de vibrație ale anionilor NO_3^- . Benzile de la 2164 și 2923 cm⁻¹ se datorează vibrațiilor compușilor organici rămași de la acidul citric. Grupările carbonat și azotat dispar complet după calcinarea precursorului la 1000°C. Maximele din regiunea 500-700 cm⁻¹ indică formarea legăturilor metal-oxid.



Fig. 4.88. Rezultatele analizelor FTIR pe pulberile LGA(10%)N:Eu calcinate la diferite temperaturi.

Spectre de fluorescență

În scopul de a găsi modificările produse în spectrele de luminescență în funcție de excitația de pompaj și de substituția parțială sau totală a Ga^{3+} în Fig. 4.89-4.90 sunt date graficele nanocristalelor $(La_{2.97}Eu_{0.03})_3(Ga_{0.90}Al_{0.10})_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$, și $(La_{2.97}Eu_{0.03})_3(Ga_{0.80}Al_{0.20})_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ tratate termic la temperaturi cuprinse între 700°C și 1100°C. Luminescența probelor a fost excitată și la 395 nm și în banda de transfer de sarcină (CTB), la 325 nm.



Fig. 4.89. Comparație între spectrele de luminescență pentru nanopulberile LGN:Eu pompate în banda de transfer de sarcină (325 nm - negru) și f-f (roșu).



Fig. 4.90. Comparație între spectrele de luminescență pentru nanopulberile (La_{2.97}Eu_{0.03})₃(Ga_{0.90}Al_{0.10})_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ pompate în banda de transfer de sarcină (325 nm - negru) și f-f (roșu).

Pentru pompaj în banda de transfer sarcină (la 325 nm) se constată despicarea liniei ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ încă de la proba tratată termic la 700°C, deși aspectul general al spectrului nu se schimbă semnificativ (Fig. 4.89, stânga, sus). Această despicare ar putea fi asociată cu apariția fazei LaGaO₃. Pentru temperaturi de tratament termic mai mari, modificările spectrelor de luminescență sunt mai importante.

În cazul pulberilor în care 10% (at.) din Ga³⁺ a fost substituit cu Al³⁺ (Fig. 4.90), diferențele între spectrele de luminescență pentru pompaj în f-f sau banda de transfer de sarcină sunt mici până la 1000°C. Numai pentru proba tratată la 1100°C diferența este semnificativă.

Coroborând datele de spectroscopie optică cu cele de raze X putem concluziona că:

- (i) modificarea spectrelor de luminescență se poate datora fazelor suplimentare și
- (ii) pompajul la 325 nm ar putea avantaja aceste faze.



Fig. 4.91. Spectrele de luminescență pentru nanopulberile de $(La_{2.97}Eu_{0.03})_3(Ga_{0.80}Al_{0.20})_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ pompate la 395 nm (f-f).



Fig. 4.92. Spectrele de luminescență pentru nanopulberile de $(La_{2.97}Eu_{0.03})_3(Ga_{0.80}Al_{0.20})_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ pompate în banda de transfer de sarcină (325 nm).

Substituirea a 20% (at.) Ga³⁺ cu Al³⁺ duce la apariția fazelor suplimentare la temperaturi mai mici de tratament termic în spectrele de luminescență pentru ambele tipuri de pompaj (Fig. 4.91 și Fig. 4.92) în concordanță cu măsurătorile de difracție de raze X. Există totuși o diferență semnificativă între dependența intensității luminoase integrale de temperatura de tratament termic pentru cele două tipuri de pompaj. Această dependență este dată în medalioanele din Fig 4.91 și 4. 92. Se pare că faza suplimentară (de tip perovskit) este avantajată de pompajul în banda de transfer de sarcină.

Spectre de reflectanță difuză

Spectrele de reflectanță difuză pentru toate nanopulberile LGX sintetizate arată aceeași tendințăcolorarea în roșu, intensitatea colorării crescând cu temperatura de tratament termic (Fig. 4.93). În medalionul figurii dreapta sus a fost estimată absorbția datorită Eu³⁺.



Fig. 4.93. Spectrele de reflectanță difuză pentru probele de tip LGN cu diferite substituții ale Ga³⁺, tratate termic la temperaturi cuprinse între 700°C și 1000°C.

Referințe Capitolul IV

- [IV. 1] <u>A.M. Chinie</u>, A. Stefan, S. Georgescu, O. Toma, E. Borca and M. Bercu, "Structural and spectroscopic characterization of Re³⁺(Er³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺) doped nanocrystalline of YAG produced by a sol-gel method," Journal of Optoelectronics and Adv. Mat. 8, 95 (2006).
- [IV. 2]. J. P. Hurrell, S. P. S. Porto, "Optical Phonons of Yttrium Aluminum Garnet" Phys. Rev. 173, 851 (1968).
- [IV. 3]. X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, Sh. Yang, I. R. Boughton, "Order–Disorder Transitions and Evolution of Silica Structure în Self-Assembled Mesostructured Silica Films Studied through FTIR Spectroscopy "J. Phys. Chem. Sol. 66, 201 (2005).
- [IV. 4]. Guanshi Qin, Jianren Lu, J. F. Bisson, Yan Feng, Ken-ichi Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, "Upconversion luminescence of Er³⁺ în highly transparent YAG ceramics", Solid State Communications 132, 103 (2004).
- [IV. 5]. Masayuki Nishi, Setsuhisa Tanabe, Masashi Inoue, Masaru Takahashi, Koji Fujita, Kazuyuki Hirao, "Optical-telecommunication-band fluorescence properties of Er³⁺-doped YAG nanocrystals synthesized by glycothermal method", Optical Materials 27, 655 (2005).
- [IV. 6]. H. Gross, J. Neukum, J. Heber, D. Mateika, T. Xiao, "Crystal-field analysis of Eu³⁺-doped yttrium aluminum garnet by site-selective polarized spectroscopy" Phys. Rev. B 48, 9264 (1993).
- [IV. 7]. G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz, "Properties of the thirty-two point groups", MIT Press, Cambridge, Massachusetts, (1963).
- [IV. 8]. <u>A.M. Chinie</u>, A. Stefan, S. Georgescu, "Synthesis by a citrate sol-gel method and characterization of Eu³⁺-doped yttrium aluminum garnet nanocrystals," Romanian Rep. Phys. 57, 412 (2005).
- [IV. 9]. S. Georgescu, <u>A. M. Chinie</u>, A. Stefan, O. Toma, "Spectroscopy of Eu:YAG nanopowders", Phys. Stat. Sol. (c) 4, 280 (2007).
- [IV. 10]. F. Auzel, O. L. Malta, "Scalar crystal field strength parameter for rare-earth ions : meaning and usefulness" J. Physique 44, 201 (1983).
- [IV. 11]. O. L. Malta, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, A. Milicic-Tang, M. Taibi, "The crystal field strength parameter and the maximum splitting of the 7F 1 manifold of the Eu 3+ ion în oxides", J. Alloys Comp. 283, 41 (1995).
- [IV. 12]. R. Reisfeld, E E. Zigansky, M. Gaft, "Europium probe for estimation of site symmetry în glass films, glasses and crystals", Mol. Phys. 102, 1319 (2004).
- [IV. 13]. R. S. Meltzer, W. M. Yen, H. Zheng, S. P. Feofilov, M. J. Dejneka, B. M. Tissue, and H. B. Yuan, Dejneka, "evidence for long- range interactions between rare- earth impurity ions în nanocrystals embedded în amorphous matrices with the two- level systems of the matrix", Phys. Rev. B 64, 100201 (2001).

- [IV. 14]. R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, H. B. Yuan, "Dependence of fluorescence lifetimes of Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles on the surrounding medium", Phys. Rev., B 60, R14012 (1999).
- [IV. 15]. D. L. Dexter, in: F. Seitz, D. Turnbull (eds.) Solid State Physics, Academic Press, N. Y. 1958. p. 353.
- [IV. 16]. S. Georgescu, E. Cotoi, A. M. Voiculescu, O. Toma, M. N. Grecu, E. Borca, S. Hodorogea, "Optical and EPR investigations of the thermal treatment effects on YVO₄ nanocrystals", OAM- RC, 3, 1383 (2009).
- [IV. 17]. S. Georgescu, E. Cotoi, A. M. Voiculescu, O. Toma, "Effects of particle size on the luminescence of YVO4:Eu nanocrystals", Rom. Reports în Physics 60, 947 (2008).
- [IV. 18]. C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters, "Polarized spectra and crystalfield parameters of Eu³⁺ în YVO₄", Phys. Rev., 155, 178 (1967).
- [IV.19]. C. K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland, Amsterdam, (1971).
- [IV. 20]. T. C. Huang, M. T. Wang, H. S. Sheu, W. F. Hsieh, "Size-dependent lattice dynamics of barium titanate nanoparticles", J. Phys.: Condens. Matter 19, 476212 (2007).
- [IV. 21]. S. Georgescu, E. Cotoi, A. M. Voiculescu, O. Toma, C. Matei, "Reflectance spectra of YVO₄:Eu³⁺ phosphors synthesized by direct precipitation", Rom. J. Physics 55, xxxx-xxxx (2010). (in press).
- [IV. 22]. Y. Nobe, H. Takashima, and T. Katsumata, "Decoloration of yttrium orthovanadate laser host crystals by annealing", Opt. Lett., 19, 1216 (1994).
- [IV. 23]. N. Y. Garces, K. T. Stevens, G. K. Foundos and L. E. Halliburton, "Electron paramagnetic resonance and optical absorption study of V⁴⁺ centres în YVO₄ crystals", J. Phys. Condens. Matter 16, 7095 (2004).
- [IV. 24]. K. Riwotzki, "Synthese und optische Untersuchung seltenerd-dotierter, lumineszierender Nanokristallite" (in German), PhD Thesis, Hamburg University, 2001.
- [IV. 25]. A. Huignard, V. Buissette, A.-C. Franville, T. Gacoin, J.-P. Boilot, "Emission processes în YVO₄:Eu nanoparticles", J. Phys. Chem. B, 107, 6754–6759 (2003).
- [IV. 26]. J. A. Nelson, E. L. Brant, M. J. Wagner, "Nanocrystalline Y₂O₃:Eu phosphors prepared by alkalide reduction", Chem. Mater., 15, 688–693 (2003).
- [IV. 27]. J.A. Capobianco, P. Kabro, F.S. Ermeneux, R. Moncorgé, M. Bettinelli, E. Cavalli, "Optical spectroscopy, fluorescence dynamics and crystal-field analysis of Er³⁺ în YVO₄" Chemical Physics 214, 329 (1997).
- [IV. 28]. P. Babu, C.K. Jayasankar, "Optical spectroscopy of Eu³⁺ ions în lithium borate and lithium fluoroborate glasses", Physica B 279, 262, (2000).
- [IV. 29]. A. Lupei, V. Lupei, L. Gheorghe, L. Rogobete, E. Osiac, A. Petraru,"The nature of nonequivalent Nd³⁺ centers în CNGG and CLNGG", Opt. Mater. 16, 403, (2001).

- [IV. 30]. S. Georgescu, O. Toma, A. Achim, <u>A. M. Chinie</u>, L. Gheorghe, A. Strefan, "Optical studies of the partially disordered crystals langasite (La₃Ga₅SiO₁₄) and langatate (La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄) doped with Eu³⁺". Proc. Of Spie, 6785, 678509-1, (2007).
- [IV. 31]. S. Georgescu, <u>A. M. Voiculescu</u>, O. Toma, C. Tiseanu, L. Gheorghe, A. Achim, C. Matei, "Eu-doped langasite, langatate and langanite – possible new red phosphors" OAM- RC, 3, 1379, (2009).
- [IV. 32]. S. Georgescu, O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, <u>A. M. Chinie</u>, A. Strefan, "Disorder effects în the fluorescence spectra of Eu³⁺ în langatate (La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄) crystals", Opt. Mat., 30, 212, (2007).
- [IV. 33]. A. A.Kaminski, I. M. Silvestrova, S. E. Sarkisov, G. A. Denisenko, "Investigation of trigonal (La_{1-x}Nd)₃Ga₅SiO₁₄ crystals", phys. stat. sol. (a) 80, 607 (1983).
- [IV. 34]. S. Georgescu, O. Toma, <u>A. M. Chinie</u>, L. Gheorghe, A. Achim, A. S. Strefan, "Spectroscopic characteristics of langasite (La₃Ga₅SiO₁₄) and langatate (La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄) crystals doped with Eu³⁺", Opt. Mat. 30, 1007, (2008).
- [IV. 35]. S. Georgescu, O. Toma, <u>A. M. Chinie</u>, L. Gheorghe, A. Achim, A. S. Stefan, "Excited state dynamics of Eu³⁺ în the partially disordered crystals La₃Ga₅SiO₁₄ and La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄," J. Lumin. 128 (5-6), 741, (2008).
- [IV. 36]. E. Antic- Fidancev, M. Lemaire- Blaise, P. Caro, "The lanthanides nephelauxetic effect revisited", New J. Chem., 11, 467, (1987).
- [IV. 37]. G.S. Ofelt, "Structure of the f⁶ Configuration with application to rare- earth ions", J. Chem. Phys. 38, 2171, (1963).
- [IV. 38]. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, C. Matei, O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, "Reflectance measurements on Europium-doped Langasite, Langanite and Langatate powders," Rom. Reports în Physics 62, 128, (2010).
- [IV. 39]. X. Q. Zhang, D. R. Yuan, S. Guo, "Sol-gel preparation of a new compound with Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄ structure: La₃Al_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄" J. Crystal Growth 308, 80, (2007).
- [IV. 40]. F. P. Yu, D. R. Yuan, X. Zhao, S. Y. Guo, X. L. Duan, L. M. Kong, X. Q. Wang, "Effects of Eu³⁺ doping concentration and sintering temperature on fluorescence properties of La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ nanoparticles", J. Crystal Growth 310, 3256, (2008).
- [IV. 41]. F. P. Yu, D. R. Yuan, X. L. Duan, L. M. Kong, X. Z. Shi, S. Y. Guo, L. H. Wang, X. F. Cheng, X. Q. Wang, "Citrate sol-gel method to prepare nanoparticles of a piezoelectric crystal material: La₃Nb_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄ at low temperature", J. Alloys Comp. 459, L1, (2008).
- [IV. 42]. F. P. Yu, D. R. Yuan, L. M. Kong, X. L. Duan, S. Y. Guo, X. Q. Wang, X. Zhao, "Fluorescence properties of Dy³⁺ doped La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ nanocrystals" Nanotechnology 19, 045705, (2008).

- [IV. 43]. F. P. Yu, D. R. Yuan, S. Y. Guo, X. L. Duan, X. Q. Wang, L. M. Kong, X. Q. Zhang, X. Zhao, "Effects of Er³⁺ doping concentration and calcination on fluorescence properties of La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ nanocrystals", Cryst. Res. Technol. 43 (2008) 522.
- [IV. 44]. S. Georgescu, <u>A. M. Voiculescu</u>, O. Toma, S. Nastase, C. Matei, M. Osiac, "Luminescence of Eu- doped langanite nanopowders synthesized by a citrate sol- gel method", J. Alloys Compd, doi:10.1016/j.jallcom. 2010.07.206
- [IV. 45]. X. Liu, J. Lin, "Dy³⁺- and Eu³⁺-doped LaGaO₃ nanocrystalline phosphors for field emission displays" J. Appl. Phys. 100,134306, (2006).
- [IV. 46]. I. Garcia-Rubio, J. A. Pardo, R. I. Merino, R. Cases, V. M. Orera, "Concentration and temperature dependence of Nd³⁺ luminescence în LaGaO₃" J. Lumin. 86, 147, (2000).
- [IV. 47]. M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, "The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ în luminescent lanthanide complexes", Phys. Chem. Chem. Phys. 4,1542, (2002).
- [IV. 48]. T. Taishi, T. Hayashi, N. Bamba, Y. Ohno, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, Physica B "Oxygen defects în langasite (La₃Ga₅SiO₁₄) single crystal grown by vertical Bridgman (VB) method", 401–402, 437, (2007).
- [IV. 49]. T. Taishi, T. Hayashi, T. Fukami, K. Hoshikawa, I. Yonenaga, J. Crystal Growth, "Singlecrystal growth of langasite (La₃Ga₅SiO₁₄) by the vertical Bridgman (VB) method în air and în an Ar atmosphere", 304, 4, (2007).
- [IV. 50]. G. M. Kuzmicheva, E. N. Domoroschina, V. B. Rybakov, A. B. Dubovsky, E. A. Tyunina, "A family of langasite: growth and structure", J. Crystal Growth 275, e715, (2005).

CONCLUZII

În cadrul tezei se prezintă rezultatele privind sinteza și caracterizarea unor fosfori oxidici de tipul: YAG, Y₂O₃, YVO₄, LGX (La₃Ga₅SiO₁₄- LGS, La₃Ga₅SNb_{0.5}O₁₄- LGN, La₃(Ga_{0.9}Al_{0.1})₃Nb_{0.5}O₁₄, La₃(Ga_{0.8}Al_{0.2})₃Nb_{0.5}O₁₄, La₃(Ga_{0.9}In_{0.1})₃Nb_{0.5}O₁₄ -LGIN) dopați cu Eu³⁺. În afară de acestea, au fost sintetizate nanopulberi de YAG dopate cu Er³⁺ iar pentru conversie superioară nanopulberi de Y₂O₃, YVO₄ dopate cu Er și Yb. Pentru obținerea lor s-au folosit:

- metoda creșterii din topitură (Czochralski) pentru monocristalele de LGS și LGN,

- metoda sintezei în fază solidă pentru YVO4,

 metode umede (tehnici sol-gel şi precipitare directă). S-a folosit cu succes metoda sol-gel nitrat-citrat.

Fosforii obținuți au fost caracterizați din punct de vedere morfologic (XRD, microscopie electronică) și al spectroscopiei optice (luminescență, reflectanță difuză, excitație, cinetica nivelelor metastabile).

Au fost obtinute nanocristale de YAG dopate cu Er³⁺, Eu³⁺ prin tehnica sol-gel. În urma tratamentului termic se obține numai faza de granat, fară nicio altă fază intermediară. Metoda s-a dovedit a fi simplă și ieftină. Existența fazei de granat a fost evidențiată prin difracție de raze X, microscopie electronică de transmisie și spectroscopie optică. Determinarea dimensiunii particulelor s-a făcut prin analiza lărgimii liniilor de raze X și prin microscopie electronică. Prezența ionilor de pământuri rare dopați în nanocristalele de YAG a fost pusă în evidență prin spectroscopie optică (absorbtie, luminescentă). Spectrele optice au confirmat prezenta fazei de granat. A fost masurată cinetica nivelelor metastabile ${}^{5}D_{0}$ și ${}^{5}D_{1}$ ale Eu $^{3+}$ și ${}^{4}S_{3/2}$ a Er $^{3+}$ în pulbere nanometrică de YAG. Cinetica nivelului ⁵D₀ (Eu³⁺) este predominant radiativă pe când cinetica nivelelor ⁵D₁ (Eu³⁺) și ⁴S_{3/2} (Er³⁺) este predominant multifononică. Măsuratorile arată că cinetica nivelului ⁵D₀ (Eu³⁺) este afectată de faptul că dimensiunea particulelor de YAG este mai mică decât lungimea de undă a luminii. Cinetica nivelului ⁵D₀ este afectată de variația indicelui de refracție mediu al probei datorită modificării granulației probei în urma tratamentului termic. În cazul nivelelor ${}^{5}D_{1}$ (Eu³⁺) și ${}^{4}S_{3/2}$ (Er³⁺) cinetica lumiescenței fiind preponderent multifononică nu este afectată de dimensiunile reduse ale cristalitelor. În plus, timpul de viată în pulberea nanocristalină este mai scurt decât în monocristalul de aceeasi concentratie, probabil datorită impurităților adsorbite pe suprafață.

A fost obținut prin precipitare vanadatul de yttriu (YVO_4) dopat cu ioni de pământuri rare $(Eu^{3+} \text{ şi } Er^{3+}:Yb^{3+})$. Pulberile obținute au fost caracterizate prin difracție de raze X, microscopie

electronică, spectroscopie FTIR și spectroscopie optică. Prin difracție de raze X s-a observat că prin precipitare se obține o pulbere de vanadat de yttriu nanocristalină care prezintă linii de difracție largi. Cu tratamentul termic cristalinitatea se îmbunătățește (linii de difracție mai înguste). Spectrometria FTIR certifică obținerea fazei cristaline prin tratarea termică a pulberilor de YVO₄. Măsurătorile de spectroscopie optică confirmă rezultatele obținute prin difracție de raze X.

Spectrele de reflectanță difuză cu excitare în lumina albă au pus în evidență simultan benzile de absorbție f-f și tranziția de luminescență ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$. S-a putut astfel observa corelarea între intensitatea benzilor de absorbție ale Eu $^{3+}$ și intensitatea luminescenței. Cea mai intensă luminescență s-a obținut pentru proba tratată la 800°C.

A fost obținută luminescența în vizibil (verde, roșu) pentru nanopulberi oxidice de YVO_4 și Y_2O_3 dopate cu Yb și Er pompate în infraroșu (980 nm sau 940 nm) prin procese de conversie superioară. Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru YVO_4 :Yb:Er.

Au fost investigate și comparate proprietățile de luminescență ale Eu in cristalele LGS și LGT. Principalele concluzii sunt:

Cinetica luminescenței nivelului ${}^{5}D_{0}$ este aproape de exponențială în ambele cristale. Nivelul ${}^{5}D_{1}$ fiind implicat in procesele de relaxare încrucișată, cinetica lui este neexponențială.

Am găsit ca factorul de asimetrie $R_2(LGT) > R_2(LGS)$, în concordanță cu deplasarea spre roșu a liniei ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, deplasarea crescând de la LGS la LGT, indicând o creștere a covalenței.

Tăria câmpului cristalin este mai mare în LGS decât în LGT (conform cu despicarea maximă a nivelului ${}^{7}F_{1}$) lucru care poate fi explicat prin distanțe La-O mai mici în LGS. În spectrul de luminescență al Eu $^{3+}$ în LGT la temperatură joasă am pus în evidență trei centrii neechivalenți; prezența lor poate fi explicată folosind un calcul simplificat al perturbațiilor produse de câmpul electric al diferitelor configurații la Ta $^{5+}$ și Ga $^{3+}$ la poziția Eu $^{3+}$.

Spectrele de reflectanță difuză au pus în evidență liniile de absorbție și de emisie (${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$) pentru pulberile LGS, LGN și LGT dopate cu Eu³⁺. Analizele spectrelor de reflectanță difuză relative (raportate la spectrul de reflexie al etalonului de alb MgO sau BaSO₄) au arătat aceeași deplasare spre roșu a liniilor de absorbție (${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{0}$) pentru Eu³⁺ în LGN și LGT comparativ cu LGS. În plus, spectrele de reflectanță difuză relativă permit o comparație calitativă a eficienței emisiei care favorizează LGN și LGT.

S-au obținut prin sinteza sol-gel nanopulberi LGN:Eu (care ar putea fi un fosfor eficient). Obținerea și caracterizarea nanocristalelor din familia langanitului prin metode sol-gel constituie o temă nouă atât pe plan național cât și pe plan internațional.

Probele au fost tratate termic în aer la temperaturi între 700°C și 1000°C. Pentru temperaturi de tratament până la 800°C, se observă doar faza de langanit. Pentru temperaturi de tratament mai mari (1000°C) o parte din langanit se transformă în LaGaO₃. Modificările sunt vizibile atât în difractogramele de raze X cât și în spectrele de luminescență. În afară de luminescența de pe ${}^{5}D_{0}$, este observată și luminescența de pe nivelele superioare (${}^{5}D_{1}$, ${}^{5}D_{2}$, ${}^{5}D_{3}$). Raportul de asimetrie descrește de la 5.13 pentru proba tratată la 700°C la 5.06 (800°C) arătând îmbunătățirea simetriei locale cu creșterea mărimii particulelor.

Pentru pompaj în nivelul ${}^{5}L_{6}$ (~395 nm), eficiența cea mai mare a emisiei pulberilor LGN:Eu a fost obținută pentru proba tratată la 700°C. Eficiența obținută reprezintă ~60% din eficiența materialului de volum.

Ca rezultat al tratamentului termic în aer, pulberile LGN:Eu capată o tentă de roșu, culoarea intensificându-se cu creșterea temperaturii de tratament termic. Colorarea este legată de apariția defectelor punctuale care implică oxigenul (vacanțe, oxigeni interstițiali). Colorarea în roșu a pulberilor împiedică pătruderea radiației de pompaj (în domeniul UV apropiat) și conduce la scăderea eficienței luminescenței. Pentru temperaturi de tratament între 700°C și 1000°C timpul de viață al nivelului ⁵D₀ rămâne în domeniul milisecundelor în timp ce timpul de viață al nivelului ⁵D₁ variază de la 50 la 67 μ s.

Cu scopul obținerii unei noi clase de fosfori oxidici cu structura de langasit am început studiul efectelor substituirii ionilor Ga^{3+} prin Al^{3+} și In^{3+} asupra proprietăților de luminescență. Am ales Al^{3+} (cu raza ionică mai mică decât Ga^{3+}) și In^{3+} (cu raza ionică mai mare decât Ga^{3+}) vecini cu Ga^{3+} în tabelul periodic. Sinteza compușilor s-a făcut tot prin metoda sol-gel. Sinteza prin metoda sol-gel a pulberilor de fosfori cu structura langasitului si posibilitatea substituirii galiului (scump) prin aluminiu (ieftin) s-a dovedit a fi rentabilă din punct de vedere economic. S-au obținut o serie de rezultate preliminare care indică urmatoarele: concentrația optimă de aluminiu este ~ 10 at.% în raport cu galiu iar substituția galiului cu indiu nu pare benefică, cu creșterea temperaturii de tratament termic o parte din faza LGN se transformă în alte faze, principala fază fiind cea de LaGaO₃, efectul cel mai redus observându-se pentru substituția Ga^{3+} cu 10% at. Al^{3+} .

Objective pentru viitor

Vom studia efectul tratamentelor termice in atmosferă controlată (in lipsa oxigenului) în scopul evitării defectelor punctuale care duc la colorarea în roșu a nanopulberilor din familia langasitului dopate cu Eu³⁺. Se speră obținerea unor fosfori cu eficiență ridicată.

Determinarea compoziției optime a fosforilor din familia langasitului (substituții, concentrația maximă a Eu³⁺).

Explicarea diferențelor între spectrele de luminescență ale Eu obținute pentru pompaj f-f și pompaj în banda de transfer de sarcină.

Vom examina posibilitatea obținerii emisiei în vizibil cu pompaj în IR prin conversie superioară în fosforii din familia langasitului dopați cu Er și Yb.

Studiul luminescenței nanofosforilor (YVO₄, Y_2O_3) îmbrăcați cu straturi pasivante biocompatibile pentru aplicații în biologie și medicină. Pasivarea se va face cu un polimer sau SiO₂ și apoi, pentru a fi biocompatibile, particulele vor fi acoperite cu un strat proteic (streptavidină) la Facultatea de Chimie a Universității București.

Vom participa (împreună cu Facultatea de Chimie și Facultatea de Biologie) la studiul posibilității utilizării nanoparticulelor sintetizate în laborator pentru marcarea țesuturilor biologice.

Lista de lucrări a autorului

Lucrări în reviste cotate ISI

[11]. S. Georgescu, <u>A.M.Voiculescu</u>, O.Toma, S.Nastase, C.Matei, M.Osiac, "Luminescence of Eu-doped langanite nanopowders synthesized by a citrate sol–gel method", Journal of Alloys and Compounds xxx (2010) xxx–xxx.

[10]. S. Georgescu, E. Cotoi, <u>A. M. Voiculescu</u>, O. Toma, C. Matei, "Reflectance spectra of YVO₄:Eu³⁺ phosphors synthesized by direct precipitation," Romanian J. Physics 55 (7-8), xxxx-xxxx (2010). (in press).

[9]. <u>A. M. Voiculescu</u>, E. Cotoi, O. Toma, S. Georgescu, S. Constantinescu, I. Bibicu, "Optical and Mössbauer spectroscopy studies on YVO₄:Eu nanophosphor," Rom. Reports in Physics 62 (1), 121-127 (2010).

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

[7]. S. Georgescu, E. Cotoi, <u>A. M. Voiculescu</u>, O. Toma, M. N. Grecu, E. Borca, S. Hodorogea, "Optical and EPR investigations of the thermal treatment effects on YVO₄ nanocrystals", Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications, 3 (12), 1383-1387 (2009).

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

[5]. S. Georgescu, O. Toma<u>, A. M. Chinie</u>, L. Gheorghe, A. Achim, A. S. Stefan, "Excited state dynamics of Eu^{3+} in the partially disordered crystals $La_3Ga_5SiO_{14}$ and $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$," J. Lumin. 128 (5-6), 741-743 (2008).

[4]. S. Georgescu, O. Toma, <u>A.M. Chinie</u>, L. Gheorghe, A. Achim, A.S. Stefan, "Spectroscopic characteristics of langasite ($La_3Ga_5SiO_{14}$) and langatate ($La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$) crystals doped with Eu^{3+} ," Opt. Mat. 30 (6), 1007-1012 (2008).

[3]. S. Georgescu, O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, <u>A. M. Chinie</u>, A. Stefan, "Disorder effects in the fluorescence spectra of Eu^{3+} in langatate (La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄) crystals," Opt. Mat. 30, 212-215 (2007).

[2]. <u>A.M. Chinie</u>, A. Stefan, S. Georgescu, O. Toma, E. Borca and M. Bercu, "Structural and spectroscopic characterization of $\text{Re}^{3+}(\text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ doped nanocrystalline of YAG produced by a sol-gel method," Journal of Optoelectronics and Adv. Mat. 8, (1) 95-98 (2006).

[1]. S. Georgescu, <u>A. M. Chinie</u>, A. Stefan, O. Toma, "Effects of thermal treatment on the luminescence of YAG:Eu nanocrystals synthesized by a nitrate-citrate sol-gel method," Journal of Optoelectronics and Adv. Mat. 7(6), 2985- 2990 (2005).

Lucrări în reviste indexate ISI

[5]. S. Georgescu, E. Cotoi, <u>A. M. Voiculescu</u>, O. Toma, "Effects of particle size on the luminescence of YVO₄:Eu nanocrystals," Rom. Reports in Physics 60 (4), 947-955 (2008).

[4]. S. Georgescu, <u>A. M. Chinie</u>, A. Stefan, O. Toma, "Spectroscopy of Eu:YAG nanopowders," Phys. Stat. Sol. (c) 4 (3), 280-283 (2007).

[3]. S. Constantinescu, S. Georgescu, I. Bibicu, <u>A. M. Chinie</u>, A. S. Stefan, O. Toma, "Mössbauer and optical investigation of EU:YAG nanocrystals synthesized by a sol-gel method," Romanian J. of Physics 52 (3-4), 295-307 (2007).

[2]. <u>A.M. Chinie</u>, S. Georgescu, A. Mateescu, A. Stefan, "Thin films of YAG:Er," Romanian J. of Physics 51 (7-8), 827–831 (2006).

<u>A.M. Chinie</u>, A. Stefan, S. Georgescu, "Synthesis by a citrate sol-gel method and characterization of Eu³⁺-doped yttrium aluminum garnet nanocrystals," Romanian Rep. Phys. 57 (3), 412-417 (2005).
Lucrări prezentate la Conferințe Internaționale

[11]. <u>A. M. Voiculescu</u>, S. Georgescu, E. Cotoi, O. Toma, C. E. Matei, O. Sandu, "The upconversion luminescence of Y_2O_3 :Er:Yb and YVO₄:Er:Yb nanophosphors", "Micro- to Nano-Photonics II - ROMOPTO 2009", 31 aug.- 3 sept. 2009, Sibiu, Romania.

[10]. S. Georgescu, <u>A. M. Voiculescu</u>, E. Cotoi, O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, C. Matei, "Optical and morphologic properties of YVO₄:Eu phosphor", "Micro- to Nano-Photonics II -ROMOPTO 2009", 31 aug.- 3 sept. 2009, Sibiu, Romania.

[9]. S. Georgescu, <u>A. M. Voiculescu</u>, O. Toma, E. Cotoi, "Effects of particle size on the luminescence of Eu:YVO₄ nanocrystals," Sixt International Conference on Inorganic Materials, 28-30 September 2008, Dresden, Germany.

[8]. S. Georgescu, E. Cotoi, <u>A. M. Voiculescu</u>, O. Toma, M. N. Grecu, E. Borca, S. Hodorogea. "Optical spectroscopy and EPR investigation of the thermal treatment effects on YVO₄ nanocrystals," The 2nd INDLAS International Conference Modern Laser Applications, May 20-23, 2008, Bran, Romania.

[7]. E. Cotoi, <u>A. M. Voiculescu</u>, S. Georgescu, O. Toma, T. Rosu, L. Bran, E. Borca, S. Hodorogea, "Synthesis and spectroscopic characterization of upconversion nanophosphor $NaYF_4$ doped with erbium and codoped with ytterbium," The 2nd INDLAS International Conference Modern Laser Applications, May 20-23, 2008, Bran, Romania.

[6]. <u>A. M. Voiculescu</u>, E. Cotoi, O. Toma, S. Georgescu, S. Constantinescu, I. Bibicu, "Optical and Mössbauer spectroscopy studies on YVO₄:Eu nanophosphor," The 2nd INDLAS International Conference Modern Laser Applications, May 20-23, 2008, Bran, Romania.

[5]. O. Toma, S. Georgescu, <u>A. M. Voiculescu</u>, E. Cotoi, "Dynamics of the upconversion laser emission at 850 nm in Er:YLiF₄," The 2nd INDLAS International Conference Modern Laser Applications, May 20-23, 2008, Bran, Romania. [4]. S. Georgescu, <u>A. M. Voiculescu</u>, E. Cotoi, O. Toma, C. Stoicescu, "Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline Eu^{3+} and Er^{3+} doped yttrium orthovanadate," 8th International Balkan Workshop on Applied Physics, 5-7 July 2007, Constanta, Romania.

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

[2]. S. Georgescu, O. Toma, <u>A.M. Chinie</u>, L. Gheorghe, A. Achim, A. S. Stefan, "Excited state dinamics of Eu^{3+} in the partially disordered crystals $La_3Ga_5SiO_{14}$ and $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$," International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, DPC'07, 17-22 June 2007, Segovia, Spain.

[1]. S. Georgescu, <u>A.M. Chinie</u>, A. Stefan, O. Toma, "Spectroscopy of Eu:YAG nanopowders,"
10th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials EURODIM, 2006, July 10-14,
Milano, Italy.